

00579
9
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIOS DEL EFECTO DE LA ESTRUCTURA DE
SBR's ANIONICOS EN LA MODIFICACION DE LAS
PROPIEDADES DE POLIESTIRENOS; Y DE LA
INJERCIÓN DE ANHIDRIDO MALEICO EN SBR's
ANIONICOS VIA EXTRUSION REACTIVA"

T E S I S

Que para obtener el Grado de
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(PROCESOS - POLIMEROS)

p r e s e n t a

JOSE MANUEL ROJAS GARCIA



Asesor: Dr. Rafael Herrera Nájera

México, D.F. 1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2002



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN

ING. LEPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
Director General de la Administración Escolar
Presente.

AT'N: Lic. Antonio Díaz García
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.

Me es grato informarle que el alumno **IQ JOSÉ MANUEL ROJAS GARCÍA** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química (Procesos) ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. M. Javier Cruz Gómez
Primer Vocal	Dr. Octavio Manero Brito
Secretario:	Dr. Víctor M. Castaño Meneses (IF)
Primer Suplente:	Dr. Leonardo Ríos Guerrero
Segundo Suplente:	M. en C. Marco A. Uresti Maldonado

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 3 de noviembre de 1997.

El Director

Dr. Enrique R. Bazúa Rueda

C c.p. integrantes del Jurado
C.c.p. Coordinador de Área
C.c.p. Departamento de Control Escolar
C c.p. Interesado
*ggm.

DEDICATORIAS

A mis padres Desiderio Rojas y Martha García por haberme dado lo mejor de ellos

A mi tía mama: Bertha García.

A mis hermanos. J. Antonio y Silvia

A mi sobrinita: Zarina Lizbeth

A Míriam por ser mi saya norteña

A mis amigos de siempre. Carmen Galán y Juan Carlos Cárdenas

AGRADECIMIENTOS

Un agradecimiento muy especial al Doctor Rafael Herrera Nájera por la dirección y gran apoyo para el desarrollo de esta tesis

Agradezco la confianza depositada en mí, al Doctor Enrico Martínez de INSA, Industrias Negromex S A y al Doctor Leonardo Ríos Guerrero del CID, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico S.A , para llevar a cabo este trabajo.

Agradezco al Doctor Victor M. Castaño del Instituto de física su aportación en la mejora de este trabajo, así también a los técnicos en microscopía TEM. Fisico Roberto Hernández y técnico Pedro Mexia.

Mi mayor gratitud a todos mis amigos esperando no omitir a alguien: los RHN's. José Luis Ocampo, Manuel Gutierrez, Eduardo De Moraes, Mayra del Angel, Vladimir Escobar, Rodrigo Calderón, Emma Ibarra, Lorena Guzmán, Teresa Jaens, Germán Cota, Manuel García Leiner y Margarita Herrera,; a mis amigos del CID: Araceli Luna S , Sergio del Valle, Mario A Delgadillo, Leopoldo Vilchis y Norma Hernández, a mis amigos de CU: Mariano Pérez, Ricardo Pérez y Enrique Chávez; y a mis amigas del 38-104: Miriam Carrasco, Luz Maria López y Ruth M. Ruiz.

ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
1. Producción de HIPS utilizando la extrusión simple.	4
2. Modificación química de SBR's aniónicos con anhídrido maléico vía la extrusión reactiva	5
CAPÍTULO I: ANTECEDENTES	7
I 1 Producción de HIPS utilizando la extrusión simple.	8
I 2 Extrusión reactiva.	10
I 3 Miscibilidad de mezclas poliméricas.	12
I 3.1 Métodos para mejorar la miscibilidad en mezclas.	12
I 4 Obtención de Poliestireno de alto impacto, HIPS.	14
I.4.1 Variables que afectan las propiedades de HIPS.	14
I 4.2 Modelo de impacto de Grocela y Nauman	16
I 4.2.1 Iniciación, propagación y terminación de las crazes.	16
I 4.2.2 Modelo de impacto	17
I 5 Obtención de SBR's vía solución aniónica	19
I 5.1 Polimerización aniónica	19
I.5.2 Mecanismo de reacción en polimerización aniónica.	20
I.5.3 Copolímeros en bloque	21
I.5.4 Polímeros en forma de estrella.	22
I 6 Polímeros funcionalizados.	23
I 6.1 Funcionalización de hules tipo SBR's con anhídrido maléico	24
I 7 Mecanismos de ruptura en materiales reforzados.	24
I 8 Caracterización de los materiales.	25
I.8.1 Caracterización de los HIPS's	25
I 8.1.1 Resistencia mecánica a la tensión.	25
I.8.1.2 Resistencia mecánica a la flexión.	25
I.8.1.3 Resistencia al impacto Izod ranurado	25
I 8.1.4 Determinación de la temperatura de deflexión.	26
I.8.1.5 Determinación del índice de flujo en fundido.	26
I 8.1.6 Determinación de brillo.	26
I.8.1.7 Microscopía electrónica de transmisión.	26
I 8.2 Caracterización de los SBR's modificados.	27
I.8.2.1 Determinación del contenido de anhídrido maléico.	27
CAPÍTULO II: PRODUCCIÓN DE HIPS VÍA LA EXTRUSIÓN SIMPLE DE UN POLIESTIRENO CRISTAL Y DIFERENTES COPOLÍMEROS DE ESTIRENO Y BUTADIENO (SBR's) ANIÓNICOS	28
II 1 Objetivo general	29
II 2 Desarrollo experimental.	29

II 2 1	Descripción de los equipos empleados.	29
II 2 2	Materiales empleados.	31
II 2 3	Estrategia experimental.	32
II 2 4	Procedimiento de mezclado	32
II 3	Presentación de resultados.	32
II 3 1	Resistencia al impacto Izod ranurado	33
II 3 2	Determinación de brillo	35
II 3 3	Determinación de amarillamiento.	36
II 3 4	Determinación del índice de flujo en fundido, MFI.	37
II 3 5	Microscopía electrónica de transmisión, TEM	38
II 3 6	Resistencia a la tensión	40
II 3 7	Resistencia a la flexión.	44
II 3 8	Determinación de la temperatura de deflexión, HDT	47
II 4	Análisis de resultados.	49
II 4 1	Efecto de la morfología de las fases.	49
II 4 2	Efecto del peso molecular M_w	53
II 4 2.1	Efecto del M_w en la resistencia al impacto Izod ranurado.	54
II 4 2.2	Efecto del M_w en la resistencia a la tensión.	54
II 4 2.3	Efecto del M_w en el índice de flujo en fundido.	55
II 4 2.4	Efecto del M_w en el brillo	56
II 4 2.5	Efecto del M_w en el amarillamiento	57
II 4 3	Efecto de la macroestructura	58
II 4 3.1	Efecto de la macroestructura en la resist al impacto	58
II 4 3.2	Efecto de la macroestructura en la resist a la tensión.	59
II 4 3.3	Efecto de la macroestructura en el MFI.	60
II 4 3.4	Efecto de la macroestructura en el brillo.	61
II 4 3.5	Efecto de la macroestructura en el amarillamiento.	62
II 5	Conclusiones.	63

CAPÍTULO III: PRODUCCIÓN DE HIPS VÍA LA EXTRUSIÓN SIMPLE DE UN POLIESTIRENO MEDIO IMPACTO Y DIFERENTES COPOLÍMEROS DE ESTIRENO Y BUTADIENO (SBR's) ANIÓNICOS

III.1	Objetivo general.	65
III.2	Desarrollo experimental	66
III 2.1	Descripción de los equipos empleados.	66
III 2.2	Materiales empleados.	66
III 2.3	Estrategia experimental.	67
III 2.4	Procedimiento de mezclado.	67
III 3	Presentación de resultados	67
III 3.1	Resistencia al impacto Izod ranurado	68
III 3 2	Determinación de brillo	69
III 3.3	Determinación de amarillamiento.	71
III 3.4	Determinación del índice de flujo en fundido, MFI.	73
III 3.5	Microscopía electrónica de transmisión, TEM.	74
III.3.6	Resistencia a la tensión.	74

III 3.7 Resistencia a la flexión.	79
III 3.8 Determinación de la temperatura de deflexión, HDT	81
III.4 Análisis de resultados	82
III 4.1 Efecto de la morfología de las fases.	83
III 4.2 Efecto del peso molecular M_w .	88
III 4.2.1 Efecto del M_w en la resistencia al impacto Izod ranurado.	88
III 4.2.2 Efecto del M_w en la resistencia a la tensión.	90
III 4.2.3 Efecto del M_w en el índice de flujo en fundido.	91
III 4.2.4 Efecto del M_w en el brillo.	92
III 4.2.5 Efecto del M_w en el amarillamiento.	93
III 4.3 Efecto de la macroestructura	94
III.4.3.1 Efecto de la macroestructura en la resist. al impacto.	94
III 4.3.2 Efecto de la macroestructura en la resist. a la tensión.	95
III.4.3.3 Efecto de la macroestructura en el MFI.	96
III.4.3.4 Efecto de la macroestructura en el brillo	97
III.4.3.5 Efecto de la macroestructura en el amarillamiento.	98
III 4.4 Efecto del contenido de estireno y su arreglo dentro del SBR.	98
III 4.4.1 Efecto del cont. de estireno en la resist. al impacto.	99
III.4.4.2 Efecto del cont. de estireno en la resist. a la tensión	100
III 4.4.3 Efecto del cont. de estireno en el MFI.	100
III.4.4.4 Efecto del cont. de estireno en el brillo.	101
III.4.4.5 Efecto del cont. de estireno en el amarillamiento.	102
III 5 Conclusiones	102

CAPÍTULO IV: PRODUCCIÓN DE HIPS VÍA LA EXTRUSIÓN SIMPLE DE UN POLIESTIRENO ALTO IMPACTO Y DIFERENTES COPOLÍMEROS DE ESTIRENO Y BUTADIENO (SBR's) ANIÓNICOS

	104
IV 1 Objetivo general.	105
IV 2 Desarrollo experimental.	105
IV 2.1 Descripción de los equipos empleados.	105
IV 2.2 Materiales empleados	105
IV 2.3 Estrategia experimental.	106
IV 2.4 Procedimiento de mezclado.	107
IV 3 Presentación de resultados.	107
IV.3.1 Resistencia al impacto Izod ranurado	107
IV 3.2 Determinación de brillo.	108
IV.3.3 Determinación de amarillamiento	110
IV 3.4 Determinación del índice de flujo en fundido, MFI.	111
IV.3.5 Microscopía electrónica de transmisión, TEM.	113
IV.3.6 Resistencia a la tensión.	113
IV.3.7 Resistencia a la flexión	117
IV 3.8 Determinación de la temperatura de deflexión, HDT.	119
IV.4 Análisis de resultados	121
IV 4.1 Efecto de la morfología de las fases	121
IV.4.2 Efecto de la concentración y peso molecular del SBR.	127

IV 4 3 Efecto del peso molecular M_w .	130
IV.4.3.1 Efecto del M_w en la resistencia al impacto Izod ranurado	130
IV.4.3.2 Efecto del M_w en la resistencia a la tensión	132
IV.4.3.3 Efecto del M_w en el índice de flujo en fundido	132
IV.4.3.4 Efecto del M_w en el brillo	134
IV.4.3.5 Efecto del M_w en el amarillamiento	135
IV 4 4 Efecto de la macroestructura.	135
IV.4.4.1 Efecto de la macroestructura en la resist al impacto.	136
IV.4.4.2 Efecto de la macroestructura en la resist. a la tensión.	137
IV.4.4.3 Efecto de la macroestructura en el MFI.	138
IV.4.4.4 Efecto de la macroestructura en el brillo.	139
IV 4 4 5 Efecto de la macroestructura en el amarillamiento	140
IV.4 5 Efecto del contenido de estireno y su arreglo dentro del SBR	140
IV 4 5.1 Efecto del cont de estireno en la resist. al impacto	141
IV.4.5.2 Efecto del cont. de estireno en la resist. a la tensión	142
IV.4.5.3 Efecto del cont de estireno en el MFI	142
IV 4 5.4 Efecto del cont. de estireno en el brillo	143
IV 4 5.5 Efecto del cont. de estireno en el amarillamiento.	144
IV 5 Conclusiones	145

CAPÍTULO V: MODIFICACIÓN QUÍMICA DE SBR's ANIÓNICOS CON ANHÍDRIDO MALÉICO VÍA EXTRUSIÓN REACTIVA

V 1 Objetivo general.	149
V.2 Desarrollo experimental	149
V 2 1 Descripción de los equipos empleados.	149
V.2.2 Materiales empleados.	150
V.2.3 Estrategia experimental	151
V.2.3.1 Procedimiento general del procesamiento reactivo de SBR's	153
V.2.4 Caracterización de los SBR's modificados.	154
V.2.4.1 Determinación del contenido de gel.	154
V 2 4.2 Determinación del contenido de anhídrido maléico.	154
V.3 Presentación y análisis de resultados.	155
V 3.1 Resultados para los casos usando la cámara de mezclado.	156
V 3 2 Resultados para los casos empleando la extrusora monohusillo.	163
V.3.3 Efecto de los antioxidantes	165
V.3.4 Resultados para los casos empleando la extrusora contra-rotacional.	166
V.3.4.1 Efecto de la concentración inicial del anhídrido maléico.	166
V.3.4.2 Efecto de la temperatura de reacción.	167
V.3.5 Efecto de la geometría de la extrusora	168
V.4 Conclusiones.	169
BIBLIOGRAFÍA.	170

RESUMEN

En esta tesis se reporta el estudio realizado en la producción y caracterización de 1) poliestireno modificados con SBR's, obtenidos vía un proceso de mezclado simple, y 2) copolímeros de estireno y butadieno funcionalizados con anhídrido maléico, obtenidos vía un proceso de extrusión reactiva. Por tratarse de procesos de producción de materiales poliméricos sustancialmente diferentes, en este documento se presentan cada uno por separado. En la primera parte del trabajo se probaron copolímeros de estireno-butadieno, SBR's, de diferentes estructuras como modificadores de impacto en mezclas con diferentes poliestirenos PS's, en particular se empleó un PS cristal (bajo impacto), un PS con 3% de hule injertado (medio impacto) y un PS con 8% de hule injertado (alto impacto), para tal efecto se realizaron experimentos variando el porcentaje de hule. Las concentraciones de hule investigadas fueron al 8 y 13% en peso de SBR en el caso con PS cristal; 3, 5 y 10% en peso de hule para el caso con PS medio impacto, y 5, 10 y 13% en peso de hule para el caso con PS alto impacto. El mezclado se efectuó en una extrusora doble husillo cónica contra-rotacional marca Haake modelo TW-100. Las mezclas obtenidas fueron moldeadas en una inyectora Negri-Bossi NB-90 y se caracterizaron por medio de pruebas mecánicas tales como: resistencia a la tensión, a la flexión y al impacto Izod ranurado, así también se determinó el índice de flujo en fundido, MFI; se realizaron pruebas de apariencia tales como brillo y amarillamiento; y se empleó la microscopía electrónica de transmisión, TEM, para obtener la morfología de las fases de tales materiales. Los resultados obtenidos concuerdan con lo que se ha publicado al respecto, mostrando que la adición de un SBR aniónico produjo materiales compuestos de dos fases, una plástica y otra elastomérica dispersa en la primera. Dentro de la segunda fase se encontraron partículas tipo "salami" y partículas obtenidas del mezclado por extrusión de hasta 1 μm ; con respecto al incremento del peso molecular de los SBR's generalmente mejoró la capacidad del poliestireno de absorber la energía de impacto; así mismo, se observó que en PS's previamente injertados con un elastómero (PS's medio y alto impacto), los SBR's lineales fueron más eficientes en la absorción de la energía de impacto que los SBR's estrella de cuatro ramas, y el aumento en el contenido de poliestireno provocó que el impacto Izod disminuyera. Para cumplir el objetivo de la segunda parte, se realizaron una serie de pruebas de funcionalización de los SBR's usando anhídrido maléico, AM, como agente funcionalizante vía extrusión reactiva variando la concentración de AM, la temperatura y el tiempo de residencia de la extrusora. Los SBR's empleados fueron: un SBR estrella de cuatro ramas y un SBR lineal con peso molecular promedio M_w de 200 000 g/gmol. El anhídrido maléico injertado se determinó utilizando un análisis químico. Los resultados indican que se logró en algunos casos arriba del 90% de injercción de grupos maléicos dentro de la parte butadiénica del SBR, y que tal porcentaje de funcionalización fue dependiente de las condiciones del procesamiento reactivo empleando la extrusión

SUMMARY

This thesis reports the study made in production and characterization of about: 1) SBR - modified polystyrenes made by extrusion; and 2) maleic anhydride - grafted copolymers of styrene and butadiene, SBR's, made by reactive extrusion. Because of these processes of polymer's production are quite different, in this study, they are presented one by one. Firstly, some block styrene-butadiene copolymers, SBR's, with different structures were used as impact modifiers in blends with different polystyrenes, PS's. In particular, was employed a low impact polystyrene, PS 1, a medium impact polystyrene, PS 2, with 3% of grafted rubber and a high impact polystyrene, PS 3, with 8% of grafted rubber. Several experiments have been made changing the percent of rubber. The researched rubber concentrations were 8 % and 13% by weight of rubber for PS 1's experiments, 3%, 5% y 10% by weight for PS 2's experiments; and 5%, 10% and 13% by weight for PS 3's experiments. Blends were made by using a conical twin screw contra rotational extruder Haake model TW-100. They were then injected by using an injection machine model NB-90, and they were characterized by using tests of tension, flexural and notched-Izod impact strengths; their melt flow index, MFI, was measured. Brightness and yellowness for each HIPS were measured too; and transmission electronic microscopy, TEM, was used to determine their morphology. The results were agree with other articles related to this case, showing that SBR's addition yielded biphasic composites, one phase is plastic and the other elastomeric, which is dispersed into the first one. In the second phase were found particles "salami" and small particles of about $1 \mu\text{m}$ resulting of extrusion. An increase of SBR's molecular weight, M_w , the notched Izod impact resistance is improved; in addition, for rubber grafted polystyrenes (Polystyrenes 2 and 3), linear SBR's gave better impact modifications than four-branched star SBR's; and an increase of the styrene content on anionic SBR's, notched Izod impact resistance was decreased. For the last part, some experiments were made using maleic anhydride, MA, as functionalizant agent of block styrene-butadiene copolymers, SBR's, via reactive extrusion. In this study maleic anhydride concentration, reaction temperature and extruder's residence time were moved. It was employed a four-branched star SBR and a linear SBR with molecular weight of 200 000 g/gmol. The resulting modified SBR's were analyzed by a chemical valorization to get the percent of functionalization or grafted. The results show that were yielded SBR's with about 90% of grafted maleic groups into the butadiene structure of the rubber; and that graft percentage was function of the reactive processing conditions via reactive extrusion.

INTRODUCCIÓN

La obtención de materiales poliméricos con mejores propiedades puede ser vista de dos maneras diferentes: por medio de mezclas entre dos polímeros o más, o por modificación reactiva de polímeros. En los últimos 30 años el nuevo enfoque no es producir nuevos polímeros sino emplear los ya existentes, por lo que la investigación y uso de una gran variedad de mezclas entre materiales poliméricos ha ido en aumento, así también la modificación reactiva como una opción de procesamiento de dichos materiales, tales son los casos de polietileno (PE) y polipropileno (PP), los cuales se modifican con anhídrido maléico (AM) para producir materiales con mejores propiedades. Como resultado de estas tendencias se ha incrementado el uso de extrusoras simples y doble husillo como mezcladores muy efectivos o como reactores de flujo continuo para la modificación de polímeros.

En esta tesis se reporta el trabajo realizado en la producción y caracterización de 1) poliestirenos modificados HIPS con copolímeros de estireno-butadieno SBR's aniónicos, obtenidos mediante un proceso de mezclado simple; y 2) copolímeros de estireno-butadieno funcionalizados con anhídrido maléico obtenidos vía un proceso de extrusión reactiva. Por tratarse de procesos de producción sustancialmente diferentes en este documento se presentan cada uno por separado.

1. Producción de HIPS utilizando la extrusión simple.

Las mezclas de polímeros pueden definirse como "**mezclas íntimas de dos tipos de materiales sin enlaces covalentes entre ellos**"⁽¹⁾. Los métodos principales para mezclar dos tipos de moléculas de polímeros son mezclado mecánico y copolimerización por injerencia (grafeo), ésta última se encuentra subdividida en copolimerización en bloques e interpenetración de redes de polímeros.

El **mezclado mecánico** es el método más simple y más antiguo, donde un plástico y un elastómero no entrecruzado se mezclan en extrusoras. En este tipo de mezclas el componente predominante es plástico, por lo que se le conoce como matriz plástica y el elastómero se encuentra disperso en ella. La acción de corte del mezclado reactivo genera radicales libres a través de las reacciones de degradación del polímero, así los radicales libres inducidos por la acción mecanoquímica reaccionan posteriormente para formar un número pequeño de injertos químicos verdaderos entre los dos componentes. La cantidad e importancia de tales materiales injertados depende del modo de mezclado, por lo que se pueden observar mejoramientos en la resistencia al impacto y dureza aún cuando no se tenga una cantidad significativa de injertos.

La **copolimerización por injerencia** es otro método para mejorar el comportamiento mecánico de materiales. En este método, la primera porción de polímero (generalmente hule) se disuelve en el monómero plástico y así se efectúa la polimerización.

En los **copolímeros en bloques** los componentes individuales están unidos en sus extremos. Una manera de producir este tipo de polímeros es por medio de polimerización

aniónica La **interpenetración de redes poliméricas** se puede realizar hinchando una red de polímero reticulado en un segundo monómero junto con activador y agente de entrecruzamiento y polimerizar "in situ". Esta reacción forma una red polimérica entrecruzada que interpenetra la primera red.

En este trabajo se seleccionó el mezclado mecánico, para lo cual se empleó una extrusora para producir los poliestirenos alto impacto (HIPS). Durante el proceso de extrusión los componentes se mezclan en fundido y el componente menos predominante se quiebra para formar la fase dispersa. El tamaño y la forma de esta fase dependen fuertemente de la tensión interfacial, las propiedades reológicas y el campo de deformaciones complejas de la extrusora.

El Poliestireno puede ser reforzado substancialmente mediante la incorporación de partículas de hule para obtener lo que se conoce como poliestireno alto impacto (HIPS)⁽²⁾. Por lo tanto, el hule es utilizado como agente de reforzamiento el cual proporciona resistencia al impacto. Tal resistencia al impacto en el poliestireno depende de la composición y concentración de hule, del tamaño de partícula de hule y de su morfología, del volumen de la fase hulosa y de los niveles de reticulación e injerto, así como del peso molecular y distribución de pesos moleculares de la fase poliestirénica⁽³⁾.

El propósito principal de este trabajo fue, por lo tanto, un estudio de las variables que afectan las propiedades del HIPS, es decir, se realizó un estudio cualitativo del efecto del peso molecular, estructura y composición de los SBR's aniónicos en las principales propiedades de los HIPS obtenidos con SBR's y poliestireno vía un mezclado simple utilizando una extrusora doble husillo.

Se estudió además la morfología de las fases formada debido a la extrusión del sistema PS/SBR y, se realizó un estudio del efecto de la morfología de los HIPS en las propiedades de Impacto Izod ranurado y de brillo de los mismos.

2. Modificación química de SBR's aniónicos con anhídrido maléico via la extrusión reactiva.

El procesamiento reactivo para polímeros puede definirse de manera general como "**el procesamiento de fluidos en el cual ocurren simultáneamente reacciones**"⁽⁴⁾, por lo que, el propósito de efectuar tales reacciones durante el procesamiento es el de mejorar las propiedades del material, tales como: estabilidad térmica, propiedades mecánicas, propiedades adhesivas y ópticas, etc.

La extrusión reactiva consiste, por lo tanto, en realizar reacciones químicas durante el proceso continuo de extrusión de polímeros y/o monómeros polimerizables. Este proceso puede clasificarse como una especialidad de ingeniería, ya que combina dos operaciones tradicionalmente separadas, como son: las reacciones químicas para la síntesis o modificación de polímeros y el procesamiento del o de los polímeros para obtener un producto terminado.

El procesamiento reactivo consiste al igual que una extrusión normal, en alimentar los reactivos a través de una tolva (en algunos casos se tienen puntos de inyección de reactivos y aditivos a lo largo de la extrusora), estos reactivos se transportan por medio de un husillo hasta la zona de fundido donde se realiza la reacción deseada, es en esta zona donde por lo regular se colocan venteos con el fin de eliminar subproductos volátiles y reactivos remanentes, posteriormente la mezcla reactiva pasa a la zona de bombeo donde el material se hace pasar a través de un dado para obtener el material en forma de tiras, las cuales se pueden enfriar y peletizar para un uso posterior.

Debido a la importancia de contar con hules que presenten mayores niveles de compatibilidad y con mejores propiedades en la formulación llantera, es necesario estudiar los procesos de modificación química de estos materiales. En el caso de los SBR's aniónicos, se supone que la adición de grupos maléicos en su cadena incrementará la polaridad de este tipo de hule, promoviendo, por lo tanto una mayor compatibilidad con el negro de humo y otros compuestos polares de la formulación.

En esta parte del trabajo consistió en investigar la posibilidad de injertar grupos de anhídrido maléico en la parte butadiénica de copolímeros de estireno y butadieno SBR's vía la extrusión reactiva para obtener SBR's funcionalizados a lo largo de la cadena polimérica. La temperatura de la extrusora, velocidad de los husillos, y concentración inicial de anhídrido maléico fueron los parámetros de procesamiento investigados.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

I.1 Producción de HIPS utilizando la extrusión simple.

Debido a la gran demanda de materiales poliméricos con mejores propiedades, la tendencia de los investigadores es producirlos a partir de los ya existentes, por lo que existe una gran cantidad de trabajos relacionados con el tema, tales como: Wu⁽⁵⁾ que estudió la relación de los efectos interfaciales y reológicos para mezclas nylon 6,6 o poli(tereftalato de etileno) (PET) como *matriz plástica* y *copolímeros de etileno-propileno* (63% de etileno y 37% propileno en peso) de diferentes pesos moleculares como fase dispersada empleando una extrusora doble husillo co-rotacional modelo ZSK-28D a 200 rpm y a dos temperaturas (280° y 325°C). Sus resultados demostraron que el tamaño de partícula es directamente proporcional a la tensión interfacial, es decir, la disminución de la tensión interfacial produjo partículas más pequeñas dando con ello una mayor compatibilidad entre los materiales.

Existen trabajos en los cuales se tratan de explicar los efectos de adicionar un compatibilizante a una mezcla sobre la morfología de las fases formadas, así, Flaris⁽⁶⁾ estudió mezclas de polipropileno isotáctico (iPP) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y utilizó copolímeros en bloque de etileno-propileno (EP) como compatibilizantes en un extrusora monohusillo. Los autores demostraron que la adición de LLDPE en iPP tuvo un efecto fuerte sobre la morfología lamelar del iPP y que la adición del compatibilizante en tal mezcla produjo una disminución mayor del espesor lamelar provocando con ello que el LLDPE llegara a estar más disperso en la matriz de iPP.

Cimmino⁽⁷⁾ y colaboradores estudiaron la influencia de la adición de un hule funcionalizado (copolímero de etileno-propileno injertado con anhídrido succínico) como compatibilizador sobre las relaciones entre la morfología y las propiedades en mezclas de poliamida 6 y hule (copolímero de etileno-propileno). Usaron un mezclador Rheocord EC de Haake a 260°C variando el tiempo de residencia de 2 a 18 minutos y de 2 hasta 32 rpm. Los resultados mostraron que la adición de un hule funcionalizado produjo una disminución drástica de las dimensiones promedio de los dominios de la fase dispersada (hule), esto debido a que tal hule funcionó como un "agente interfacial" y formó parcialmente dominios mucho más pequeños adheridos fuertemente a la matriz. Encontraron también que en las propiedades mecánicas se presentó una disminución lineal del módulo de Young con el incremento en la cantidad de hule adicionado. El valor de tal módulo no fue dependiente del tipo de hule sino únicamente de la cantidad global de hule adicionado. Esta disminución se pudo deber al efecto de ensuavecimiento del polímero rígido por la adición del hule, el cual disminuyó la cristalinidad del material.

S. Shaw y R.P. Singh⁽⁸⁾ estudiaron la compatibilidad de mezclas de PS/EPDM's usando técnicas ultrasónicas y viscosimétricas y complementaron sus resultados con estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM). Concluyeron que en mezclas poliméricas sin grupos polares que forman una fase, la viscosidad varía linealmente con la concentración y

cualquier desviación indica interacciones específicas entre las macromoléculas de los componentes de la mezcla, y para mezclas de polímeros incompatibles que forman dos fases, un cambio en la composición siempre provoca una inversión de fases; además, para la mezcla con PS/EPDM-g-S resultó compatible para todas las composiciones, y para las mezclas de PS/EPDM-g-(S-co-AM) y PS/EPDM-g-(S-co-MMA) resultaron compatibles únicamente a bajas concentraciones

Los mismos autores⁽⁹⁾ estudiando sistemas de modificación de poliestireno con EPDM's encontraron que la **adhesión interfacial** es un factor importante para la resistencia al impacto, así como la naturaleza de la matriz plástica, la naturaleza del hule, la concentración de la fase hulosa y, la forma y tamaño de las partículas de hule.

Dumoulin⁽¹⁰⁾ concluyó que el peso molecular de copolímeros en bloque (EPDM's) no juega un papel significativo en el desempeño mecánico en sistemas de LLDPE/EPDM's/PP, puesto que los resultados mostraron que para diferentes pesos moleculares de los copolímeros, las mezclas obtenidas presentaron propiedades mecánicas similares

El Poliestireno puede ser reforzado sustancialmente mediante la incorporación de partículas de hule para obtener lo que se conoce como poliestireno alto impacto **HIPS**⁽²⁾. Por lo tanto, el hule es utilizado como agente de reforzamiento el cual proporciona resistencia al impacto. Tal resistencia al impacto en el poliestireno depende de la composición y concentración de hule, del tamaño de partícula de hule y de su morfología, del volumen de la fase hulosa y de los niveles de reticulación e injerto, así como del peso molecular y distribución de pesos moleculares de la fase poliestirénica⁽³⁾

Para muchas matrices se ha establecido que las partículas de hule deben ser mayores de cierto tamaño crítico para un reforzamiento efectivo. Para el poliestireno este tamaño crítico esta entre 1 a 2 μm . **Bucknall**⁽¹¹⁾ estableció que el tamaño crítico es de 0.8 μm .

En los materiales se pueden presentar micromecanismos de deformación tales como *crazing*⁽¹²⁻¹⁷⁾, deformación por cedencia en bandas de corte (shear yielding) y cavitación⁽¹⁸⁾. Sin embargo, en HIPS la energía de fractura es disipada principalmente en la formación de crazes⁽¹⁹⁾, así por lo tanto, la resistencia al impacto esta relacionada al volumen de crazes generado durante la fractura. En la prueba de impacto Izod esta demostrado que la energía disipada por la propagación de las crazes es mayor a la usada para iniciarlas

La deformación por cedencia en bandas se presenta en el poliestireno solamente durante una prueba de compresión. La cavitación puede ocurrir dentro de la partícula de hule o en la interfase entre la partícula de hule y la matriz plástica. Aunque este micromecanismo se presenta en HIPS, su efecto se presenta con HIPS de partículas de hule con morfología conocida como "core-shell"⁽²⁰⁾, es decir, con núcleo huloso y coraza rígida.

Dompas y Groeninckx⁽²¹⁾ concluyeron que la cavitación del hule es dependiente de las propiedades elásticas y moleculares del hule, del tamaño de partícula y de la deformación volumétrica aplicada. **Bucknall**⁽²²⁾ concluyó que la cavitación en sí, no puede ser vista como un

proceso importante de absorción de energía y que la importancia real de la cavitación es la de reducir la resistencia del polímero a la expansión volumétrica en respuesta a los campos de esfuerzos aplicados, lo cual ocurre especialmente en la punta de la fractura (crack tips), y que bajo condiciones apropiadas la cavitación puede proveer superficies libres para la iniciación de las crazes.

1.2 Extrusión reactiva.

Uno de los propósitos del trabajo es realizar la modificación química de copolímeros de estireno-butadieno (SBR) usando anhídrido maléico (AM) como agente funcionalizante con el fin de mejorar sus propiedades adhesivas con otros materiales (es decir, mejorar la compatibilidad), por lo que es necesario entender su comportamiento y encontrar las condiciones de procesamiento reactivo del material a modificar.

Los trabajos realizados por Gaylord^(23,24) de modificación reactiva de polietilenos (PE) y de EPDM's mostraron evidencias de que la injerencia de grupos maléicos en la cadena de los polímeros aumenta el grado de compatibilidad con otros materiales.

Ganzeveld⁽²⁵⁾ estudió la injerencia de AM en polietilenos de alta densidad (HDPE) utilizando una extrusora contra-rotacional con L/D de 15, la temperatura de operación fue de 120° a 210°C en las diferentes zonas del equipo. Los autores demostraron que la conversión de la reacción de injerencia está limitada por factores como el tiempo de residencia, concentración del iniciador y el mecanismo de reacción.

Callais⁽²⁶⁾ estudió la injerencia del AM en poliolefinas usando peróxidos orgánicos (peróxidos dialquilos, peróxidos y peróxido diacilo) como iniciadores de la reacción en una extrusora monohusillo con una L/D de 24, las concentraciones de peróxido empleadas fueron de 250 y 500 ppm. Las mezclas se extruyeron en el intervalo de 15 a 35 rpm y con temperaturas de operación entre 160° y 205°C. Sus resultados demostraron que para ciertos niveles de AM la injerencia aumentó con el incremento del nivel de peróxido hasta que se alcanzó una meseta (250 a 500 ppm por 1g AM/100g hule), después de esta zona se tuvo un ligero incremento en la injerencia. Demostraron que la concentración de peróxido tiene un efecto muy significativo en el índice de flujo en fundido (MIF) del material modificado.

Como ejemplos de la utilización de la extrusión reactiva, la tabla 1 muestra algunos de los materiales más empleados en dicho proceso, así como las materias primas para su elaboración, el tipo de reacción y en algunos casos el número de patente.

Cabe mencionar que Thaler y colaboradores⁽²⁷⁾ han realizado trabajos de injerencia en copolímeros de etileno-propileno (EPDM's) usando anhídrido sulfomaléico a 130°C y agitado bajo atmósfera de nitrógeno produciendo mejores resultados que con anhídrido maléico.

TABLA 1.1 EJEMPLOS DE MATERIALES PROCESADOS VÍA EXTRUSIÓN REACTIVA

Producto Final:	Materias Primas:	Tipo de Reacción:	No. Patente U.S.A.:
Copolímeros de hule modificado.	SAN más 1,3-butadieno.	Radicales libres.	4 410 659 4 463 137
Copolímeros de segmentos de 1,3-dienos y compuestos vinil aromáticos	1,3 Dienos más compuestos vinil aromáticos	Copolimerización aniónica.	3 780 139
Polimerizados a partir de monómeros etilénicamente insaturados	Monómero(s) etilénicamente insaturado (s)	Radicales libres	3 536 680
Polimerizados de α -olefinas.	α -olefinas.	Polimerización de coordinación	4 058 654
Copolímeros injertados de poliamidas y anhídrido maléico	Poliamida más anhídrido maléico.	Injerción.	4 508 874
Alcación de poliestireno reactivo.	Poliestireno reactivo más estireno, poliolefina o acrílico.	Injerción.	
Poliuretano	Poliol más diisocianato más diamina aromática	Poliadición	
Poli(tereftalato de etileno)	Tereftalato de bishidroxietilo	Policondensación.	
Poli(tereftalato de butileno)	Tereftalato de bishidroxibutilo	Policondensación.	
Poliamida	Precondensado.	Policondensación.	
Poharilato	Bisfenol-A más ácidos ftálicos.	Policondensación.	
Polióximetileno.	Trioxano más comonomero	Polimerización iónica.	
Copolímero en bloque	Isopreno, 1,3-butadieno más estireno	Copolimerización en bloque iónico	
Poliamida 6	Caprolactam	Polimerización iónica	
SAN	Estireno más prepolímero de acrilonitrilo.	Copolimerización por radicales libres.	
Poliétileno más acetato de vinilo	Poliétileno más acetato de vinilo	Injerción por radicales.	
Poliestireno- anhídrido maléico.	Poliestireno-anhídrido maléico.	Injerción por radicales	
Poliálquilmetacrilato	Ester de metacrilato	Polimerización por radicales	

FUENTE: Tzoganakis, "Extrusión of Polymer. A review", Advances in Polymer Technology, Vol 9 (4), 1989

Recientemente **J. Sheng**⁽²⁸⁾ realizó la funcionalización de poli-cis-butadieno (PcB) con anhídrido maléico empleando peróxido de benzoilo (BPO) o 2,2-azo-bis-isobutilonitrilo (AIBN) como iniciador. La reacción se realizó en tolueno a 65-70°C usando concentraciones de 20 g/L de PcB, 3.06 mol/L de AM y 8.26 mmol/L de BPO (o AIBN). Los resultados demostraron que para este sistema, el BPO fue mejor iniciador. El avance de injerción esta entre 2-12% dependiendo en los parámetros de reacción. La mejor temperatura de reacción fue de 70°C para evitar la formación de gel.

I.3 Miscibilidad de mezclas poliméricas.

Una definición exacta de la miscibilidad en mezclas poliméricas es materia de debate puesto que tiene diferentes enfoques dependiendo del interés de cada investigador⁽²⁹⁾, así para quien está interesado en las propiedades macroscópicas de las mezclas, la miscibilidad se logra cuando el material muestra una única temperatura de transición vítrea T_g y es irrelevante si ocurren o no cambios de estado durante la preparación de la muestra o durante la medición de la T_g , por lo tanto, la miscibilidad implica homogeneidad de la mezcla en una escala similar al tamaño del segmento responsable de la T_g mayor. Por otra parte, para aquellos investigadores interesados en la termodinámica estadística, la miscibilidad implica homogeneidad en una escala equivalente al intervalo de fuerzas intermoleculares. La miscibilidad en este sentido no es necesariamente satisfecha por el criterio de la T_g , ni siempre es completamente satisfecha por el criterio cualitativo usual, el cual explica que la energía libre de Gibbs de mezclado ΔG^M debe ser negativa para que un sistema sea termodinámicamente estable. Este último criterio es sólo una forma degenerada del criterio de Gibbs puesto que no distingue estados inestables de estados estables, ni da ningún entendimiento del concepto de metaestabilidad, lo cual es importante en el fenómeno de separación de fases.

Se sabe además que las mezclas poliméricas son a menudo inestables aún cuando se tenga ΔG^M negativa y en algunos casos la separación de las fases aumenta aún cuando se haga más negativa ΔG^M . Estudios experimentales de comportamiento de fase usando propiedades macroscópicas, tal como la transición vítrea, han demostrado que muchas mezclas poliméricas no muestran un comportamiento de dos fases ni un comportamiento de una sola fase. De estos dos casos intermedios existen dos clases de comportamiento:

1. **Estructura de dos fases**, donde ambas fases contienen concentraciones diferentes y finitas de cada componente, de acuerdo a experimentación se muestra un corrimiento significativo de los valores de la T_g de los valores correspondientes a los componentes puros. Este comportamiento es análogo al encontrado con sistemas de bajo peso molecular.

2. **Multifase o interfase**, presenta un comportamiento donde la transición vítrea es extendida sobre aquella comúnmente observada en un sistema de una sola fase.

La incompatibilidad e inmiscibilidad entre el poliestireno y el polibutadieno hace que los HIPS presenten dos fases, una fase continua o plástica (poliestireno) y otra elastomérica (hule) dispersa en la primera. Por esta razón, lo que para algunos materiales resulta ineficiente, en este caso produce poliestirenos reforzados, aunque este reforzamiento depende del material elastomérico empleado, entre otros factores.

I.3.1 Métodos para mejorar la miscibilidad en mezclas.

Hay diversos métodos para mejorar la miscibilidad dependiendo que tan incompatibles sean los materiales a mezclar, puesto que pueden ir desde pequeños cambios en la estructura del polímero o polímeros involucrados en la mezcla a variaciones de la estructura química como resultado de la unión permanente de los componentes de la mezcla vía copolimerización

en bloques y de injercción, la formación de redes interpenetradas, y entrecruzamiento de las cadenas de los polímeros.

Modificaciones estructurales menores. Si la energía libre de mezclado no es muy positiva es posible modificar el sistema ligeramente para aumentar significativamente la miscibilidad. Uno de los métodos más directos es modificar la estructura de uno o de ambos componentes. Las rutas más comunes son la modificación del monómero y la copolimerización, aunque también es posible mediante la postpolimerización de los materiales.

Copolimerización en bloques lineales o estrella y con injertos. La teoría predice que los enlaces covalentes pueden incrementar significativamente el grado de miscibilidad de los componentes de un copolímero en bloque sobre lo que se esperaría para mezclas simples de ellos para obtener el polímero en bloque. Es de esperarse que los copolímeros con injertos también posean las mismas características de mejoramiento de miscibilidad.

Formación de redes poliméricas interpenetradas. El empleo de técnicas de polimerización "in situ" y de entrecruzamiento para producir redes interpenetradas conduce a un mezclado molecular más intenso que en mezclas simples.

Entrecruzamiento. Este método consiste en formar entrecruzamientos para forzar al sistema a tener uniones covalentes entre los componentes, aunque en ocasiones el entrecruzamiento es indeseable, sin embargo, este método puede ser benéfico para la industria de los elastómeros. El método de entrecruzamiento depende de cada sistema, ya que algunos polímeros son difíciles o imposibles de entrecruzar por medios convencionales tales como peróxidos o radiación.

Introducción de grupos de interacción. El método más importante es el de introducir interacciones específicas entre los constituyentes de las cadenas de cada polímero de la mezcla. La importancia de esto, está bien ilustrada por el criterio de miscibilidad de energía libre necesaria

$$\Delta G^M \leq \Delta H^M - T\Delta S^M \quad (1.1)$$

Con polímeros de altos pesos moleculares el $\Delta S^M \rightarrow 0$ en tanto que el $M_w \rightarrow \infty$, así ΔH^M debe ser cero o negativo para que la miscibilidad ocurra, por lo que se deben tener interacciones específicas para que ΔH^M sea negativo. **Olabisi**⁽³⁰⁾ propuso el concepto de "disimilaridad complementaria", y ocurre cuando los constituyentes de las cadenas de cada polímero son muy diferentes, pero sin embargo, las interacciones (electrónica, puente de hidrógeno) entre estos grupos proporcionan el gradiente necesario para obtener la miscibilidad.

Varios. El **mezclado intensivo** (como es el caso de una extrusora con características de mezclado intensivo) mejora las propiedades físicas de muchas mezclas de polímeros. En este tipo de mezclado es posible que ocurra la formación de bloques y la injercción bajo deformaciones cortantes intensas conduciendo por lo tanto, a una mejor miscibilidad.

Hay otros métodos tales como: el **mezclado de dispersiones de los componentes**, en el cual se emulsifican para mezclarlos, el **mezclado por secado criogénico** del sistema de dos polímeros y un solvente adecuado; en esta técnica se mezclan en un solvente para producir una sola fase y posteriormente se secan criogénicamente, la **adición de rellenos o plastificantes** y por último, otra técnica para mejorar la compatibilidad pero no la miscibilidad; la cual consiste en **adicionar un copolímero en bloque o injertado AB** a una mezcla simple de un polímero **A y B**

I.4 Obtención de poliestirenos de alto impacto (HIPS).

El método estándar consiste en un proceso de MASA-SUSPENSION, en el cual durante la primera etapa (MASA) se disuelve polibutadieno no entrecruzado en monómero de estireno polimerizando hasta una conversión del 30%, para la segunda etapa (SUSPENSION) se transfiere a un segundo reactor donde la mezcla continua polimerizando. La concentración típica de hule es de 8% en peso.

Uno de los parámetros a controlar es el tamaño de las partículas de hule las cuales afectan las propiedades del material (en HIPS comerciales se encuentra en un intervalo óptimo de 1 a 3 μm de diámetro), aunque en algunas ocasiones se prefieren las partículas grandes por resistir mejor al ataque de solventes. Existen varias maneras para reducir el tamaño de las partículas tales como: mezclado intensivo durante la reacción, reducción del peso molecular del hule empleado, aumento del peso molecular del poliestireno o empleo de copolímeros en bloque. El incremento en la concentración de hule provoca que el tamaño de las partículas aumente. Otro de los parámetros que se deben controlar es la reticulación, la cual no debe ser excesiva ya que provoca que la T_g aumente; sin embargo, es necesario para prevenir el rompimiento de la partícula durante los procesamientos subsecuentes los cuales pueden ser extrusión y moldeo⁽¹⁰⁾

Recientemente **Herrera y Ocampo**⁽³¹⁾ estudiaron el efecto de la estructura de copolímeros de estireno y butadieno SBR's sobre las propiedades mecánicas de HIPS obtenidos vía MASA-SUSPENSION presentando resultados sobre los que el peso molecular del copolímero juega un papel importante para el reforzamiento del poliestireno, así también estudios con microscopía electrónica de transmisión (TEM) demostraron que el contenido de estireno y su arreglo dentro del copolímero tiene gran influencia en la morfología y tamaño de las partículas de hule en la matriz del HIPS, produciendo por lo tanto materiales con propiedades mecánicas diferentes

I.4.1 Variables que afectan las propiedades de HIPS.

Puesto que el poliestireno puede ser modificado con hule para mejorar su resistencia al impacto, el resultado es un material polimérico compuesto heterogéneo debido a que polímeros con estructura química diferente resultan la mayoría de las veces incompatibles. Las propiedades y apariencia del poliestireno reforzado con hule **HIPS** son altamente dependientes de la manera de como se incorpora la fase hulosa en la matriz del polímero rígido⁽³²⁾

Existen varios artículos^(2,18,33) donde se establecen las variables que afectan la modificación de poliestireno, tales como: composición y concentración de hule, tamaño y morfología de la partícula de hule, volumen de la fase hulosa, y los niveles de reticulación y de injerto o grafeo así como de la distribución de pesos moleculares y peso molecular de la fase poliestirénica, sin embargo, no existe un estudio donde se establezcan las relaciones que puedan existir entre la estructura y composición de un agente de reforzamiento (en este trabajo copolímeros de estireno-butadieno SBR's) y las propiedades finales del HIPS. Las variables que se analizaron son el peso molecular promedio M_w del SBR, la macroestructura, es decir, si el copolímero es lineal o radial, el contenido de estireno y su forma como esta distribuido en el copolímero

La mayoría de los investigadores^(16,17) recomiendan que para mejorar el reforzamiento de materiales rígidos como el poliestireno, el **tamaño óptimo de partículas** debe ser mayor o igual a $1-2 \mu\text{m}$; sin embargo, existen trabajos donde se recomiendan partículas hasta de $10 \mu\text{m}$. Algunos autores recomiendan intervalos de 1 a $6 \mu\text{m}$ **Moore**⁽³⁴⁾ reportó que las partículas deben tener más de $2 \mu\text{m}$ **Donald y Kramer**⁽²⁾ concluyó que partículas menores de $1 \mu\text{m}$ resultan poco efectivas para el reforzamiento del poliestireno **Bucknall**⁽¹¹⁾ reportó que el tamaño de partícula mínimo crítico para el reforzamiento del poliestireno es de $0.8 \mu\text{m}$

Hobbs⁽³⁵⁾ sugirió que en HIPS con población bimodal de tamaño de partícula, todas las partículas inician las crazes pero únicamente las partículas más grandes resultan efectivas en la terminación de las mismas. El reforzamiento del poliestireno se ve limitado particularmente con partículas pequeñas, ya que éstas presentan alta tendencia a la orientación molecular y en consecuencia, en piezas moldeadas de este material se presente menor capacidad de soportar esfuerzos a través de la dirección de flujo, es decir se presenta "debilidad por moldeo". Confirmando las conclusiones, algunos investigadores sugieren que las partículas más grandes inician las crazes⁽²⁾ debido a un más bajo esfuerzo de inicio y que las partículas más pequeñas actúan como un agente reforzante desviando el camino de la craze La presencia de las partículas pequeñas también influyen el proceso de cedencia, tal que bandas de corte pueden formarse en adición a las crazes.

Otro de los parámetros a observar en la **morfología de las fases** es la estructura interna de la partícula de hule. Como ya se mencionó anteriormente, las partículas pueden tener o no oclusiones de poliestireno, esto depende del tipo de hule precursor y de las condiciones de polimerización del HIPS^(2,33,34,36,37).

La formación de las **oclusiones** dentro de las partículas de hule está asociada con la primera etapa durante la polimerización típica en masa del HIPS, es decir, en la etapa donde se tiene una emulsión aceite en aceite; y donde ocurre la inversión de fases. Estas oclusiones pueden ser visualizadas empleando la microscopía de contraste de fases, pero en cambio existen otro tipo de oclusiones mucho más pequeñas de forma irregular que deben visualizarse empleando la microscopía electrónica de transmisión **TEM**. Ambos tipos de oclusiones son indicativos de la historia del estado líquido de la muestra, pero tienen diferentes orígenes⁽³⁷⁾

Las oclusiones con forma definida en la partícula son restos del estado de la emulsión antes de la inversión de las fases, las cuales quedaron embebidas después de la inversión. Tales emulsiones con oclusiones de la fase continua dentro de la fase dispersa son conocidas como emulsiones múltiples en emulsiones aceite-aceite así como emulsiones aceite-agua. Las oclusiones de este tipo pueden desaparecer si se aplica una agitación vigorosa al sistema. Las oclusiones de forma irregular de tamaño submicroscópico se forman en las etapas posteriores de la polimerización, cuando las gotas de solución de hule son tan viscosas como el polímero que se forma dentro de las gotas a partir del monómero que actúa como solvente no puede escapar hacia la fase rígida o continua del material. Tal polímero es atrapado dentro de la fase hulosa y forma oclusiones pequeñas e irregulares.

I.4.2 Modelo de impacto de Grocela y Nauman.⁽¹⁹⁾

Primeramente, es necesario decir que aunque este trabajo no está enfocado a emplear modelos de mecanismos de fractura ni de predicción de impacto, es necesario discutir alguno de ellos, puesto que tales modelos, para poder predecir la resistencia al impacto requieren de explicar la forma de como los materiales pueden reforzarse.

En 1993, Grocela y Nauman propusieron uno de los modelos más recientes para la predicción del impacto en base a la fracción volumen de hule y de la manera de como se propagan y terminan las crazes dentro de la matriz y partículas del HIPS. Según los autores en la modificación del poliestireno con elastómeros se espera que la energía de fractura se disipe primeramente en la formación de crazes múltiples. Por lo que, la resistencia del poliestireno reforzado (HIPS) está directamente relacionada al volumen de la craze formada, generada durante la fractura del material. Se ha demostrado también que la energía disipada en la propagación de las crazes es mayor que la energía usada para iniciar una fractura o crack.

Las partículas de hule en el poliestireno reforzado con hule (HIPS) actúan como concentradoras de esfuerzos, tales esfuerzos son los responsables del inicio de la formación de las crazes en el ecuador de la partícula⁽³⁸⁾. El modelo considera que a pesar de que los campos de esfuerzos de las partículas vecinas no sobrepasan la influencia del esfuerzo principal, la dirección de propagación de los esfuerzos dentro del plano depende fuertemente sobre la interacción de otras partículas. Este hecho, lleva a decir, que en estos HIPS donde se tienen partículas pequeñas injertadas y partículas grandes sin injertos, este tipo de interacciones aumente, y por consiguiente que la propagación se vea afectada.

I.4.2.1 Iniciación, Propagación y Terminación de las crazes.

La iniciación y propagación de las crazes depende casi completamente de la distribución de esfuerzos en la matriz y son poco o nada dependientes de la morfología de la partícula, pero por otra parte, la terminación de la craze depende críticamente de la morfología. Este hecho indica que un material resistirá más si la morfología de las partículas es adecuada para producir la terminación de las crazes.

El comportamiento de deformación de una partícula de HIPS (partícula tipo salami) cuando intercepta una craze es completamente diferente al de una partícula de hule sólida (sin oclusiones) Este último tipo de partículas tiende a deformarse completamente por lo que además del proceso de elongación normal, este se ve acompañado de una contracción lateral de la partícula conocida como **fibrilación** de la partícula en el ecuador. Este proceso de fibrilación se logra disminuir por la cantidad de oclusiones que presenten las partículas de hule, esto quiere decir que a mayor número de oclusiones en las partículas menor fibrilación de las mismas, lo cual produce un HIPS con mayor nivel de reforzamiento previniendo grandes deformaciones de la partícula

Cuando una craze se propaga en el centro de una partícula con oclusiones, la fibrilación puede ocurrir entre las oclusiones que entran en contacto con la craze. En cambio, cuando una craze se propaga en una posición cercana a los polos las deformaciones impuestas por las crazes en la matriz son acomodadas completamente por la capa superficial de hule de la partícula

La morfología de las partículas de hule sólidas permiten extensiones las cuales son fácilmente acomodadas por el hule cuando una craze contacta la interfase de la partícula. Este modelo sugiere que el proceso de terminación ocurre si la craze intercepta una partícula vecina en un ancho de la mitad del diámetro. Por lo tanto, una craze se destruye si contacta una partícula con oclusiones interceptándose dentro de la región ocluida de la partícula. Puesto que la partícula fibrila en los polos, una craze que contacta el exterior de la zona hulosa cerca de los polos tiende a propagarse alrededor. Si una craze llega sólo a contactarse parcialmente con los polos, la propagación procede alrededor de la partícula, donde existe menos resistencia para terminarlo que entre las oclusiones.

1.4.2.2 Modelo de impacto.

El modelo presenta una ecuación final para el cálculo de la resistencia al impacto tipo Izod como se muestra en la ecuación 1.2. Esta ecuación parte de la suposición de que el mejoramiento en la resistencia al impacto Izod debido a las partículas de hule es directamente proporcional a la energía total disipada por las crazes menos la energía absorbida por el material cuando la fracción volumen de hule en el material ya no mejora su desempeño como modificador de impacto. Los autores encontraron que para materiales como el HIPS, el valor de la energía donde ya no se mejora el reforzamiento del poliestireno es con una fracción volumen de hule del 23% (alrededor de 6% en peso de hule).

$$I = (I_D - I_0) \frac{(E - E_0)}{(E - E_v)_D} + I_0 \quad (1.2)$$

Donde:

I_D es la resistencia medida de impacto Izod

I_0 es la resistencia al impacto Izod del caso base (Para HIPS es el poliestireno cristal).

E es la energía disipada por la mezcla.

$(E - E_0)_D$ es la diferencia de energía calculada correspondiente a la resistencia.

La energía disipada puede calcularse a partir de la siguiente ecuación:

$$E = CN_p \epsilon \psi u \quad (1.3)$$

Donde:

C es una constante con unidades de energía disipada por longitud de la craze

$N_p \epsilon$ es el número efectivo de partículas.

ψ es el número de crazes por partícula

u es la distancia recorrida por una craze.

E_0 se puede calcular con la misma ecuación que para E cambiando adecuadamente los valores de los parámetros correspondientes para su caso.

Puesto que la prueba de impacto Izod es básicamente bidimensional, toda la energía se disipa en el plano de la propagación de ruptura. También cabe mencionar que para el cálculo del impacto no es necesario conocer el número actual de partículas en el plano de la prueba sino únicamente un número relativo. La relación del número total de partículas en un plano para cualquier par de mezclas esta dada por

$$\frac{(N_p)_1}{(N_p)_2} = \frac{r_2^2 \Phi_1}{r_1^2 \Phi_2} \quad (1.4)$$

Donde

N_p es el número total de partículas

r es el radio de las partículas

Φ es la fracción volumen de hule.

El número efectivo de partículas se encuentra multiplicando el número total de partículas por una **efectividad** ϵ calculada con una fracción volumen de hule del 7% y esta dada por

$$\epsilon = (D/u)_0 \quad (1.5)$$

Donde **D** es el diámetro de la partícula

La efectividad es inversamente proporcional al número de partículas que contactan una craze pero no la terminan. El subíndice (0) indica que se calcula con una fracción volumen de hule del 7%. Según el modelo el número de crazes asociado con una partícula dada depende de dos factores.

El número de crazes iniciales depende del número de interacciones vecinas con una partícula dada; sin embargo, el número de crazes puede verse limitado por el número que se puede fijar alrededor del ecuador de la partícula.

En conclusión los autores encontraron que sólo se pueden acomodarse dos crazes por partícula. Para poder hacer una simulación de los datos experimentales de este trabajo sería

necesario conocer la fracción volumen de hule de cada HIPS para contar con la referencia y la fracción volumen de hule donde las propiedades de impacto ya no varían, simular el mecanismo de fractura para cada HIPS con el propósito de conocer datos tales como. la longitud de las crazes u , el número de crazes por partícula y los demás parámetros involucrados en el modelo. Las dimensiones de la partícula se pueden obtener mediante el uso de microscopía electrónica de transmisión TEM

1.5 Obtención de SBR's vía solución aniónica⁽⁴¹⁾.

1.5.1 Polimerización aniónica.

Este tipo de polimerización iniciada con compuestos alquil-litio permite preparar polímeros con características estructurales bien definidas, controlando las variables que las determinan puesto que no se presentan reacciones de terminación o de transferencia de cadena. Entre las propiedades finales a cuidar se encuentra la macroestructura (el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, la composición, ramificación y morfología) y la microestructura (contenido de cis, trans y vinilos en la parte butadiénica del polímero) y la funcionalidad de la cadena. En la polimerización aniónica se obtienen polímeros monodispersos y copolímeros en bloque, injertados y funcionalizados. Dentro de los monómeros que pueden ser polimerizados aniónicamente empleando iniciadores alquil-litio se encuentran los dienos y el estireno (figura 1.1), debido a su alta reactividad proveen versatilidad para la síntesis de polímeros.

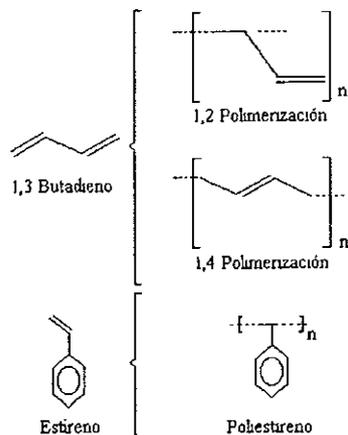


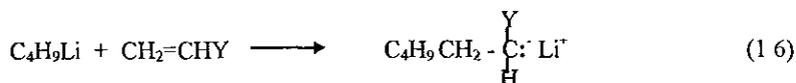
Figura 1.1 Polimerización de estireno y 1,3 butadieno.

El butadieno puede ser polimerizado usando *n*-butil-litio como iniciador obteniéndose polibutadieno con una microestructura⁽⁴²⁾ (33% 1,4-Cis; 55% 1,4-Trans y 12% 1,2) que puede ser controlada por los aditivos y condiciones de reacción.

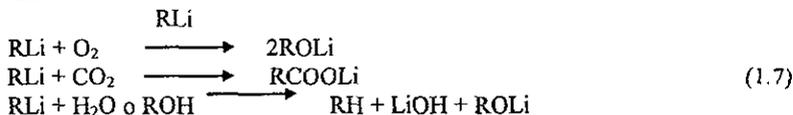
1.5.2 Mecanismo de reacción en polimerización aniónica.

El mecanismo de reacción vía polimerización aniónica incluye la iniciación y la propagación, pero no reacciones de terminación o transferencia, lo que constituye una ventaja en el control de la síntesis. En ausencia de "venenos" (cualquier sustancia que inhiba la acción del iniciador) el número de sitios activos es igual al número de moléculas de iniciador introducidas, como una consecuencia, el número promedio del grado de polimerización queda determinado por la relación de moles de monómero convertido e iniciador usado.

Iniciación. Para que una cadena iónica crezca necesita de un nucleófilo o bien de un electrófilo según sea el caso. La polimerización aniónica procede del ataque nucleofílico del sitio activo (carbanión) sobre un monómero electrofílico. La nucleofilia del sitio aniónico tiene que ser siempre considerada con referencia a la electrofiliidad del monómero. Puesto que para los copolímeros se empleó como iniciador n-butil-litio la reacción de iniciación es:



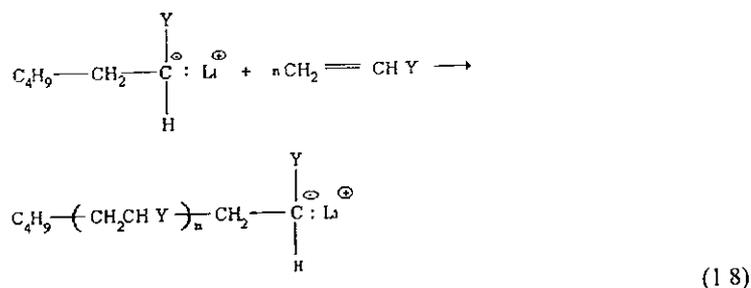
Los alquil-litio son extremadamente reactivos y versátiles, sin embargo, reaccionan rápidamente con oxígeno, dióxido de carbono, alcoholes, éteres, cetonas, etc. produciendo especies que no permiten la polimerización, por lo que se les considera como "venenos"; esto exige que el sistema de reacción este libre de tales especies. A manera de ejemplo se describen algunas reacciones:



En realidad, la fuerza básica necesaria para la iniciación de una reacción de polimerización aniónica depende principalmente de la reactividad propia del monómero, la temperatura, la polaridad del disolvente y de la naturaleza del contraión.

Propagación. Un monómero puede ser polimerizado aniónicamente si los sitios derivados de él son capaces de inducir el incremento de la cadena; dicho monómero no debe contener funciones desactivantes (especies electrofílicas) puesto que esto favorece reacciones laterales indeseadas.

La propagación tiene lugar cuando el centro reactivo formado en la etapa de iniciación se adiciona al monómero disponible, de esta forma la cadena crece hasta el consumo total del monómero presente



Terminación Una reacción de terminación consiste en la supresión de un centro reactivo. Durante la polimerización aniónica no existen este tipo de reacciones, por lo tanto, en un sistema libre de "venenos" los polímeros formados quedan activos o "vivos"; sin embargo, ciertas reacciones de desactivación pueden ocurrir sin regeneración de nuevos centros activos, tal como la desactivación por impurezas. En la polimerización aniónica toda sustancia susceptible a ceder protones es un agente desactivante (agua, alcoholes, ácidos, etc.)

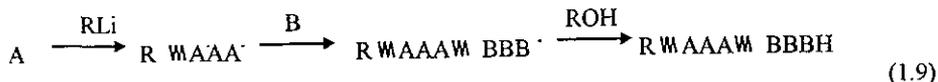
1.5.3 Copolímeros en bloque.

Las polimerizaciones aniónicas sin reacciones de terminación permiten la obtención de copolímeros secuenciales. Algunas de las diferentes clases de copolímeros en bloque que pueden ser sintetizados son las siguientes:



donde A, B y C son monómeros; y n, m y o son las correspondientes unidades repetitivas.

La síntesis de los copolímeros en bloque es una de las más importantes aplicaciones de la polimerización aniónica; ya que permite obtener un copolímero con la *composición* y *distribución* de los monómeros bien controlados, así como la *distribución* y *peso molecular* del copolímero. Dependiendo de su *composición* y *estructura* los copolímeros en bloque pueden mostrar propiedades diferentes desde elastoméricas hasta termoplásticas y se pueden usar como compatibilizadores en mezcla de polímeros, como modificadores de propiedades mecánicas, etc.⁽⁴³⁾ Puesto que en este trabajo se emplean copolímeros de estireno y butadieno se hace hincapié en la síntesis mediante la adición secuencial de monómeros que tiene lugar cuando un monómero B se agrega a la solución de un polímero vivo A, sintetizado previamente vía polimerización aniónica. Cuando B ha reaccionado completamente, se agrega desactivante (normalmente ROH), entonces el copolímero se aísla:



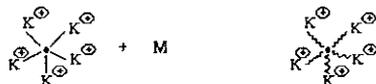
Teniendo como monómero **A** al estireno y como monómero **B** al butadieno, las posibles combinaciones para la formación de copolímeros en bloque son **AB**, **BAB** y **ABA**. Los copolímeros tribloques también pueden obtenerse a partir de iniciadores bifuncionales en donde el polímero **A** o **B** sintetizados previamente contiene sitios activos a ambos lados de la cadena, entonces se agrega el otro monómero. Pueden sintetizarse polímeros del **ABBA** cuando se tiene un copolímero vivo del tipo **AB** uniéndolo a otro similar por una reacción de acoplamiento, por ejemplo:



1.5.4 Polímeros en forma de estrella.

Los polímeros en forma de estrella contienen un número de cadenas unidas a un centro en común. La síntesis de estos compuestos puede lograrse de varias maneras: i) por medio de un iniciador organometálico polifuncional pero debido a la insolubilidad de este tipo de iniciadores este método está muy limitado; ii) por reacción de un polímero vivo precursor con un reactivo polifuncional, tal es el caso de las reacciones de acoplamiento en donde la reacción de funcionalización no se dan y iii) por copolymerización en bloque involucrando un monómero di-insaturado. Lo anterior se resume en la figura 1.2.

1 Por medio de un iniciador organometálico polifuncional



2 Por medio de un deactivador polifuncional.



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

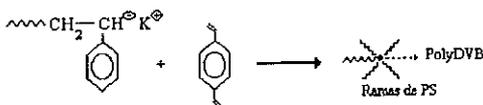
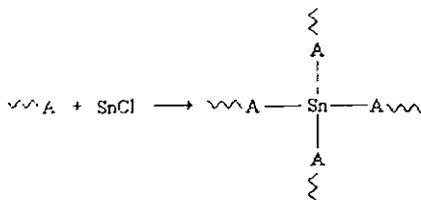


Figura 1.2 Formación de polímeros estrella.

Las reacciones de acoplamiento son útiles en la síntesis de polímeros estrella^(44,45), en este tipo de reacciones se utilizan agentes acoplantes multifuncionales tales como SiCl_4 , SnCl_4 , CH_3SiCl_3 por mencionar algunos. El siguiente esquema muestra una reacción de acoplamiento empleando SnCl_4 para un monómero dado A.



(111)

1.6 Polímeros funcionalizados.

Muchas de las propiedades deseables, tales como permeabilidad, compatibilidad, adhesividad, etc., pueden influenciarse mediante la adición de ciertos grupos funcionales a polímeros hidrocarbonados⁽⁴⁶⁾, por ejemplo, se ha comprobado^(47,48) que la introducción de cierto tipo de moléculas, tales como 4,4'-bis(N,N-dietilamino)benzofenona (DEAB) en la cadena principal de algunos polímeros, tiene el efecto de aumentar la compatibilidad del polímero funcionalizado con otros materiales, facilitando así la producción de materiales compuestos. Debido a esto, en la producción de llantas de alto rendimiento se emplea elastómeros modificados y/o funcionalizados, para obtener un buen balance entre la resistencia y el agarre de la llanta, cualidades que se asocian con el contenido de vinilos y el grado de compatibilidad del elastómero, respectivamente⁽⁴⁹⁾.

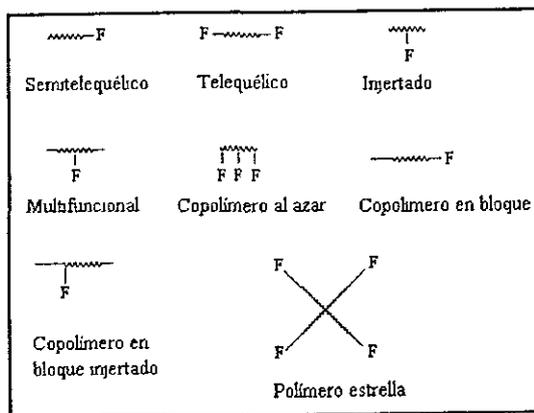


Figura 1.3 Estructura molecular de polímeros funcionalizados aniónicamente.

La polimerización aniónica *procede sin reacciones* de terminación espontánea o de transferencia, por lo que se generan cadenas finales carbaniónicas estables, las cuales pueden reaccionar aniónicamente con una variedad de reactivos electrofílicos para generar una diversidad de grupos funcionales al final de la cadena polimérica⁽⁵⁰⁾. En principio, se pueden

producir cadenas con grupos funcionales a uno (semitelequérico) o ambos lados (telequérico). ellos son útiles en la síntesis de copolímeros en tribloque, de macromoléculas cíclicas y reacciones de extensión de cadena, como se muestra en la figura 1.3

1.6.1 Funcionalización de hules tipo SBR's con anhídrido maléico.⁽⁵¹⁾

Koch^(52,53) y colaboradores sugirieron el mecanismo de reacción ciclico, el cual involucra la participación de cuatro centros (figura 1.4)

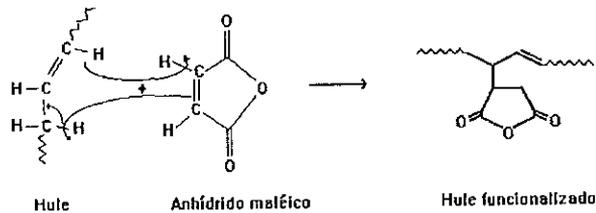


Figura 1.4 Mecanismo de reacción propuesto por Koch (1948).

En 1981, Saito⁽⁵⁴⁾ y colaboradores efectuaron la injercción de AM en copolímeros estireno-butadieno ó estireno-isopreno en una extrusora simple (L/D 22) a 30 rpm y 200-220°C y a un tiempo de residencia de 180 segundos.

1.7 Mecanismos de ruptura en materiales reforzados.

Es importante predecir los mecanismos de falla de los materiales poliméricos en función de su estructura, de las condiciones de procesamiento empleadas en su manufactura y de las condiciones de prueba. Los factores a considerar para el mecanismo de falla de los polímeros son los siguientes: variaciones de la geometría del espécimen, historia térmica, cristalinidad, orientación, reticulación y defectos incorporados en el espécimen durante el procesamiento o uso.

Existen tres modos generales de fractura en polímeros amorfos, los cuales son fractura por fragilidad "brittle fracture", formación de las crazes "crazing" y cedencia por formación de bandas de cizalla en el material "shear yielding".

La falla predominante depende del peso molecular M_w y del tipo de material⁽⁵⁵⁾. Shaw y Singh⁽⁹⁾ concluyeron que el mecanismo dominante para la deformación del poliestireno (PS) es la formación de crazes y que las mezclas de poliestireno disipan la energía de fractura principalmente por crazes de la matriz plástica conduciendo a un mayor reforzamiento del material.

1.8 Caracterización de los materiales.

1.8.1 Caracterización de los HIPS.

1.8.1.1 Resistencia mecánica a la tensión.

La propiedad clave de los materiales poliméricos reforzados como es el caso de los poliestirenos de alto impacto (HIPS) es su capacidad mejorada para alcanzar deformaciones relativamente altas antes de producirse la fractura, donde el material reforzado absorbe considerablemente más energía de tensión debido a su más alta elongación a la ruptura, la cual puede producirse como resultado de cedencia del material. Las partículas de hule actúan después del punto de cedencia ya que éstas deben ajustarse a la deformación del material que la rodea, no obstante su papel es vital puesto que i) aceleran el cede del material ya que actúan como concentradoras de esfuerzo iniciando la deformación de la matriz, ii) responden al comportamiento hidrostático del esfuerzo cavitando y aumentando en volumen, permitiendo que la deformación en la matriz aumente y iii) las partículas de hule en su estado cavitado y expandido estabilizan el polímero ya que producen un corte en el esfuerzo aplicado. Las partículas de hule tienen la capacidad subsecuentemente de deformarse con la matriz y por lo tanto, redistribuir el esfuerzo en la región ya cedida¹⁵⁶⁾

Esta prueba sirve para determinar los esfuerzos que son capaces de soportar los materiales cuando se ven sometidos a una fuerza de tensión externa (estiramiento), los esfuerzos más importantes son: El esfuerzo de cedencia **F-S** y el esfuerzo a la ruptura **F-R**. Además, para cada esfuerzo corresponde una elongación, es decir, que tanto se ha deformado el material hasta ese momento, siendo éstas, por lo tanto, la elongación de cedencia **L-S**, y la elongación a la ruptura **L-R**. Otro parámetro de importancia obtenido mediante esta prueba es el módulo elástico en tensión, el cual es un indicador clave puesto que cuantifica la resistencia de los especímenes a la deformación mecánica, en el límite de una deformación infinitesimalmente pequeña.

1.8.1.2 Resistencia mecánica a la flexión.

Al igual que la tensión, la flexión es una prueba mecánica para medir fuerzas que son capaces de soportar un material cuando se somete a un esfuerzo externo aplicado perpendicularmente al espécimen. El esfuerzo inducido debido a la carga de flexión es una combinación de esfuerzos de tensión y compresión. Los resultados de esta prueba se reportan en términos de: La fuerza máxima que soporta el material **F-B**, a partir de esta fuerza se obtiene el esfuerzo máximo **F-bB**, además, proporciona valores de las elongaciones correspondientes en el punto máximo de la curva **L-bB** y a la ruptura **L-bR**. Esta prueba proporciona el módulo elástico en flexión.

1.8.1.3 Resistencia al impacto Izod ranurado.

Una de las pruebas más usadas para probar la resistencia a la fractura en polímeros es la resistencia al impacto tipo IZOD ranurado estándar. Los estándares para esta prueba

especifican una ranura con un ángulo dado. Esta prueba se realiza en un impactómetro dando como resultado la energía que absorbe el material hasta su fractura (Kg-cm) y tomando en cuenta las especificaciones de ancho de las probetas se determina el valor de esta prueba reportándolas en ft-Lb/in. Cabe mencionar que al igual que las pruebas de tensión y flexión, el comportamiento del impacto del material cambia drásticamente con la temperatura

1.8.1.4 Determinación de la temperatura de deflexión (HDT).

Esta prueba determina la temperatura en la cual ocurre una deformación arbitraria cuando el espécimen se sujeta a ciertas condiciones. La prueba permite conocer la resistencia del material cuando éste se somete a calentamiento controlado y a un esfuerzo de deflexión

1.8.1.5 Determinación del índice de flujo en fundido (MIF).

El índice de flujo en fundido de todo material es importante, puesto que indica la procesabilidad del material y además, proporciona información inherente del peso molecular de la molécula del polímero investigado. Para la realización de esta prueba, es necesario seleccionar una condición de análisis consistente en una temperatura y peso dados, siendo elegibles aquellas condiciones que se asemejen a las de procesamiento del material (extrusión, inyección). El resultado se expresa en gramos de material que fluye por cada 10 minutos

1.8.1.6 Determinación de brillo.

Una de las características ópticas más importantes de este tipo de materiales es el brillo, por lo que es importante conocerla y determinar cual de los hules a adicionar disminuye menos esta propiedad, esto es debido a que la adición de hule al poliestireno como se discutió anteriormente conduce a un sistema de dos fases (fase continua / fase dispersa) afectando por ello la calidad de la superficie. El brillo se mide por el efecto de la reflexión de una superficie dada y un índice de reflexión estándar de una superficie 100% reflectiva a dos ángulos diferentes, es decir, se realizan mediciones a 20° y 60°. El brillo depende de la compatibilidad del material elastomérico dispersado en la matriz rígida o plástica. El brillo puede ser afectado por defectos en el flujo de la extrusión, fenómenos como cristalización, mal acabado de las superficies de los moldes, erosión en el servicio, etc. Para el análisis de los resultados se emplea comúnmente el ángulo de 60°, por ser el ángulo donde se presentan las mayores diferencias de brillo entre los materiales.

1.8.1.7 Microscopía electrónica de transmisión.

En microscopía se distinguen fundamentalmente dos procedimientos: i) Microscopía electrónica de barrido (SEM) y ii) microscopía electrónica de transmisión (TEM). La SEM es un método de observación de las superficies de los materiales, mientras que la TEM permite explorar las estructuras morfológicas internas de los objetos muy débiles que en la SEM no se aprecian claramente.

Para este trabajo, la TEM resulta de mayor interés para la observación de la morfología de las fases de los HIPS, puesto que con esta técnica es posible determinar el tamaño y forma de las partículas de hule dentro de la matriz poliestirénica

1.8.2. Caracterización de los SBR's modificados obtenidos por extrusión reactiva.

A los hules modificados obtenidos a partir de la extrusión reactiva es necesario caracterizarlos para conocer la cantidad de grupos de anhídrido maléico injertados en la parte butadiénica de la cadena del SBR, por lo que se cuenta con un método químico desarrollado para este propósito.

1.8.2.1. Determinación del contenido de anhídrido maléico.

Esta prueba consistió en realizar una *titulación química en medio no acuoso* (tolueno) desarrollada por la Q Emma L Ibarra⁽⁴¹⁾ con el fin de conocer la cantidad de grupos de AM que reaccionaron durante la extrusión reactiva. El procedimiento se describirá en el capítulo correspondiente a la extrusión reactiva

CAPITULO II

**PRODUCCIÓN DE HIPS VÍA LA EXTRUSIÓN SIMPLE DE UN
POLIESTIRENO CRISTAL Y DIFERENTES COPOLÍMEROS DE
ESTIRENO Y BUTADIENO (SBR's) ANIÓNICOS**

CAPÍTULO II. PRODUCCIÓN DE HIPS VÍA LA EXTRUSIÓN SIMPLE DE UN POLIESTIRENO CRISTAL Y DIFERENTES SBR's ANIÓNICOS.

II.1 Objetivo general.

Investigar el efecto de la estructura de copolímeros de estireno y butadieno **SBR's** obtenidos vía solución aniónica, sobre las propiedades de materiales poliestirénicos obtenidos vía la extrusión simple de dichos SBR's y poliestireno cristal.

II.2 Desarrollo experimental.

Para cumplir con el objetivo de esta parte del trabajo se seleccionaron SBR's en los que se varió el peso molecular promedio en peso (M_w), la macroestructura, es decir, que sean lineales o en forma de estrella de cuatro ramas; y el contenido de estireno en el copolímero y la distribución de dicho estireno en el copolímero: al azar o en bloque. En este trabajo la microestructura (contenido de trans 1,4; cis 1,4 y vinilos 1,2 en el SBR) no fue estudiada. Para esta primera parte de la tesis, se seleccionó un poliestireno cristal o de bajo impacto, es decir, un material que no contiene ningún elastómero injertado en la matriz de poliestireno.

Una vez seleccionados los materiales, se decidió emplear una extrusora que tuviera características de mezclado intensivo, pero que no produjera degradación excesiva de los SBR's en las condiciones que se procesaran dichos materiales, ya que dichos materiales son susceptibles de entrecruzarse o degradarse por rompimiento de cadena, encontrando en una extrusora doble husillo contra-rotacional las condiciones adecuadas de procesamiento.

En los experimentos se varió el contenido de SBR adicionado, entre el 8% en peso al 13% en peso, puesto que este es el intervalo comercial para la fabricación de poliestirenos de alto impacto HIPS

II.2.1 Descripción de los equipos empleados.

Como se mencionó anteriormente, la selección de una extrusora para la producción de los HIPS fue en base a la obtención de un buen mezclado dispersivo. Se analizaron extrusoras monohusillo y doble husillo; entre éstas últimas una co-rotacional marca Werner & Pfleiderer y otra contra-rotacional Haake.

Con la extrusora monohusillo el resultado fue un mezclado muy pobre, presentado un material demasiado heterogéneo. La extrusora co-rotacional proporcionó un buen mezclado, pero sus características inherentes hacen que las velocidades de corte sean muy altas propiciando degradación en los SBR's empleados.

La mejor opción resultó ser la extrusora contra-rotacional Haake, la cual es un equipo Rheomix Haake-Buchler (HBI) con sistema programable para control de temperatura y velocidad de los husillos SYSTEM 90. Consta de una extrusora doble husillo cónica contra-

rotacional modelo TW-100 y L/D de 20, con una capacidad de 4-7 lb/h. En la figura 2.1 se muestra un esquema de dicho equipo.

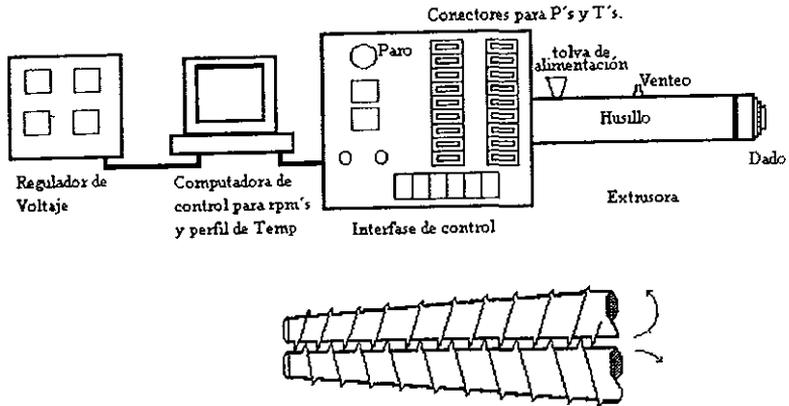


Figura 2.1 Extrusora doble husillo Haake.

Una vez extruido el sistema poliestireno/SBR, los materiales así obtenidos se moldearon de acuerdo a las normas de ASTM para su posterior caracterización mecánica, para tal propósito se empleó una inyectora marca NEGRI-BOSSI modelo NB-90, cuyo esquema se muestra en la figura 2.2.

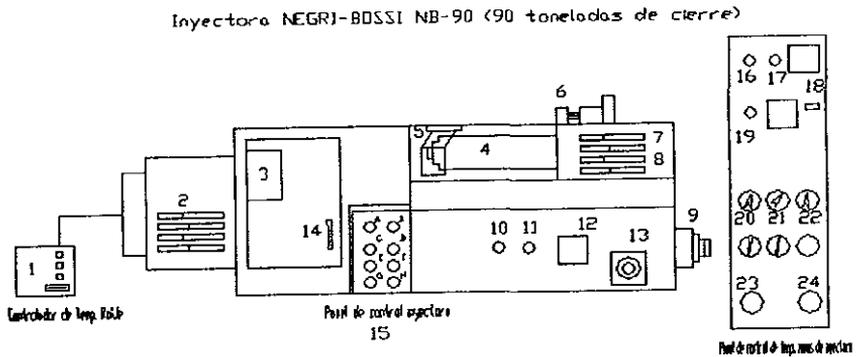


Figura 2.2 Inyectora Negri-Bossi NB-90.

II.2.2 Materiales empleados.

El sistema principal consistió de un poliestireno y un copolímero de estireno-butadieno (SBR), sin embargo, fue necesario emplear aditivos tales como lubricantes y antioxidantes, con la finalidad de facilitar el procesamiento y de evitar degradación excesiva de los materiales, respectivamente. A continuación se enumeran tales materiales.

A). Poliestireno **PS 1**: Poliestireno cristal (bajo impacto) Ver tabla 2 1

TABLA 2.1 ESPECIFICACIONES DEL POLIESTIRENO BAJO IMPACTO

Características:	PS 1
Índice de flujo en fundido (g/10 min)	8.741
Impacto Izod ranurado (lb.-ft/in)	0.331
Temperatura de deflexión a 264 PSI (°C)	86.00
Tensión a la ruptura (KPSI)	5.995
Tensión a la cedencia (KPSI)	6.063
Elongación de ruptura (%)	2.442
Elongación de cedencia (%)	1.901
Módulo elástico en tensión (KPSI)	513.490
Contenido de hule (%)	0

B) Copolímeros de estireno y butadieno de estructura lineal o estrella de cuatro ramas medium-cis con bajo contenido de vinilos (alrededor del 10%) obtenidos vía solución aniónica. Detalles de estos materiales en la tabla 2 2.

TABLA 2.2 ESPECIFICACIONES PARA LOS SBR'S EMPLEADOS EN LOS HIPS

SBR:	Relación Est./But.	Peso Molecular (Mw)	Macroestructura
1	30/70	330 000	Estrella de cuatro ramas. SBS
2	30/70	210 000	Estrella de cuatro ramas. SBS
3	43/57	180 000	Multibloque lineal SBSBS
4	40/60	330 000	Lineal SB
5	30/70	220 000	Lineal. SB
6	25/75	110 000	Lineal. SB

C). Antioxidantes:

- Irganox 1010. $C_{73}H_{108}O_{12}$ Tetrakis (metileno(3,5-di-terbutil-4-hidroxihidrocinnato)) metano fabricado por Ciba-Geigy.
- Irganox 1076. Octadecil 3,5-diterbutil-4-hidroxihidrocinnato producido por Ciba-Geigy.

D) Lubricantes

- Estearato de magnesio
- Loxamide.

II.2.3 Estrategia experimental.

En la tabla 2.3 se resumen los experimentos realizados en esta parte del trabajo con el poliestireno cristal, por ejemplo, el experimento S1-0 corresponde al PS 1 puro, el S1-1 al experimento con PS 1 y un 8% en peso de Hule 1 y el S1-2 al experimento con PS 1 y 13% en peso de Hule 1; y así sucesivamente para los demás SBR's

TABLA 2.3 HIPS OBTENIDOS VÍA EXTRUSIÓN.

HIPS con PS 1:	Composición:
S1-0	100% PS 1
S1-1 y S1-2	8 y 13% hule 1.
S1-3 y S1-4	8 y 13% hule 2.
S1-5 y S1-6	8 y 13% hule 4.
S1-7 y S1-8	8 y 18% hule 5.
S1-9 y S1-10	8 y 13% hule 6

Se emplearon las siguientes relaciones para cada aditivo usado: 0.2 phr de Irganox-1076 (0.2 gr de I-1076/100 gr de SBR), 0.2 phr de Irganox-1010, 1.0 phr de Loxamide y 3.0 phr de estearato de magnesio.

II.2.4 Procedimiento de mezclado.

Primeramente, los materiales se secaron a 110°C por 12 horas con la finalidad de eliminar la humedad, posteriormente, se realizó un premezclado de todos los componentes de la formulación de la mezcla para la impregnación de los aditivos y de la homogeneización del poliestireno y SBR, y finalmente se procedió a la extrusión. Las condiciones de extrusión empleadas fueron: velocidad de husillo: 75 rpm y perfil de temperatura: zona 1-transporte de sólidos: 190°C, zona 2-fundido: 200°C, zona 3-bombeo: 200°C y zona 4-dado: 210°C. El material al salir de la extrusora se enfrió en agua y se peletizó; el material se secó a 110°C por 12 horas y se procedió a moldear las probetas para caracterización mecánica, para tal propósito se empleó una inyectora con las siguientes condiciones de inyección: presión de inyección: 1400 PSI, perfil plano de temperatura: 200°C, velocidad de carga del material: 150 r.p.m., y tiempo del ciclo de inyección: 70 segundos.

Para la caracterización se siguieron las siguientes recomendaciones: se desecharon las probetas con defectos provocados durante la inyección, tales como "rechupes" o deformaciones en las probetas, "flasheos" o ráfagas provocadas por la humedad del material y burbujas de aire dentro del material. Se realizaron diez experimentos como mínimo para las pruebas de resistencia a la tensión, a la flexión y al impacto, excluyendo el valor máximo y el mínimo para obtener el promedio, para la prueba de índice de flujo en fundido y para la determinación de la temperatura de deflexión se hicieron cinco pruebas por muestra.

II.3 Presentación de resultados.

En esta parte de la tesis se presentan los resultados obtenidos a partir de las pruebas típicas para la caracterización de HIPS como son la resistencia a la tensión, a la flexión y al impacto, así como pruebas de importancia industrial como lo es el índice de flujo en fundido

(MFI, por sus siglas en inglés); y la microscopía electrónica de transmisión TEM que sirvió como soporte de los resultados anteriores. Todas estas pruebas se realizaron con la finalidad de observar el efecto del tipo y concentración de SBR en los HIPS obtenidos; así como para poder establecer que afectan a las propiedades del HIPS variando el peso molecular, la macroestructura y/o el contenido de estireno del modificador de impacto (SBR). Estas pruebas se hicieron de acuerdo a las normas ASTM. En la tabla 2.4 se enlistan los equipos y el número de norma ASTM para cada prueba; por ejemplo, para la prueba de resistencia a la tensión se empleó un dinamómetro marca ZWICK modelo 1445 y la norma empleada fue la ASTM D-638

TABLA 2.4 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Caracterización:	Equipo empleado:	Condiciones de Prueba:
Tensión	Dinamómetro ZWICK Modelo 1445	ASTM D638
Flexión	Dinamómetro ZWICK Modelo 1445	ASTM D790
Impacto IZOD ranurado (ft-Lb/in)	Impactómetro Tinius-Olsen Modelo 66	ASTM D256
Temperatura de deflexión (HDT)	Equipo marca Tinius-Olsen modelo 630-1C	ASTM D648
Índice de flujo en fundido (MFI) (g/10min.)	Plastómetro Tinius-Olsen modelo UE478	ASTM D1238 Condición G.
Brillo	Brillómetro MINOLTA modelo 268	ASTM D523
Amarillamiento	MACBETH Color-eye 7000	ASTM D1925
Microscopía Electrónica de Transmisión TEM	Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL modelo 100CX	Procedimiento implementado en este Trabajo

II.3.1 Resistencia al impacto Izod ranurado.

El equipo consta de un soporte para probetas, de un péndulo con pesas para golpear a la probeta y una escala donde se indica la energía que se requirió para fracturar al material (figura 2.3). En este trabajo se emplearon probetas ya sea de 2.5 X 0.5 X 0.5 pulg o 2.5 X 0.5 X 0.125 pulg, las cuales se cortaron a la mitad y se acondicionaron a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa por 40 horas para posteriormente ranurarlas al centro de la misma con un ángulo de $22.5^\circ \pm 0.5^\circ$ y con una profundidad de ranura de 0.1 pulgada. La probeta se colocó en el soporte con la ranura viendo al frente del péndulo al nivel del soporte y sujetándola con el tornillo del soporte. La escala se colocó a cero con el fin de tomar la lectura correcta. A continuación el péndulo se soltó de su base para lograr la ruptura del material.

La escala del equipo reporta el impacto en unidades de energía (Kg-cm), por lo que fue necesario convertir este valor a Lb-ft y dividirlo por el espesor de la probeta usada, es decir, 0.5 pulg o 0.125 pulg dependiendo del tipo de probeta empleada.

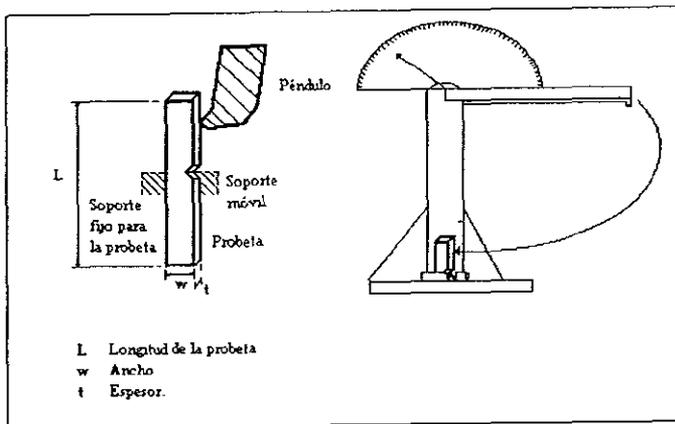


Figura 2.3 Esquema para la Prueba de Impacto tipo IZOD ranurado.

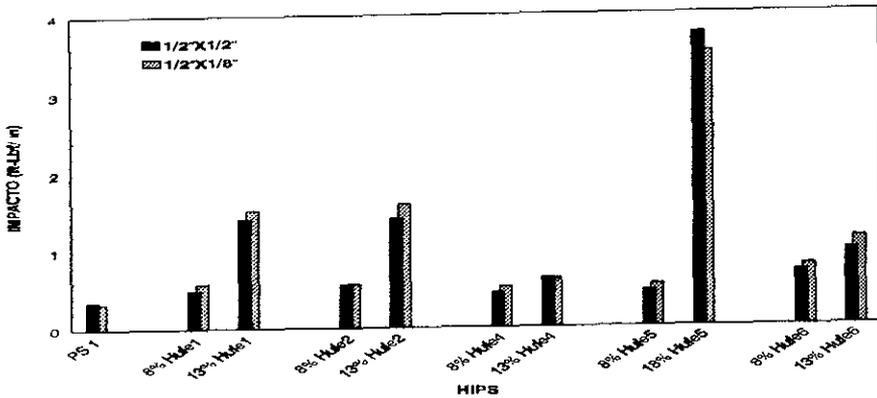
Los resultados obtenidos para el poliestireno cristal y para cada copolímero de estireno-butadieno **SBR** usado se tabulan en la tabla 2.5, donde la primera fila corresponde al poliestireno base y las filas remarcadas corresponden a los HIPS's donde se comenzó a utilizar un SBR diferente. En esta tabla se tabulan los resultados para ambos tamaños de probetas empleados, es decir, para las probetas de 1/2 pulg X 1/2 pulg y para las de 1/2 pulg X 1/8 pulg.

TABLA 2.5 DATOS DE IMPACTO IZOD RANURADO PARA LOS HIPS USANDO PS 1

HIPS:	IMPACTO:	
	1/2"X1/2"	1/2"X1/8"
	ft-lb _F /in	
S1-0	0.3484	0.3311
S1-1	0.4936	0.5786
S1-2	1.4123	1.5260
S1-3	0.5596	0.5620
S1-4	1.4021	1.5854
S1-5	0.4422	0.5186
S1-6	0.6249	0.6176
S1-7	0.4648	0.5366
S1-8	3.7414	3.5056
S1-9	0.6982	0.7687
S1-10	0.9668	1.1210

La figura 2.4 presenta los valores de impacto para cada HIPS empleando poliestireno cristal contra la concentración de SBR adicionado a la matriz, observando que el aumento en la concentración de SBR adicionado y para los dos tipos de probetas empleadas, el impacto en los HIPS resultantes se incrementó. Se puede observar que al 13% en peso de SBR adicionado, los

hules estrella de cuatro ramas fueron modificadores más eficientes absorbiendo, por lo tanto, mas energía de impacto



ASTM D256- Método A.

Figura 2.4 Impacto Izod ranurado para los HIPS con PS 1.

11.3.2 Determinación de brillo.

La prueba se realizó en un medidor de brillo marca MINOLTA modelo Multi-Gloss 268 que se calibró dependiendo del ángulo de incidencia empleado, es decir, para un ángulo de 20° se empleó un estándar de 90% y para uno de 60° se usó un estándar de 95%. Una vez calibrado el medidor, se colocó horizontalmente una probeta de 3 0 X 4.0 X 0.0125 pulg sobre una base blanca y se le colocó encima el equipo para así tomar la lectura. El valor de brillo se da en por ciento de brillantez con respecto al estándar. Los datos experimentales para cada HIPS obtenido se muestran en la tabla 2.6 donde se tabulan los resultados para 20° y 60°. Los números marcados en la tabla corresponden al inicio de un SBR diferente.

TABLA 2.6 DATOS EXPERIMENTALES DE BRILLO PARA LOS HIPS CON PS 1.

Mezcla:	Brillo:	
	20°	60°
S1-0	-----	-----
S1-1	3.8	32.8
S1-2	2.9	19.5
S1-3	3.0	29.8
S1-4	3.0	19.2
S1-5	36.2	83.9
S1-6	16.6	67.8
S1-7	6.1	49.6
S1-8	3.5	21.0
S1-9	3.9	22.2
S1-10	3.0	19.1

En la figura 2.5 se presentan los valores de brillo para los HIPS obtenidos con poliestireno cristal contra la concentración de SBR adicionado observando que generalmente para este poliestireno, el incremento en la concentración de hule el porcentaje de brillo disminuyó. De los HIPS que se obtuvieron con mayor brillo son aquellos que se hicieron con el SBR lineal de alto peso molecular (hule 4) alcanzando valores altos de brillo; por ejemplo, para el HIPS con 8% en peso de hule 4 el valor de brillo con un ángulo de 60° fue de 83.9%.

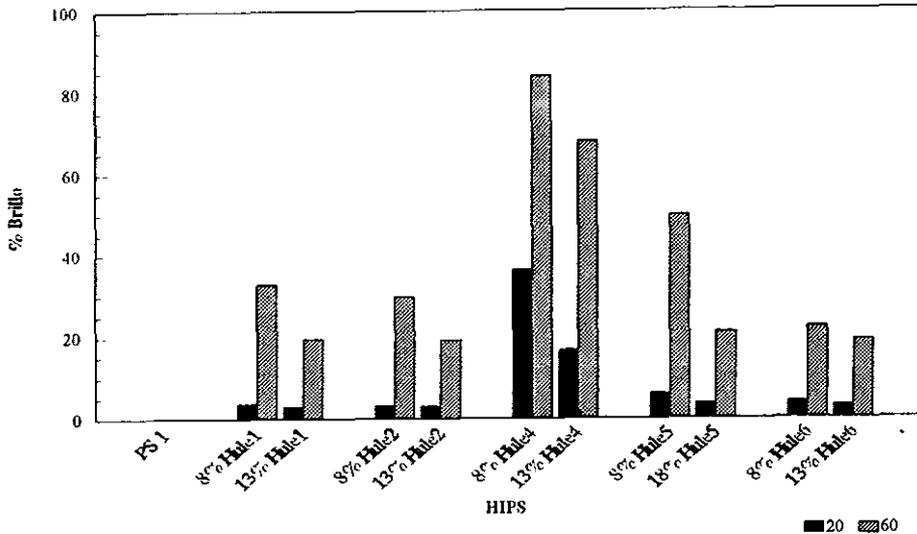


Figura 2.5 Porcentaje de brillo para los HIPS hechos con PS 1

II.3.3 Determinación de amarillamiento.

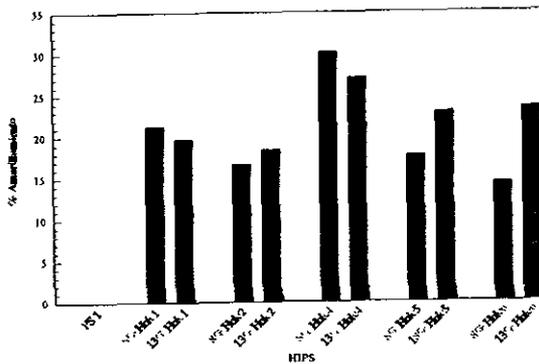
Esta prueba se realizó en un equipo marca MACBETH modelo Color-Eye 7000 con software versión 1.4.3 de acuerdo a la norma de ASTM D1925. El procedimiento que se siguió fue el siguiente: Primero se calibró el equipo colocando una placa estándar que es parte del equipo, enseguida se seleccionó el estándar. Es conveniente señalar que para esta serie de HIPS con poliestireno bajo impacto se empleó como estándar el poliestireno alto impacto PS 3 (para fines de comparación con otros HIPS comerciales) Los resultados experimentales de esta prueba se reportan en la tabla 2.7 para lo cual, los números remarcados indican el cambio de SBR empleado

La figura 2.6 muestra el porcentaje de amarillamiento contra la composición de SBR adicionado a la matriz poliestirénica para cada HIPS obtenido. Se observa que esta propiedad fue dependiente de las características del hule adicionado ya que un SBR de alto peso molecular, lineal y con un contenido de estireno de 40% (hule 4) produjo el mayor amarillamiento de todos los HIPS. Por otra parte, un SBR lineal de menor peso molecular y con un contenido de estireno del 25% produjo los HIPS con menos amarillamiento. Esto dio

indicio de que estos parámetros (contenido de estireno, peso molecular y estructura) fueron importantes para la apariencia final de un HIPS.

TABLA 2.7 DATOS DE AMARILLAMIENTO PARA HIPS CON PS 1.

HIPS:	%Amarillamiento PS 1/Hule:
S1-0	—
S1-1	21.219
S1-2	19.669
S1-3	16.668
S1-4	18.396
S1-5	30.190
S1-6	27.055
S1-7	17.716
S1-8	22.828
S1-9	14.291
S1-10	23.385



ASTM D1925

Figura 2.6 Comportamiento del amarillamiento para los HIPS con PS 1.

Los SBR's estrella de cuatro ramas muestran datos similares aunque el peso molecular tuvo influencia ya que el SBR de M_w de 330 000g/gmol (hule 1) produjo HIPS's con un porcentaje de amarillamiento mayor que los obtenidos con el SBR de M_w de 210 000 g/gmol (hule 2)

II.3.4 Determinación del índice de flujo en fundido (MFI).

El equipo donde se efectuó esta prueba se denomina plastómetro y consta de un barril perforado con control de temperatura colocándole al final un dado; y un émbolo del diámetro de la perforación con una pequeña base en la parte superior para colocar una pesa con la finalidad de ejercer un esfuerzo determinado al material fundido. Para la realización de esta prueba la ASTM presenta una serie de condiciones estándares de ensayo.

Para este trabajo se seleccionó la condición G; es decir, el barril se calentó a 200°C y se colocó una pesa de 5 Kg. El procedimiento consistió en estabilizar la temperatura del barril, adicionar el material peletizado obtenido de la extrusión (se secó previamente a 110°C por 12 horas con el fin de eliminar la humedad) procurando evitar que quedaran burbujas de aire y permitiendo que el material fundiera; y enseguida se colocó el émbolo con la pesa seleccionada. El resultado de esta prueba es la cantidad de material que fluyó durante 10 minutos.

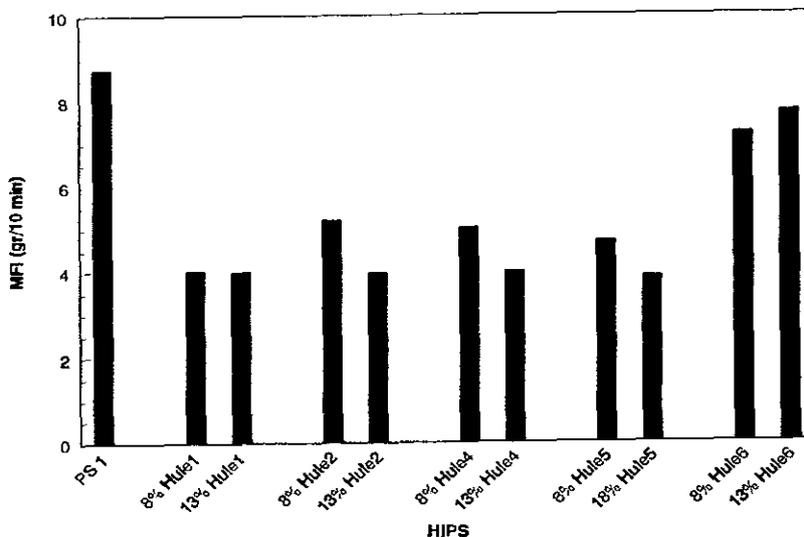
En la tabla 2.8 se muestran los datos experimentales obtenidos mediante esta prueba para cada HIPS obtenido usando poliestireno cristal como matriz plástica. Así también, con números en negritas se indican los HIPS donde se empleó un SBR diferente.

TABLA 2.8 DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN MFI PARA LOS HIPS.

HIPS:	MFI (g/10 min.) para los HIPS con PS 1:
S1-0	8.7408
S1-1	4.0102
S1-2	4.0034
S1-3	5.1950
S1-4	3.9670
S1-5	5.0175
S1-6	3.9868
S1-7	4.7000
S1-8	3.8615
S1-9	7.2046
S1-10	7.7080

Analizando los datos experimentales, la figura 2.7 muestra los datos del índice de flujo en fundido de cada HIPS obtenidos con poliestireno cristal contra la concentración de SBR adicionado. De ahí se observa que el incremento en el contenido de hule, el MFI del HIPS disminuyó; excepto con el hule 6 (SBR lineal de M_w de 100 000 g/mol) en donde este comportamiento no fue válido. Este SBR es el copolímero de menor peso molecular de los hules empleados, por lo que era de esperarse que el índice de flujo no disminuyera tanto como en los otros SBR's. Así, en este caso en especial, el incremento en el contenido de hule 6 en el poliestireno cristal no produjo gran

variación del MFI e incluso se presentó un efecto lubricante en el sistema



ASTM D1238, Cond con G

Figura 2.7 Índice de flujo en fundido para los HIPS con PS 1.

II.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El procedimiento implementado para observar la morfología de las fases (tipo, tamaño y distribución de las partículas de hule en el poliestireno) en los materiales obtenidos en esta tesis fue el siguiente

1. Preparación de la muestra:

A) Se tomó una probeta empleada en determinación de brillo con dimensiones 4.0 X 3.0 X 0.094 pulg de la cual se tomó una sección con dimensiones de 0.7 X 0.25 X 0.094 pulg realizando en una punta del corte una pequeña pirámide.

B) El corte obtenido en el punto anterior se sumergió en una solución de OsO₄ al 1% en solución acuosa por 48 horas ya que el OsO₄ reacciona solo con los dobles enlaces de las cadenas y forman compuestos organometálicos, produciendo así un tinte específico de muestras de materiales como el hule, por lo tanto, es posible diferenciar las partes estirénicas de las butadiénicas en materiales como el HIPS. Con esta técnica es posible observar también las crazes formadas durante una deformación dada.

C) Empleando un ultramicrotomo marca RMC modelo MT6000-XL se cortó el espécimen de tal manera que se tuvieran cortes de aproximadamente 40 nm de espesor. En este caso se pueden emplear navajas ya sea de vidrio o de diamante. Para este trabajo se emplearon navajas de vidrio. Este punto en la preparación de la muestra es el más importante; puesto que, dependiendo de la calidad del corte, la observación del material será mejor. Es necesario, por lo tanto, que el corte no presente pliegues, ni defectos por corte como pueden ser rupturas en su superficie o que el material quede doblado sobre sí mismo.

D) La muestra cortada se recolectó por medio de una rejilla de transmisión de cobre teniendo cuidado de no doblar dicho corte.

E) Una vez montado el corte en la rejilla se colocó en vapores de OsO₄ por 24 horas para asegurar que la muestra esté perfectamente teñida.

F) Posteriormente, la rejilla con la muestra se recubrió con carbón empleando una evaporadora de vacío marca E.F. Fullam a 50 militorr de vacío con el objeto de hacer conductor al material.

2. Observación de la muestra:

Una vez que la muestra se montó en la rejilla de transmisión y se recubrió con carbón, ésta se colocó en el soporte del microscopio electrónico de transmisión JEOL modelo 100CX. Con un voltaje de aceleración de 100 kV.

Los resultados de esta caracterización se muestran en la siguiente sección.

II.3.6 Resistencia a la tensión.

Para efectuar esta prueba se emplearon probetas con dimensiones de acuerdo a las especificaciones de ASTM (figura 2.8) El equipo consta de dos placas, una fija y otra móvil en donde por cada placa se tiene una mordaza que sujeta a la probeta. La probeta se colocó verticalmente entre las dos mordazas teniendo una separación inicial de dos pulgadas en las mordazas. La prueba se inició haciendo descender la placa inferior (placa móvil) a una velocidad constante de 0.2 pulgadas/minuto hasta conseguir la ruptura de la probeta. El valor de la elongación se obtuvo de la siguiente manera:

$$\% \text{Elongación} = \frac{\Delta L}{L_{\text{inicial}}} * 10 \quad \% \quad (2.1)$$

Para calcular el área transversal, S_o , se empleó la siguiente ecuación:

$$S_o = W * T \text{ (pulg}^2\text{)} \quad (2.2)$$

donde W es el ancho y T el espesor de la probeta.

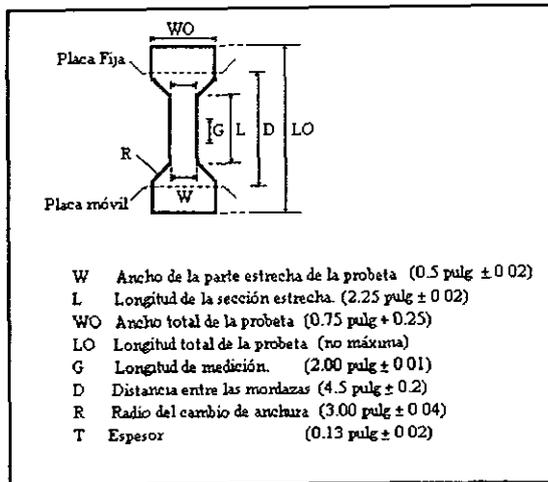


Figura 2.8 Esquema para la prueba de tensión.

Los esfuerzos, σ , se calcularon como:

$$\sigma = F/S_o \quad (2.3)$$

donde F es la fuerza que registró el equipo. El cálculo del módulo elástico de Young E se determinó dentro de la zona lineal de la prueba (ecuación 2.4), para este tipo de materiales la zona lineal se encontró entre 17 y 30 Lb_f de la fuerza registrada; por lo dichos valores se fijaron como límites inferior y superior para el cálculo de esta variable

$$E = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\Delta F / S_0}{\Delta L / S_0} \quad (2.4)$$

El resultado de esta prueba es una curva de esfuerzo-deformación para cada material, a partir de la cuál es posible encontrar los esfuerzos de cedencia y de ruptura, en donde el esfuerzo de cedencia se define como el punto máximo de la curva, mientras que el esfuerzo de ruptura es cuando el material debido al esfuerzo externo se rompe. Las condiciones de pretratamiento de las probetas fueron $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa por al menos 40 horas.

En la tabla 2.9 se resumen los resultados obtenidos en esta prueba; ahí se tabulan los esfuerzos tanto de cedencia, F-S, y de ruptura, F-R, así como las elongaciones de cedencia, L-S, y de ruptura, L-R, que soporta en estos dos esfuerzos; y se presenta también el módulo elástico, E, de cada HIPS. Con números en negritas y en la primera fila se muestran los resultados para el poliestireno cristal, también en negritas se indican aquellos experimentos donde se emplea por primera vez un SBR diferente, es decir, el experimento S1-1, es la mezcla de poliestireno cristal con el hule 1 y el S1-3 es una mezcla con el mismo poliestireno pero con hule 2.

TABLA 2.9 DATOS EXPERIMENTALES DE TENSIÓN PARA LOS HIPS USANDO PS 1

HIPS:	F-S (KPSI)	F-R (KPSI)	L-S (%)	L-R (%)	MODULO-E (KPSI)
S1-0	5.997	5.977	1.745	1.770	513.490
S1-1	4.231	3.690	1.713	24.908	331.053
S1-2	3.834	3.495	1.468	31.904	311.423
S1-3	4.427	3.858	1.633	23.712	248.444
S1-4	3.749	3.403	1.608	34.794	266.600
S1-5	4.387	3.964	1.964	16.662	200.044
S1-6	3.724	3.398	1.640	26.699	273.121
S1-7	3.977	3.443	1.424	27.021	365.011
S1-8	3.225	2.856	1.542	42.792	244.413
S1-9	3.768	3.411	1.392	39.547	203.497
S1-10	3.293	3.012	1.083	47.791	401.564

En la figura 2.9 se presenta el esfuerzo que se requiere durante la prueba de tensión contra la deformación que presenta el material (en este trabajo se muestra como el porcentaje de elongación relativa a la longitud inicial de la probeta).

Se observa el comportamiento típico de un poliestireno cristal (línea continua sin símbolo) en donde su punto cedencia está cercano al de ruptura; es decir, este poliestireno es un material rígido pero quebradizo, por lo tanto, este tipo de material presenta poca capacidad de deformarse y de soportar esfuerzos de impacto. Las otras curvas pertenecen a los HIPS obtenidos usando el mismo poliestireno pero con la adición de hule 1 (SBR estrella). Como era

de esperarse, el comportamiento del poliestireno cristal cambió de un material rígido a uno parecido al comportamiento típico de un HIPS, el cual primero alcanza su punto de cedencia, para después tener una deformación que depende de la cantidad de material elastomérico empleado. Por lo tanto, es lógico que el incremento de SBR produzca que el esfuerzo de cedencia disminuya y que HIPS con menor contenido de SBR (8%) elonguen menos que HIPS con mayor contenido de SBR (13%).

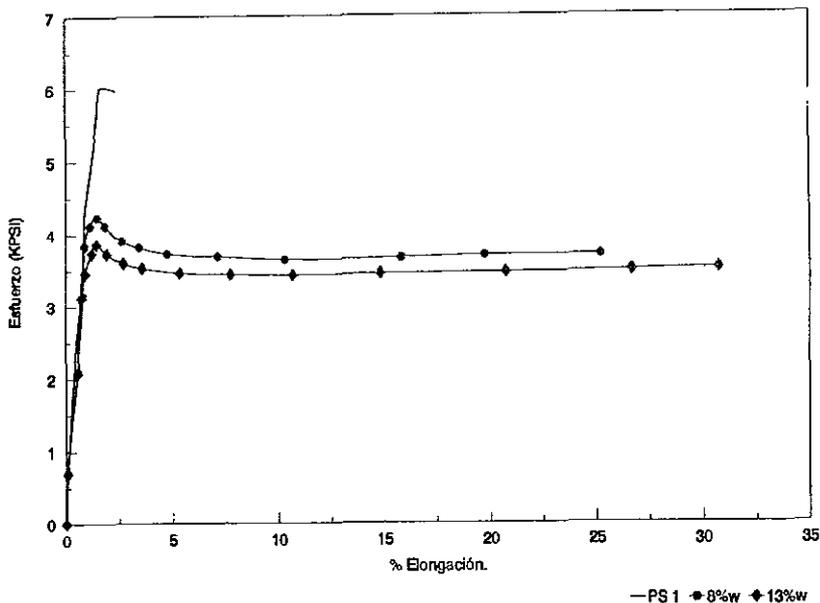


Figura 2.9 Curva esfuerzo-deformación en tensión de HIPS con PS 1 y hule 1 variando el % de SBR.

La figura 2.10 presenta una curva esfuerzo-deformación obtenida durante la prueba de tensión, observando que el hecho de emplear un SBR diferente (en este caso hule 5, SBR lineal), produjo los mismos efectos que con el hule 1; es decir, disminuyó el esfuerzo de cedencia, aunque para este hule la disminución de este esfuerzo fue más notoria, lo cual supone que este SBR es un material más flexible que el HIPS con hule 1.

Para estos HIPS se incrementó la capacidad para soportar mayores deformaciones, por ejemplo, considerando los casos con el 8% en peso de SBR, la elongación de ruptura para el HIPS con hule 1 fue de 25% y para el HIPS con hule 5 fue de 30%.

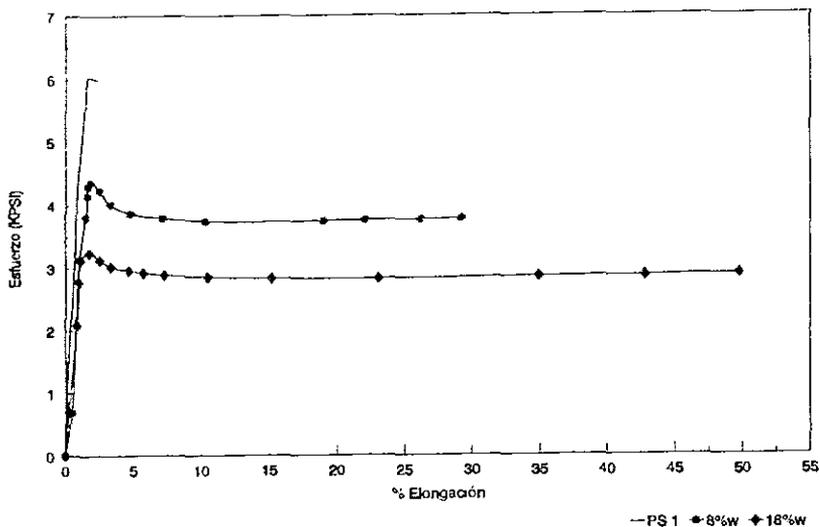


Figura 2.10 Curva esfuerzo-deformación en tensión de HIPS con PS 1 y hule 5 variando el % de SBR.

La figura 2.11 muestra las curvas esfuerzo-deformación para los HIPS obtenidos con PS 1 y cada uno de los SBR's empleados al 8% en peso. Se observa que el SBR que menos modificó los esfuerzos de cedencia, **F-S**, y de ruptura, **F-R**, del PS 1 fue el hule 4 (SBR lineal de alto peso molecular) y el SBR que más los disminuyó fue el hule 6 (SBR lineal de bajo peso molecular). Esto se explica por el hecho de que el hule 4 es el SBR que presenta el mayor contenido de estireno en su cadena (40%) dando un hule menos flexible que el hule 6 aunado a su alto peso molecular y el hule 6 es el que tiene menor contenido de estireno en su cadena (25%) y menor peso molecular

Un HIPS hecho con un SBR estrella de cuatro ramas de M_w de 210 000g/gmol (hule 2) presentó un esfuerzo de cedencia, **F-S**, de 4 427 KPSI disminuyendo un 35% con respecto al caso del PS 1 (con un valor de **F-S** de 5.997 KPSI) y un HIPS hecho con un SBR lineal de M_w de 110 000 g/gmol (hule 6) presentó un **F-S** de 3.768 KPSI disminuyendo un 59%.

El HIPS con hule 2 presentó un esfuerzo de ruptura, **F-R**, de 3 858 KPSI disminuyendo un 55% con respecto al caso del PS 1 (con un valor de **F-R** de 5.977 KPSI) y un HIPS hecho con hule 6 presentó un **F-R** de 3.411 KPSI disminuyendo un 75%

Para la elongación de cedencia, **L-S**, esta propiedad no varió significativamente con respecto al tipo de hule, no así la elongación de ruptura, **L-R**, la cual mostró que HIPS con hule 4 dio el menor valor de esta propiedad y para el HIPS con hule 6 dio la mayor elongación. Estos hules presentan como diferencias entre ellos el peso molecular y el contenido de estireno, puesto que ambos son SBR's lineales. Esto quiere decir que esta propiedad depende de las dos propiedades arriba citadas.

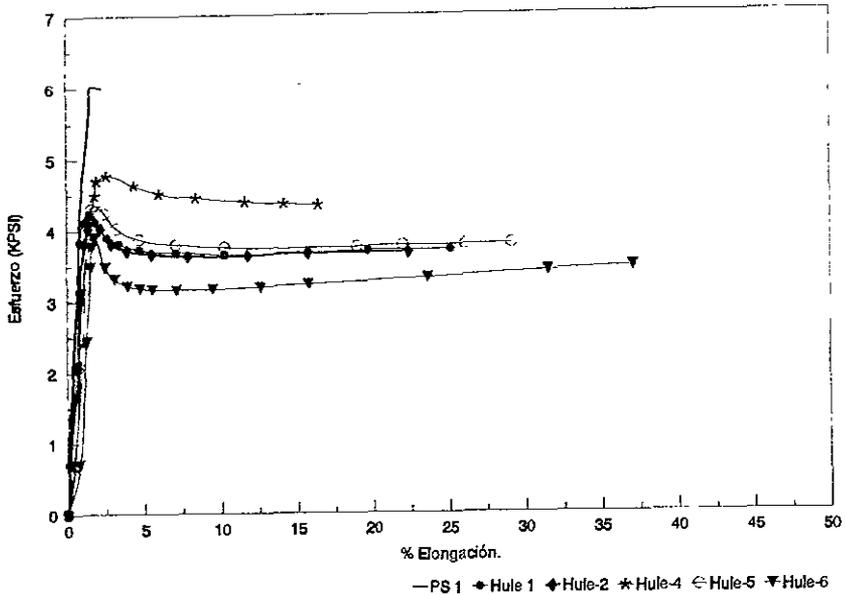


Figura 2.11 Curva esfuerzo-deformación para los HIPS con PS 1 y 8% de SBR.

II.3.7 Resistencia a la flexión.

Para investigar la resistencia de los HIPS's a esfuerzos de flexión se empleó un dinamómetro que consta de un módulo teniendo en una placa móvil dos soportes horizontales con separación de dos pulgadas; y una placa fija que tiene una "nariz", colocada en el punto intermedio de los dos soportes (figura 2.12). Se usaron probetas de 5 0 X 0 5 X 0 125 pulg, colocadas horizontalmente entre los soportes. La prueba se inicia haciendo subir la placa móvil a una velocidad constante de 0.05 pulgadas/minuto comenzándose a deformar la probeta y dando como resultados el punto de cedencia en flexión y el correspondiente esfuerzo que soporta el material en este punto, así como el módulo elástico en flexión. Las condiciones de pretratamiento de las probetas fueron $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa por al menos 40 horas. El área transversal, el porciento de elongación, los esfuerzos y el módulo de Young se calcularon utilizando las ecuaciones 2.1 a 2.4. Los límites para el cálculo del módulo de Young fueron 0.9 y 1.1% de la fuerza registrada

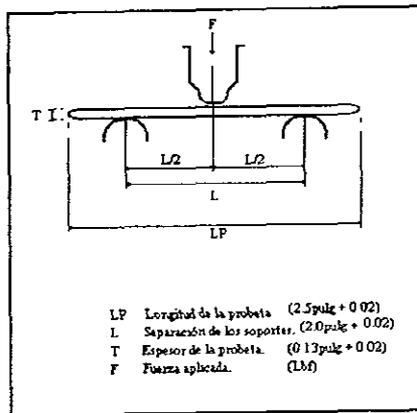


Figura 2.12 Esquema para la prueba de flexión.

En la tabla 2.10 se muestran los resultados de la prueba de cada HIPS obtenidos con PS 1 y cada uno de los diferentes SBR's. Se tabulan el esfuerzo de cedencia de flexión **F-bB**; la fuerza de cedencia **F-B** y la elongación alcanzada en el punto de cede **L-bB**. La elongación de ruptura **L-bR** fue aquella cuando el equipo recorrió una distancia de 0.500 pulgadas, puesto que el equipo tiene la limitante de no alcanzar a recorrer la distancia requerida para que el material presentara la ruptura real. También se midió la distancia recorrida por la placa móvil tanto en el punto de cedencia **f-B** y de ruptura **f-R**; así como el módulo elástico en flexión. En la tabla 2.10, en la primera fila, S1-0, se muestran los datos para el poliestireno cristal **PS 1**. De los siguientes datos enumerados, las filas en negritas indican que un SBR diferente fue empleado como modificador de impacto, por ejemplo, la fila del **S1-3** corresponde al HIPS donde se utilizó el hule 2 y la fila del **S1-5** corresponde al HIPS con hule 4.

TABLA 2.10 DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN FLEXIÓN USANDO PS 1.

HIPS:	F-bB (KPSI)	F-B (Lb)	L-bB (%)	L-bR (%)	f-B (in.)	f-R (in.)	MODULO-E (KPSI)
S1-0	13,168	36,390	3,938	3,947	0.204	0.205	409.083
S1-1	9,747	26,851	4,452	9,552	0.232	0.500	349.487
S1-2	8,452	23,355	4,408	9,613	0.230	0.500	316.295
S1-3	9,860	27,247	4,983	9,597	0.260	0.500	348.185
S1-4	8,492	23,466	4,752	9,612	0.248	0.500	309.136
S1-5	10,801	29,878	4,981	9,301	0.260	0.500	359.249
S1-6	9,328	25,776	4,470	9,451	0.233	0.500	322.153
S1-7	9,621	26,635	4,023	9,047	0.210	0.500	354.693
S1-8	7,719	21,330	3,902	9,088	0.203	0.500	334.518
S1-9	8,867	24,502	3,910	9,452	0.204	0.500	364.455
S1-10	7,609	21,028	3,624	9,091	0.189	0.500	322.804

Al igual que en la prueba de resistencia a la tensión, el resultado obtenido durante la prueba de resistencia a la flexión es una curva esfuerzo-deformación como la que se muestra en la figura 2.13, en la cual se han graficado los esfuerzos de flexión ejercidos sobre la probeta contra la deformación en cada punto de la prueba para los HIPS obtenidos con poliestireno bajo impacto PS 1 y hule 1 (SBR estrella) al 8 y 13% en peso. La primera curva de la gráfica (sin símbolos) muestra el comportamiento del poliestireno cristal puro (S1-0), el cual exhibe características mecánicas de un material rígido pero frágil a la deformación de flexión, como lo evidencia el hecho que se haya fracturado a un porcentaje de elongación relativamente bajo. Las otras curvas corresponden a los materiales donde se adicionó una cantidad de SBR a la matriz poliestirénica, produciendo materiales conocidos como HIPS, puesto que son materiales que soportan menores esfuerzos a la flexión que un poliestireno cristal o bajo impacto, pero que soportan mayores deformaciones o elongaciones.

Es conveniente aclarar que las elongaciones de ruptura en los HIPS investigados rebasaron la capacidad del equipo empleado (su capacidad máxima es del 20% de elongación), ya que estos materiales alcanzan del 30 al 60% de elongación dependiendo de la cantidad de SBR adicionado, por lo que se decidió fijar un límite máximo de elongación de 0.500 pulgadas el cual corresponde a un 9% de elongación de ruptura que permitiera observar el comportamiento en la zona lineal (zona de bajas deformaciones donde se calcula el módulo elástico) y observar también el punto de cedencia.

La disminución en los esfuerzos de flexión para los HIPS obtenidos con poliestireno cristal, el S1-1 (PS 1/8%hule 1) fue del 35% con respecto al PS 1 y para el S1-2 (PS 1/13% hule 1) fue de 56%. A partir de estos resultados, se confirmó que el incremento en el contenido de SBR produjo que los esfuerzos de flexión en los HIPS disminuyeran.

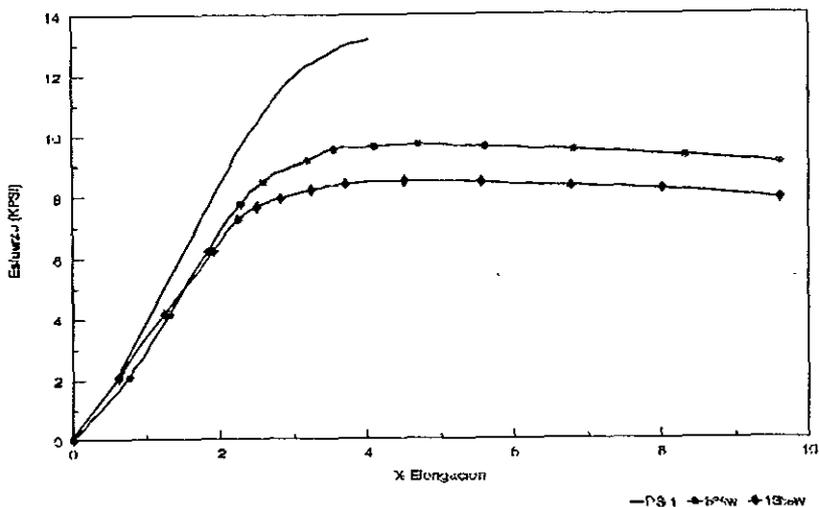


Figura 2.13 Curva esfuerzo-deformación en flexión para los HIPS con PS 1 y hule 1.

En la figura 2.14 se muestra el comportamiento de esfuerzo-deformación durante la prueba de flexión para los HIPS con PS 1 y 8% en peso de cada uno de los diferentes SBR's, observando que los resultados de flexión para los HIPS obtenidos son similares a los resultados en tensión, ya que el SBR lineal de alto peso molecular (hule 4) dio un HIPS con alta resistencia a la flexión comparándolo con los demás SBR's, y que el SBR lineal de bajo peso molecular (hule 6) dio el HIPS con menor capacidad para soportar los esfuerzos a que se sometió el material.

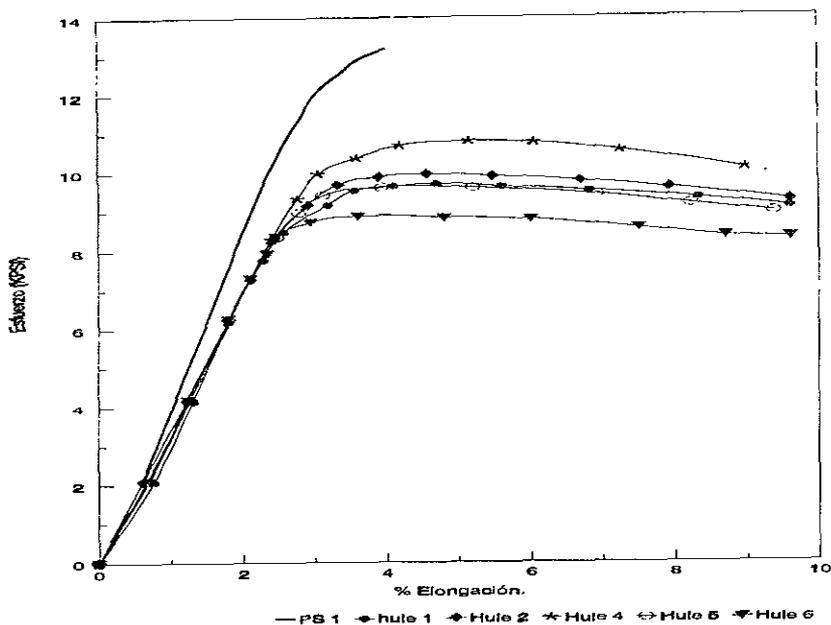


Figura 2.14 Curva esfuerzo-deformación en flexión para los HIPS con PS 1 y diferentes SBR's al 8%w.

II.3.8 Determinación de la temperatura de deflexión (HDT).

Esta prueba se realizó en un equipo con un baño de aceite con control de temperatura donde se colocaron las cinco probetas de 5 X 0.5 X 0.5 pulg colocándoles una serie de pesas, de tal manera que la presión que soportaran fuera de 264 PSI de acuerdo con la norma de ASTM correspondiente. El incremento de temperatura fue de 0.9°C/minuto.

La temperatura reportada es aquella en la cual la probeta sufrió una deflexión de 0.010 pulg (0.25 mm). Las condiciones de pretratamiento de las probetas fueron $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa por al menos 40 horas. Los resultados obtenidos mediante esta prueba se tabulan en la tabla 2.11 Los datos de HDT en negritas pertenecen a HIPS donde se usó un SBR diferente.

TABLA 2.11 DATOS OBTENIDOS MEDIANTE LA PRUEBA DE HDT.

HIPS:	Temperatura de deflexión (°C) para los HIPS con PS 1
S1-0	86.00
S1-1	79.92
S1-2	80.60
S1-3	78.58
S1-4	80.76
S1-5	80.48
S1-6	78.96
S1-7	80.54
S1-8	79.85
S1-9	81.24
S1-10	82.86

La figura 2.15 presenta los valores de la temperatura de deflexión para cada HIPS obtenido con poliestireno bajo impacto contra la concentración del SBR empleado. Se puede observar que todos los HIPS presentaron temperaturas de deflexión similares, por lo que se puede concluir que en el rango investigado esta propiedad no depende del tipo y cantidad de SBR empleado.

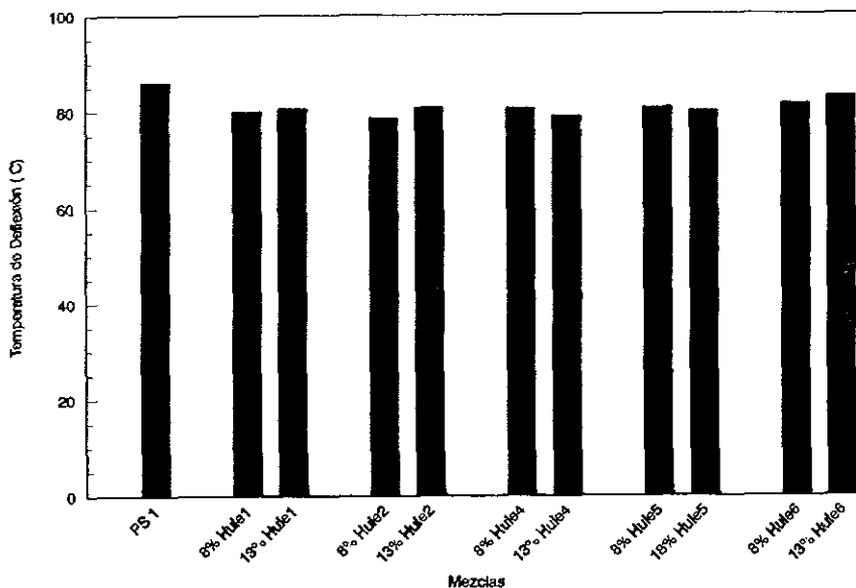


Figura 2.15 Temperatura de deflexión para los HIPS con PS 1.

II.4 Análisis de resultados.

Para efectuar el análisis de los resultados de este trabajo se dividieron los posibles efectos en efecto de la morfología de las fases, entendiéndose esto como el conocimiento del tamaño, forma y distribución de tamaño de las partículas de hule; efecto del peso molecular del SBR, efecto de la estructura del SBR y composición del mismo sobre las propiedades de los HIPS's

Para el análisis de los resultados se emplearan las propiedades de los HIPS's en las cuales se presentó de manera clara las diferencias entre ellos, por ejemplo, la temperatura de deflexión no mostró ninguna influencia entre el tipo y composición de SBR adicionado al poliestireno, por lo cual no se consideró en este análisis

II.4.1 Efecto de la morfología de las fases. (Tamaño, forma y distribución del tamaño de partícula).

Esta primera parte del trabajo trata sobre la modificación del poliestireno cristal (PS 1) el cual es un material rígido que no contiene ningún elastómero Debido a que estos HIPS fueron producidos vía extrusión simple, el tamaño de las partículas del SBR, así como su distribución en la matriz de PS 1 esta determinada por la compatibilidad entre ambos materiales, lo cual es a su vez función de la composición de ellas y del grado de mezclado que se alcance en la extrusora. Es importante conocer esta información porque se ha demostrado^(5,8,9,32) que las propiedades mecánicas de los HIPS están relacionadas directamente con ellas

Para tratar de entender los resultados de las propiedades mecánicas, de apariencia y de flujo se llevaron al cabo estudios con microscopía electrónica de transmisión.

Se investigaron los HIPS hechos de PS 1 y 8% en peso de hule; en particular se presentan los resultados con el hule 4, el cual es un SBR lineal de 330 000 g/gmol con un contenido de estireno total de 40%, y del hule 5, el cual es un SBR lineal de 220 000 g/gmol con un contenido de estireno total de 30%. Por consiguiente, se pudo analizar que la diferencia en la resistencia al impacto, de brillo y demás propiedades de los HIPS's, empleando estos dos SBR's fueron el peso molecular M_w , y el contenido de estireno total

En la tabla 2.12 se enlistan los resultados de las propiedades más importantes para los dos HIPS obtenidos con **PS 1** analizados con **TEM**, así también se presenta un resumen de los resultados de todos los hules empleados en esta matriz

Con el resumen de las principales propiedades, se puede decir que el hule 4 produjo un HIPS de alto brillo (83.9% de brillo); y mantuvo mejor la rigidez de la matriz; es decir, los esfuerzos de cedencia y de ruptura disminuyeron menos que con otros hules; sin embargo, este SBR dio un HIPS con la menor resistencia al impacto Izod ranurado Por el contrario, el hule 6 dio el mejor impacto Izod (0.7687 ft-Lb/in) y disminuyó poco el índice de flujo en fundido, pero el peor brillo y dio uno de los menores esfuerzos de ruptura en tensión Esto se puede

deber a que el hule 4 posiblemente forme partículas más pequeñas causantes de un tipo de fases más orientadas permitiendo que en la superficie se tenga un índice de reflexión mayor; pero teniendo en contra que esta orientación produjo que el material soportara menos esfuerzos de Impacto

TABLA 2.12 PROPIEDADES PARA HIPS CON PS 1 Y HULE 4 O HULE 5.

Hule Empleado:	Impacto Izod (ft-Lb _p /in):	MFI (g/10min):	% Brillo:	% Amarillamiento	F-B Tensión (KPSI):	F-R Tensión (KPSI):
Hule 4	0 5186	5.0175	83.9	30.190	4.387	3.964
Hule 5	0 5366	4.7000	49.6	17.716	3.977	3.443
Para el 8% en peso de SBR adicionado al PS 1:						
Propiedad:		Valor más alto:		Valor menos alto:		
Impacto Izod (ft-Lb _p /in):		Hule 6 (0.7687)		Hule 4 (0.5186)		
MFI (g/10 min):		Hule 6 (0.7026)		Hule 1 (4.0102)		
% Brillo:		Hule 4 (83.9)		Hule 6 (22.2)		
Esf. de cedencia (KPSI):		Hule 4 (4.387)		Hule 1 (4.231)		
Esf. de ruptura (KPSI):		Hule 4 (3.964)		Hule 6 (3.411)		

Las figuras 2.16 y 2.17 muestran la morfología del S1-5 (PS 1/8% hule 4) empleando la microscopía electrónica de transmisión a una ampliación de 10.0X. A partir de estas figuras fue posible elucidar acerca de la capacidad del HIPS a las pruebas mecánicas resumidas en la tabla 2.12



Figura 2.16 Morfología de S1-5 (PS 1/8% hule 4) obtenida por TEM a una ampliación 10.0X.

También con las figuras 2.16 y 2.17 se puede ver que la mezcla S1-5 presentó partículas muy pequeñas (del orden de 0.1 μm) comparadas con aquellas formadas por el método

tradicional para la obtención de los HIPS's. Recordando que las crazes se inician en las partículas y que de acuerdo a los autores el tamaño crítico para un nivel de reforzamiento adecuado del poliestireno es de $1.0\ \mu\text{m}$, se explica el porque este hule no dio como resultado un gran reforzamiento en la resistencia al impacto Izod. Sin embargo, la formación de partículas muy pequeñas hizo que el brillo de este material fuera más alto que los demás, puesto que las partículas pequeñas según Hobbs⁽³⁵⁾ producen orientación minimizando con esto los defectos de superficie. Es también importante mencionar que estas partículas siendo tan pequeñas no presentaron oclusiones significativas de poliestireno.

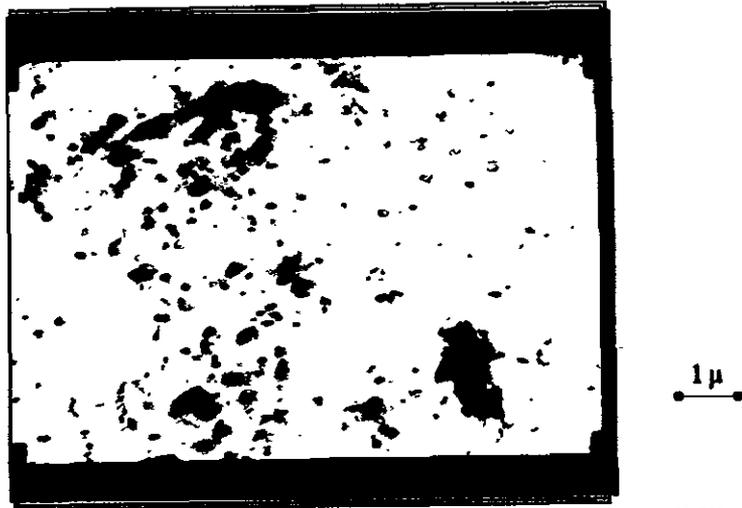


Figura 2.17 Morfología de S1-5 (PS 1/8% hule 4) obtenida por TEM a una ampliación 10.0X.

En la figura 2.18 se tiene la morfología del S1-7 (PS 1/8% de hule 5) en una ampliación de 3.3X usando TEM, así mismo la figura 2.19 muestra el mismo material pero a una ampliación de 10.0X. Con estas figuras es posible explicar su comportamiento mecánico. Los resultados con este SBR fueron tales que se mejoró la resistencia al impacto Izod, pero el brillo y el MFI disminuyeron drásticamente su valor con respecto al HIPS obtenido con el hule 4.

Para explicar su mejor desempeño en la resistencia al impacto Izod ranurado, se mostró que en este material se tienen partículas de mucho mayor tamaño (0.5 a $1.0\ \mu\text{m}$) que en el caso anterior mostrando algún tipo de oclusiones, posiblemente este tipo de oclusiones son debidas a la misma morfología del SBR empleado. El resultado de tener partículas de mayor tamaño produjo que el brillo disminuyera casi un 50% con respecto al HIPS hecho con el hule 4, así como que el índice de flujo en fundido aumentara con respecto al mismo caso anterior.

El hecho de que en ambos materiales se presentó una buena dispersión del hule y que las partículas fueran pequeñas, posiblemente sea porque estos copolímeros presentaron buena adhesión interfacial en la matriz poliestirénica como lo demostró Cimmino⁽⁷⁾ y colaboradores,

en donde si un hule funciona como agente interfacial las partículas de hule dispersas son pequeñas y más fuertemente adheridas a la matriz plástica

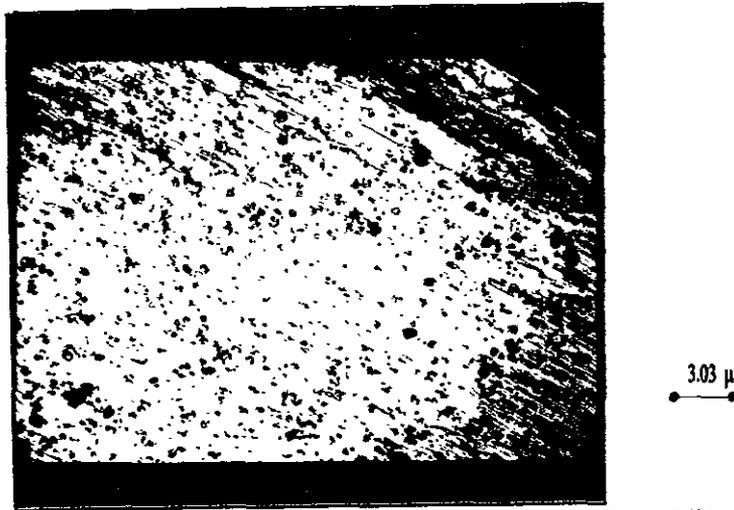


Figura 2.18 Morfología de S1-7 (PS 1/8% hule 5) obtenida por TEM a una ampliación 3.3X.

Keskkula⁽³⁷⁾ concluyó que el reforzamiento del poliestireno con hule, es debido a que la injercción del PS en el hule proporciona adhesión entre la partícula reforzada y la matriz, al tamaño de partícula de 0.8 a 2 μm ; y a la presencia de una fase hulosa reticulada. Por lo tanto, la injercción y la reticulación resultan ser dos parámetros críticos para el reforzamiento.

Por las condiciones de extrusión en este trabajo las partículas resultantes fueron más pequeñas de las que recomienda Keskkula, aunado a lo anterior, la injercción fue poca o nula y, la reticulación que se tuvo en este caso fue solo física; es decir, fue aquella obtenida por la formación de dominios del poliestireno. Por esta razón, estos HIPS tuvieron menores niveles de reforzamiento que aquellos obtenidos por un proceso reactivo.

Schmitt⁽³⁹⁾ propuso que en los HIPS, la separación entre la partícula de hule y la matriz de poliestireno puede jugar un papel importante en la respuesta al esfuerzo. Sugirió que en el caso de adhesión interfacial pobre, la separación de las fases puede ocurrir al enfriar el polímero debido a una diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del hule y del poliestireno. El proceso de enfriamiento se puede presentar durante el procesamiento del HIPS; por ejemplo, en el proceso de inyección donde se requiere de fundir, inyectar y enfriar el material en una inyectora. Este procesamiento puede causar que la diferencia de coeficientes térmicos tome lugar en la partícula de hule del HIPS presentándose deformación en la misma. Según Keskkula⁽⁴⁰⁾, esta deformación es una tensión triaxial, la cual provoca la separación entre la partícula de hule y la matriz plástica de poliestireno debido a la aplicación de un esfuerzo; o que la partícula también puede estar sujeta a daño interno en el caso de que ésta presente

resistencia inadecuada, por ejemplo, por la falta de reticulación. En vista que los HIPS en este trabajo tengan poca o nula injercción y reticulación, los procesos de moldeo pudieron provocar posiblemente segregación de fases o daño en las partículas disminuyendo su capacidad a soportar esfuerzos.

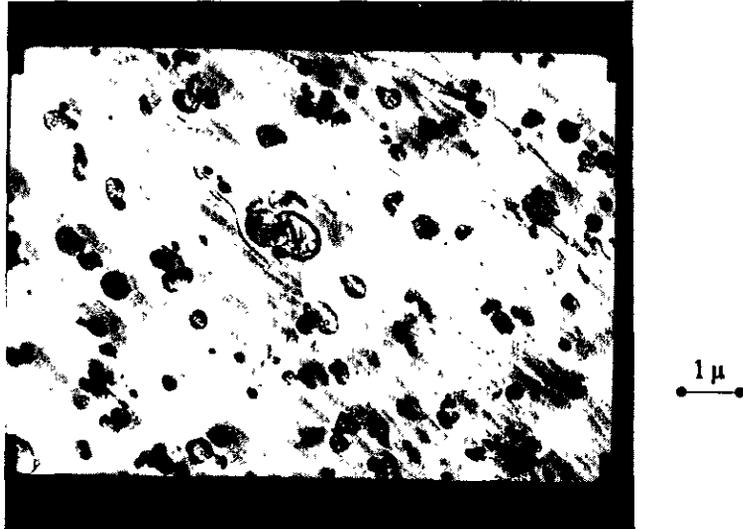


Figura 2.19 Morfología de S1-7 (PS 1/8% hule 5) obtenida por TEM a una ampliación 10.0X.

Desde el punto de vista termodinámico, el incremento del M_w en los SBR's produjo HIPS con menor dispersión de hule, puesto que el ΔS^M tiende a cero cuando el M_w tiende a infinito, esto quiere decir que la mezcla o el HIPS se hizo más incompatible con el incremento del peso molecular. Usando este criterio termodinámico con los resultados mostrados en las secciones anteriores determinaron que para la modificación del poliestireno cristal, no fue conveniente utilizar copolímeros de estireno-butadieno SBR's de alto peso molecular vía el proceso de extrusión simple.

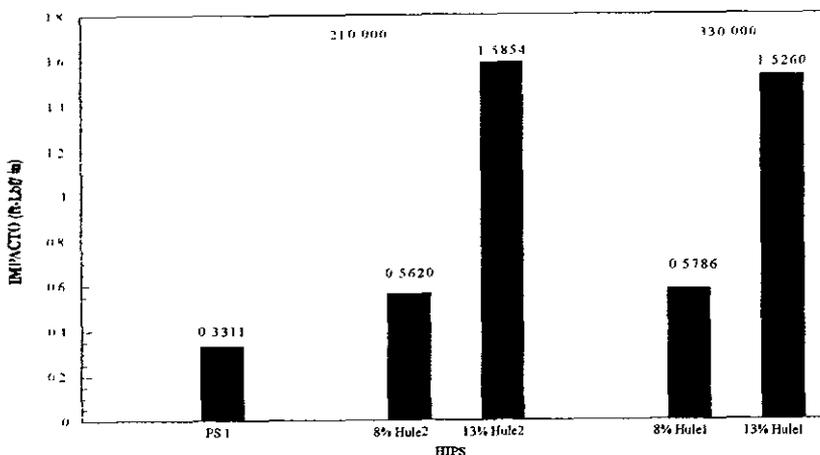
II.4.2 Efecto del peso molecular M_w .

Para analizar el efecto del peso molecular M_w del SBR sobre las propiedades del HIPS, se seleccionaron dos hules que por sus características presentó similitudes en estructura (en este caso ambos son estrellas de cuatro ramas) y composición (contenido de estireno del 30%), no así en el peso molecular, puesto que el hule2 tiene uno de 210 000 g/gmol y el hule 1 tiene uno de 330 000 g/gmol Este efecto es uno de los más interesantes, puesto que no existen trabajos donde se exprese la influencia del peso molecular del agente modificador en las propiedades del HIPS.

II.4.2.1 Efecto del peso molecular M_w en la resistencia al impacto Izod ranurado.

Para poder inferir sobre el efecto de esta variable, la figura 2 20 presenta los valores de la resistencia al impacto Izod ranurado contra la concentración de SBR adicionado al PS 1; para HIPS hechos con SBR's estrellas de cuatro ramas. Se observa que para este tipo de copolimeros de estireno-butadieno estrella de cuatro ramas en el intervalo de peso molecular M_w y de concentración de hule seleccionados no se mostró evidencia de algún tipo de influencia del peso molecular M_w .

Suponiendo que la morfología de las fases obtenida en estos HIPS sea parecida a la presentada en la sección anterior con los hules 4 y 5, el incremento en el peso molecular no modificó mucho el tamaño, forma y distribución de las partículas de hule. A partir de esta suposición es posible explicar que el desempeño de los HIPS's no mostró incremento en la resistencia al impacto Izod ranurado en el intervalo de pesos moleculares investigado debido a que el tamaño de las partículas de hule fue muy similar para ambos casos.



SBS estrella tetraacoplado

Figura 2.20 Efecto del M_w en la resistencia al impacto Izod ranurado empleando PS 1.

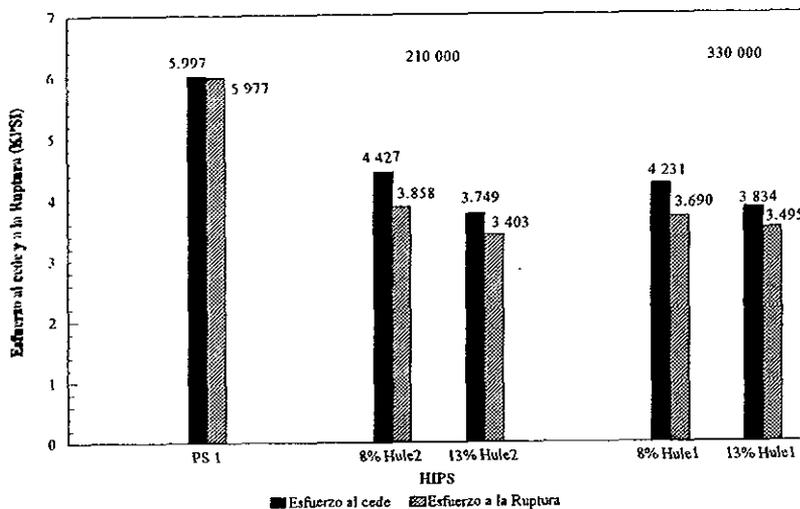
II.4.2.2 Efecto del peso molecular M_w en la resistencia a la tensión.

El efecto del peso molecular M_w en la resistencia a la tensión para los HIPS's hechos con poliestireno cristal se muestra en la figura 2 21, donde se muestran los esfuerzos de cedencia y de ruptura en función de la concentración de SBR adicionado a la matriz. Se presentan dos HIPS's hechos con SBR's de características semejantes diferenciándose únicamente en el peso molecular M_w . Los esfuerzos de cedencia y de ruptura disminuyeron con la adición de SBR en la matriz poliestirénica; por ejemplo: para el S1-3 (8% hule 2 de M_w de 210 000 g/gmol) disminuyó el esfuerzo de cedencia a 4.427 KPSI tomando como referencia el

comportamiento del PS 1 y el esfuerzo de ruptura a 3.858 KPSI representando para el primer esfuerzo un 26% de disminución y para el segundo esfuerzo un 36% de disminución

Analizando los datos al 8% en peso de hule adicionado al PS 1, se observa en la figura 2 21 que el incremento en el M_w produjo una ligera disminución de los esfuerzos de cedencia y de ruptura. Este efecto fue menor con los HIPS con 13% en peso de hule. Esto es lo esperado puesto que la adición de un material flexible produce que la matriz plástica pierda rigidez.

Debido a que el efecto del peso molecular demostró que las partículas formadas por el mezclado para HIPS empleando SBR's de diferente peso molecular no fueron muy diferentes, es posible explicar que se presentara solo una ligera disminución de los esfuerzos en tensión. Esto quiere decir que la poca diferencia entre el tamaño de las partículas de hule para ambos HIPS hizo que la rigidez de la matriz poliestirénica se mantuviera similar



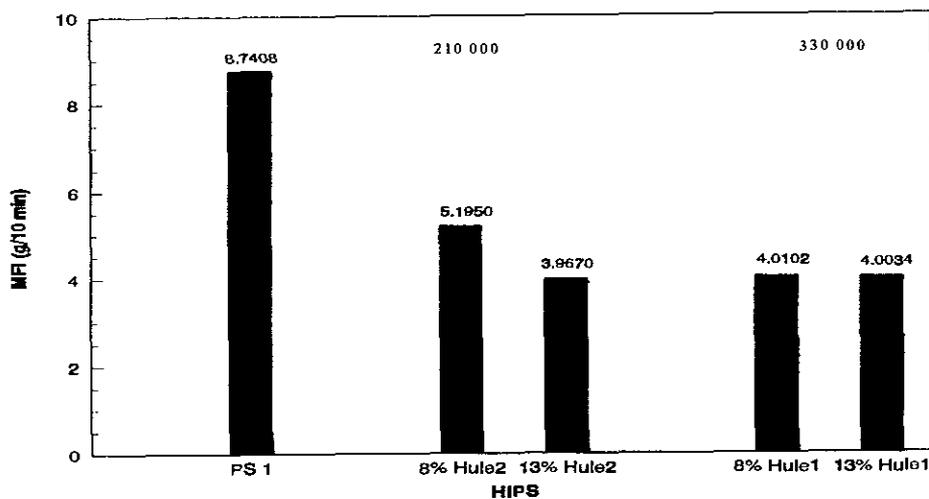
SBS Estrella Tetraescopado

Figura 2.21 Efecto del M_w en la resistencia a la tensión utilizando PS 1.

II.4.2.3 Efecto del peso molecular M_w en el índice de flujo en fundido.

La figura 2 22 muestra los datos del índice de flujo en fundido, MFI, contra la concentración de SBR adicionado para dos SBR's de diferente M_w . En primer lugar es conveniente mencionar que hules de la misma composición con peso molecular por encima de 100 000 g/gmol tienen alta resistencia al flujo, en donde el MFI de estos SBR's incluso no alcanzaron 0.5 g/10 min

Los resultados concuerdan con observaciones reportadas por varios autores en el sentido de que polímeros semejantes en composición y morfología pero de peso molecular mayor describen mayor resistencia al flujo. A bajas concentraciones de hasta el 8% de SBR adicionado, el efecto del peso molecular del hule en el HIPS es notorio, sin embargo, a mayor concentración de hule ambos HIPS presentan la misma resistencia al flujo porque predomina el efecto del hule sobre la mezcla. Por ejemplo, el S1-3 (PS 1/8% hule 2, M_w del hule 2 de 210 000 g/gmol) tiene un MFI de 5.195 g/10 min y el S1-1 (PS 1/8% hule 1, M_w del hule 1 de 330 000 g/gmol) tiene un MFI de 4.010 g/10 minutos. Con respecto al poliestireno cristal PS 1, el S1-1 disminuyó 54% y el S1-3 disminuyó 41%; sin embargo, con el incremento al 13% en peso de hule esta diferencia entre los HIPS hechos con los SBR disminuyó, así el S1-2 disminuyó 54.2% y para el S1-4 disminuyó 54.6%, por lo que en este porcentaje de SBR adicionado no existe efecto del M_w .



BBB Estrella Tetraacoplado

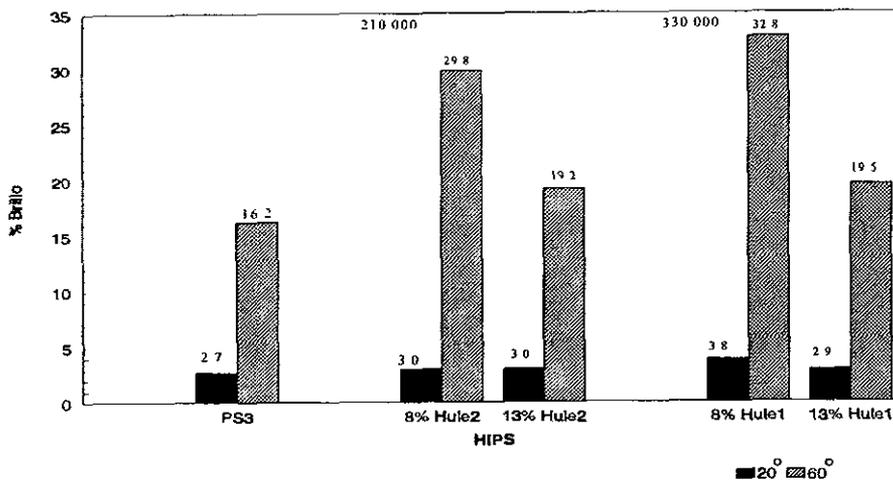
Figura 2.22 Efecto del M_w en el índice de flujo en fundido utilizando PS 1.

II.4.2.4 Efecto del peso molecular M_w en el brillo.

Por tratarse de una medida relativa, el brillo de estos HIPS's se evaluó tomando como referencia el brillo del PS 3, el cual es un HIPS conteniendo 8% de hule injertado y obtenido vía un proceso de copolimerización en masa. El valor de brillo a 60° del PS 3 fue de 16.2%; en relación con este valor, los valores de los HIPS obtenidos por extrusión superaron este valor, inclusive con 13% en peso de SBR, el brillo de los HIPS's resultó superior al del HIPS comercial PS 3.

El efecto del peso molecular M_w en el brillo para HIPS's hechos con PS 1 se muestra en la figura 2.23, donde se presentan los valores de brillo para SBR's de diferente M_w variando la

concentración de SBR adicionado. A la concentración de 8% en peso de SBR se observa que SBR's estrella de cuatro ramas de mayor peso molecular presentaron mayor brillo que SBR's de menor peso molecular, aunque a la concentración de 13% en peso de SBR este efecto se anula. Esta anulación del efecto del brillo no se puede deber al incremento en el tamaño de la partícula como efecto del peso molecular, puesto que de los resultados de impacto Izod y de morfología de las fases se determinó que el tamaño de las partículas fue similar para ambos HIPS's. Una posible explicación puede ser que el incremento en la concentración de SBR adicionado provoca saturación de la matriz poliestirénica con partículas de hule dando más imperfecciones en la superficie del material, disminuyendo por lo tanto el brillo. Confirmando lo arriba mencionado, en la figura 2.23 se observa que el incremento en la concentración de SBR adicionado produjo que el brillo en el HIPS disminuyera.



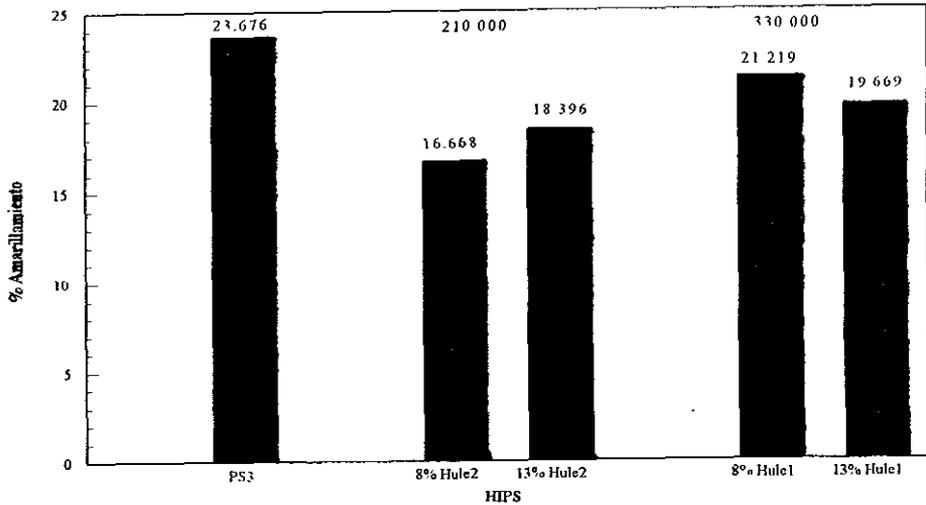
SBS Estrella Tetraacoplado

Figura 2.23 Efecto del M_w en el porcentaje de brillo utilizando PS 1.

II.4.2.5 Efecto del peso molecular M_w en el amarillamiento.

Al igual que en el caso de brillo, se tomó al PS 3 como material de referencia en la medición de esta propiedad. En la figura 2.24 se presenta el porcentaje de amarillamiento de HIPS hechos a partir de PS 1 y SBR's de diferentes M_w . Es notable que el amarillamiento de los HIPS resultó ser menor que en el poliestireno comercial PS 3 (recordar que el PS 3 tiene 8% de hule en forma de partículas), aún en los casos de mayor concentración de hule (13%).

Se observa mayor amarillamiento en HIPS producidos a partir de SBR's del mayor peso molecular M_w (330 000 g/gmol), sin embargo, no hay una tendencia en cuanto al contenido relativo de hule, por ejemplo el S1-1 (PS 1/8% hule 1, M_w del hule 1 de 330 000 g/gmol) tuvo un amarillamiento mayor que para el S1-3 (PS 1/8% hule 2, con M_w del hule 2 de 210 000 g/gmol).



SBR Estrella Tetraacoplado

Figura 2.24 Efecto del M_w en el porcentaje de amarillamiento utilizando PS 1.

II.4.3 Efecto de la macroestructura (SBR estrella o lineal).

Otro parámetro de interés para el diseño de nuevos y mejores modificadores de impacto es la macroestructura; es decir, la forma que tiene la cadena polimérica del SBR, que puede ser lineal o en forma de estrella, ya que ésta puede contribuir a determinar la interacción entre el SBR y la matriz de PS. Los SBR's que se investigaron fueron producidos vía polimerización aniónica en solución; consecuentemente, se entiende por lineal aquel que no tiene ramificaciones; en tanto que un SBR en forma de estrella se produce acoplando el polímero lineal mediante un agente acoplante que tiene la capacidad de reaccionar con dos o más cadenas vivas de polímero lineal. Los SBR's en forma de estrella que se utilizaron en este trabajo tienen cuatro ramas.

El conocimiento certero de este parámetro permite conocer tal efecto en las propiedades del HIPS. Recordando que el reforzamiento del poliestireno depende de la reticulación, injercción, fracción volumen de hule y morfología de las fases del sistema, es importante conocer la macroestructura de los SBR's que se van a emplear para la obtención de HIPS.

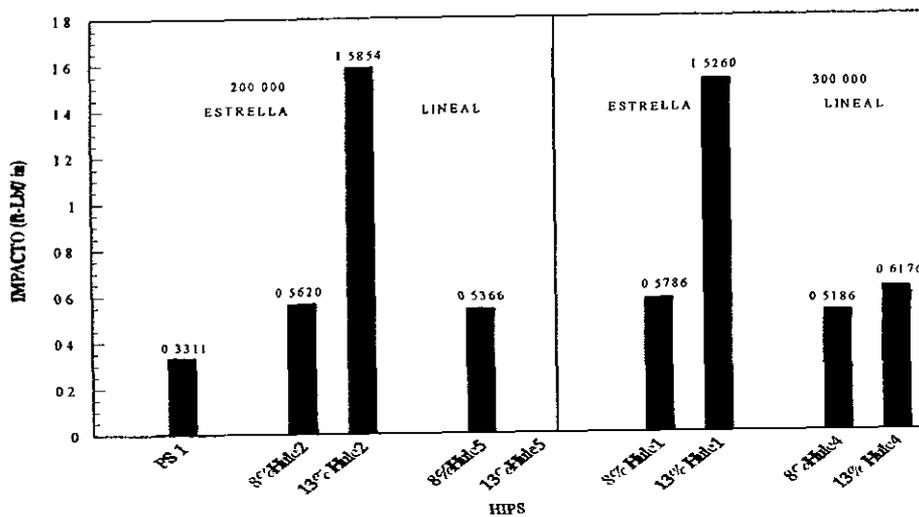
II.4.3.1 Efecto de la macroestructura en la resistencia al impacto Izod ranurado.

La resistencia al impacto Izod ranurado fue afectada por el tipo de estructura, lineal o estrella de cuatro ramas, del copolímero de estireno-butadieno SBR. La figura 2 25 muestra los

valores de impacto Izod ranurado en función de la concentración del SBR en HIPS's producidos a partir de PS 1 y SBR's de diferentes macroestructura

Primeramente, el incremento en la concentración de SBR adicionado, la resistencia al impacto no tuvo un aumento significativo, ya sea para los HIPS con SBR de 210-220 000 g/gmol o con SBR de 330 000 g/gmol.

Por otra parte, el efecto de la macroestructura en el impacto no fue notable para la concentración de 8% en peso de hule. Sin embargo, al 13% en peso de hule se muestra que el HIPS obtenido con un SBR estrella superó un 157% al HIPS obtenido con un SBR de estructura lineal. Esto se puede deber a que factores tales como la adhesión interfacial entre la partícula de hule y la matriz, y la reticulación fueron adecuados cuando se empleó el SBR estrella de cuatro ramas. Este efecto puede estar aunado a un tamaño de partícula más eficiente para soportar mejor los esfuerzos de impacto producido por un SBR estrella con respecto al del SBR lineal. Recordando que la figura 2.16 y 2.17 muestran la morfología obtenida para el hule 4, en donde el tamaño de partícula fue de aproximadamente 0.1 μm es de esperar por los resultados de impacto que el tamaño de partícula de hule para el HIPS con hule 1 sea mayor.



ASTM D256-Método A. 1/2" X 1/8"

Figura 2.25 Efecto de la macroestructura en la resistencia al impacto Izod usando PS 1.

II.4.3.2 Efecto de la macroestructura en la resistencia a la tensión.

De acuerdo con la sección I.8.1.1, los esfuerzos de cedencia y de ruptura de un material representan la capacidad que tiene éste para soportar esfuerzos de tensión. En la figura 2.26 se presentan los esfuerzos tanto de cedencia como de ruptura hechos a partir de PS 1 y diferentes tipos de SBR's, en función de la cantidad relativa de SBR. Entendiendo como resistencia a la

tensión la capacidad de soportar esfuerzos de cedencia y de ruptura durante la prueba de tensión, se encontró que para los HIPS's hechos con SBR's de 200 000 g/gmol, un SBR estrella de cuatro ramas produjo HIPS's con mayor resistencia a la tensión que un SBR lineal, por ejemplo, en el esfuerzo de cedencia, un HIPS hecho con hule 2 superó un 10% al del HIPS hecho con hule 5. En cambio para los HIPS's hechos con SBR de 300 000 g/gmol, la macroestructura no tuvo una influencia clara en la resistencia a la tensión

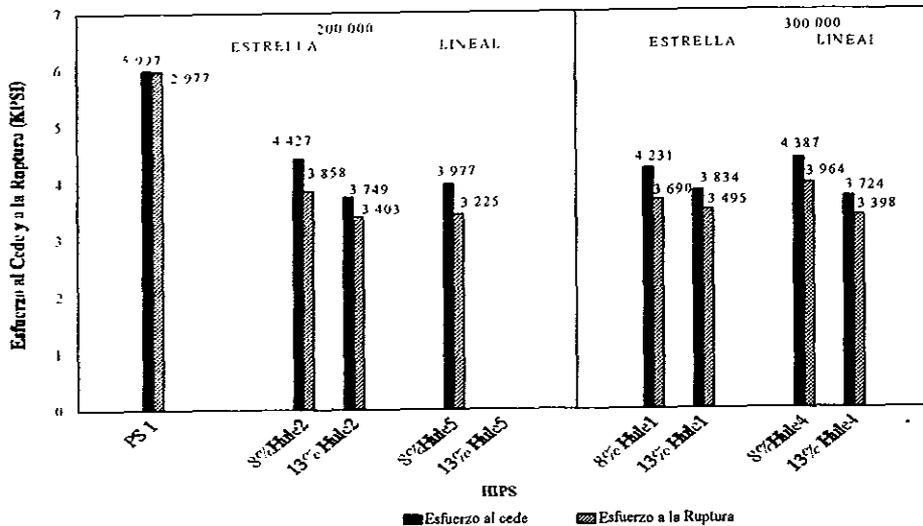


Figura 2.26 Efecto de la macroestructura en la resistencia a la tensión usando PS 1.

II.4.3.3 Efecto de la macroestructura en el índice de flujo en fundido (MFI).

El efecto que tiene la macroestructura del SBR en la forma como el HIPS se comporta en el procesamiento resulta de interés para poder elucidar acerca de que tipo de estructura no disminuye en demasía el índice de flujo en fundido. Este parámetro es obtenido como se mencionó en las secciones I.8.1.5 y II.3.4, y sirve de referencia para la comercialización de los materiales poliméricos a escala industrial.

El empleo del poliestireno cristal PS 1 produjo HIPS's con los cuales es posible elucidar el efecto de la macroestructura de un SBR, la figura 2.27 presenta los valores del índice de flujo en fundido en función de la concentración de SBR adicionado al poliestireno cristal. Para comenzar el análisis, la adición de SBR en el poliestireno cristal disminuyó considerablemente el índice de flujo en fundido, ya que se muestra en la figura una disminución de un valor de 8.7 a 4.7 g/10 min.

Un incremento en el porcentaje de SBR del 8 al 13% no produjo un cambio importante en el índice de flujo en fundido, independientemente de la estructura y peso molecular del SBR.

En conclusión, la modificación de poliestireno cristal con cualquiera de los SBR's empleados en cantidades del 8 y 13% de SBR en peso, produce HIPS con MFI entre 4 y 5 g/10 min, que es sustancialmente menor que aquel del poliestireno cristal (8.7 g/10 min). Esto se debe a que tanto las cantidades utilizadas de SBR (8 y 13% en peso), como los pesos moleculares (200 000 a 300 000 g/gmol) son relativamente grandes, ya que, independientemente de la compatibilidad y distribución que se pueda tener entre el SBR y el Poliestireno cristal, la parte elastomérica del HIPS opone una mayor resistencia al flujo, como lo muestra el hecho que estos SBR's tengan MFI cercanos a cero

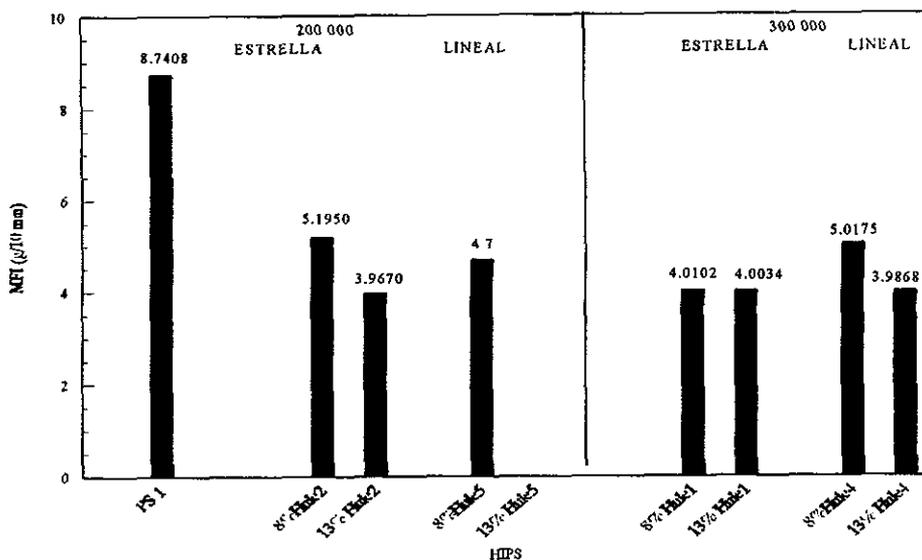


Figura 2.27 Efecto de la macroestructura en el índice de flujo en fundido usando PS 1.

II.4.3.4 Efecto de la macroestructura en el brillo.

De los parámetros de apariencia que más se deben cuidar en la obtención de HIPS es el brillo, puesto que como se mencionó en las secciones I.8.1.6 y II.3.2, éste depende de la compatibilidad del material elastomérico dispersado en la matriz rígida o plástica. Los análisis que se realizaron en este trabajo se basaron en los resultados obtenidos en el ángulo de 60° por ser el ángulo en donde se presentaron las mayores diferencias en esta propiedad.

El efecto que tiene la macroestructura en el brillo de HIPS obtenidos con poliestireno cristal se muestra en la figura 2.28, en la cual se presentan los valores de brillo contra la concentración de SBR adicionado a la matriz para HIPS. Se observa que generalmente los SBR's lineales produjeron HIPS's con mayor brillo que los SBR's estrella de cuatro ramas. Puesto que el brillo es un parámetro que se mide por el efecto de la reflexión de una superficie dada, los resultados indican que HIPS's hechos con SBR's de estructura lineal presentaron

mayor reflexión. Esto puede deberse a que la estructura lineal haya favorecido la formación de partículas de hule dispersas, con mayor capacidad para orientarse en la superficie del material y por consiguiente, a mejorar la reflexión en la superficie del HIPS.

Con respecto al incremento en la concentración de SBR en el poliestireno cristal, la figura 2.28 muestra que independientemente del tipo de estructura y peso molecular, el brillo disminuyó. Esto se puede explicar con el hecho que el aumento en la concentración de SBR puede provocar que la cantidad y tamaño de las partículas de hule aumente, y por lo tanto afecte el brillo.

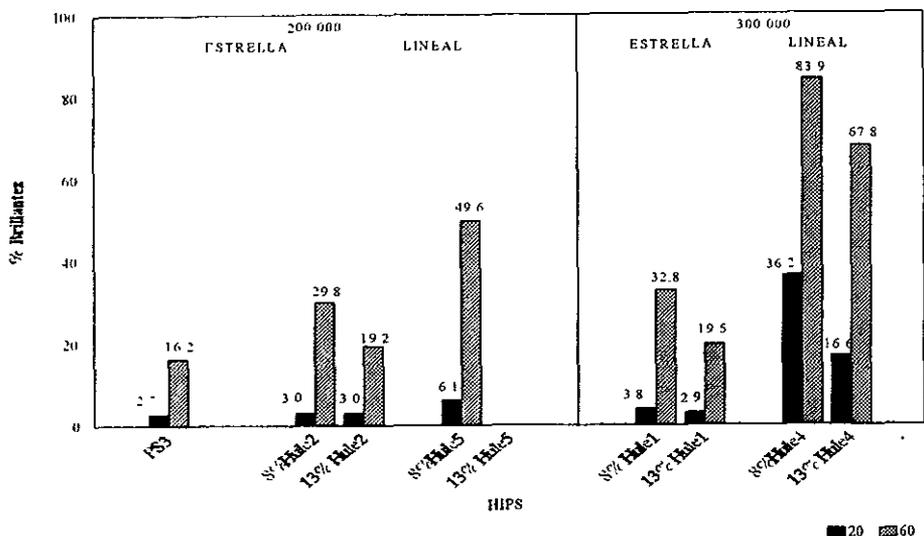


Figura 2.28 Efecto de la macroestructura en el brillo usando PS 1.

II.4.3.5 Efecto de la macroestructura en el amarillamiento.

En la figura 2.29 se presenta el amarillamiento de HIPS's obtenidos con macroestructura diferente en función de la concentración de SBR adicionado; se observa que para HIPS hechos con M_w de 200 000 g/gmol, el amarillamiento fue menor que en el poliestireno comercial PS 3. Para este mismo M_w , un HIPS obtenido con SBR estrella de cuatro ramas presentó menor amarillamiento que un HIPS hecho con SBR lineal. Este último efecto, se presentó de igual manera para los HIPS's obtenidos con SBR's de 300 000 g/gmol, siendo aún más clara esta tendencia. Por lo que se puede decir que, si bien un SBR lineal dio HIPS's con alto brillo, también se obtuvieron HIPS's con mayor amarillamiento, como se observó en los resultados.

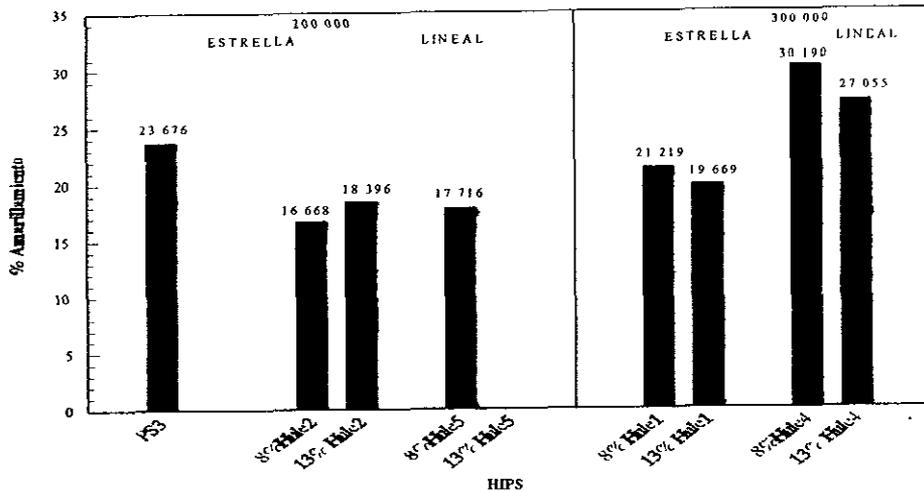


Figura 2.29 Efecto de la macroestructura en el amarillamiento usando PS 1.

II.5 Conclusiones.

El mezclado físico del poliestireno cristal y copolímeros de estireno-butadieno SBR's utilizando una extrusora como equipo de mezclado dio como resultado la formación de un material similar al HIPS. Se demostró que el SBR se dispersó en la matriz en forma de pequeñas partículas de 10 μm o menores, dependiendo del tipo de hule empleado para la obtención del HIPS. También se demostró que HIPS's con partículas pequeñas produjeron materiales con mayor brillo pero con menor nivel de reforzamiento en la resistencia al impacto Izod ranurado. Estos SBR's presentaron una micromorfología donde se muestran dominios de butadieno y de estireno dentro de las partículas de hule dispersas en la matriz. Estos microdominios de estireno dentro de la partícula de butadieno posiblemente presenten propiedades similares a las oclusiones formadas en partículas de HIPS obtenidos vía un proceso de masa y actúen como aquellas, para incrementar la eficiencia de las partículas de hule en la absorción de energía de impacto.

En la prueba de resistencia a la tensión, la adición de un SBR en el poliestireno cristal cambió el comportamiento del material, de uno rígido y quebradizo a uno flexible y dúctil, como lo demostró el comportamiento de la curva esfuerzo-deformación. Los esfuerzos tanto de cedencia como de ruptura en tensión disminuyeron y la capacidad del material a soportar mayores deformaciones después del punto de cedencia aumentó, esto quiere decir que, la elongación de ruptura aumentó su valor. El módulo elástico disminuyó conduciendo a materiales menos rígidos que el poliestireno original. En la resistencia a la flexión, el hecho de aumentar la concentración de SBR en el poliestireno, disminuyó el esfuerzo de cedencia y el módulo elástico de flexión. La resistencia al impacto Izod ranurado aumentó siendo más efectivo este efecto a concentraciones mayores del 10% en peso de SBR. La temperatura de

deflexión HDT mostró ser independiente de la cantidad de SBR adicionado, por lo que no mostró variaciones significativas en su valor original. Los HIPS mostraron una disminución significativa en el índice de flujo en fundido MFI. El brillo obtenido con estos copolímeros fue satisfactorio mostrando valores hasta del 84% con hule 4 (SBR lineal) y el incremento en la concentración de SBR disminuyó esta propiedad. Con respecto al amarillamiento, los resultados no mostraron una tendencia única sino que fue función del tipo de SBR adicionado

Efecto del peso molecular M_w . No se mostró algún tipo de efecto en la resistencia al impacto Izod ranurado. En los esfuerzos de tensión produjo una ligera disminución de sus valores con el incremento del M_w del SBR empleado, el MFI disminuyó con el aumento del M_w , el brillo a bajas concentraciones de hule aumentó con el incremento en el M_w , sin embargo, al 13% en peso de SBR este efecto prácticamente se anuló. El amarillamiento aumentó con el incremento en el M_w en todo el intervalo de concentración investigado.

Efecto de la macroestructura. A bajas concentraciones de SBR, no se mostró efecto por esta variable en la resistencia al impacto Izod ranurado aunque al 13% en peso de SBR de peso molecular alto, los SBR's estrella de cuatro ramas produjeron HIPS con mayor impacto que los de estructura lineal. En tensión, los SBR's lineales produjeron que los esfuerzos de cedencia y de ruptura disminuyeran más que con SBR's estrella. En este caso el MFI tuvo una tendencia única y fue función del tipo y concentración adicionada de SBR. La estructura lineal impartió mayor brillo al HIPS obtenido que la estructura estrella, por lo que en este caso la estructura resultó ser un parámetro crítico para la calidad del material (referente a la apariencia). Si bien los SBR's de estructura lineal dieron mayor brillo también produjeron mayor amarillamiento que SBR's de estructura estrella.

CAPITULO III

**PRODUCCIÓN DE HIPS VÍA LA EXTRUSIÓN SIMPLE DE UN
POLIESTIRENO MEDIO IMPACTO Y DIFERENTES COPOLÍMEROS
DE ESTIRENO Y BUTADIENO (SBR's) ANIÓNICOS**

CAPÍTULO III. PRODUCCIÓN DE HIPS VÍA LA EXTRUSIÓN SIMPLE DE UN POLIESTIRENO MEDIO IMPACTO Y DIFERENTES COPOLÍMEROS DE ESTIRENO Y BUTADIENO SBR's ANIÓNICOS

III.1 Objetivo general.

Investigar el efecto de la estructura de copolímeros de estireno y butadieno SBR's obtenidos vía solución aniónica, sobre las propiedades de materiales poliestirénicos obtenidos vía la extrusión simple de poliestireno medio impacto y dichos SBR's

III.2 Desarrollo experimental.

La estrategia fue la misma que en el capítulo anterior, ya que en esta parte de la tesis se cambió únicamente el tipo de poliestireno. En este caso se seleccionó un poliestireno medio impacto, el cual tiene 3% en peso de polibutadieno disperso en forma de partículas tipo salami y usándolo se varió el contenido de SBR adicionado entre el 3% en peso y 10% en peso.

III.2.1 Descripción de los equipos empleados.

Los equipos empleados fueron los mismos descritos en el capítulo anterior, es decir, se empleó la extrusora doble husillo contra-rotacional mostrada en la figura 2 1, así también, para el moldeo de las probetas se empleó la inyectora esquematizada en la figura 2 2

III.2.2 Materiales empleados.

El sistema principal consistió de un poliestireno químicamente injertado con hule y un SBR Al igual que en el capítulo anterior fue necesario emplear aditivos tales como: lubricantes y antioxidantes con la finalidad de facilitar el procesamiento y de evitar degradación excesiva de los materiales, respectivamente.

- A). Poliestireno: PS 2 Poliestireno de mediano impacto Izod, obtenido vía un proceso de polimerización en masa Los detalles de este material se enlistan en la tabla 3 1.

TABLA 3.1 ESPECIFICACIONES DEL POLIESTIRENO MEDIO IMPACTO PS 2.

Características:	PS 2:
Índice de flujo en fundido (g/10 min)	6.345
Impacto Izod (lb-ft/in)	1.139
HDT a 264 PSI (°C)	70.00
Tensión de ruptura (KPSI)	4.198
Tensión de cedencia (KPSI)	4.358
Elongación de ruptura (%)	30.586
Elongación de cedencia (%)	1.392
Módulo elástico en tensión (KPSI)	456.586
Contenido de hule (%)	3%
Tipo de hule adicionado	Hule medium-cis.

- B). Copolímeros de estireno y butadieno de estructura lineal o estrella de cuatro ramas, medium-cis con bajo contenido de vinilos (alrededor del 10%) obtenidos vía solución aniónica, algunas de sus características principales se muestran en la tabla 2.2.
- C). Antioxidantes:
- Irganox 1010, $C_{73}H_{108}O_{12}$ Tetrakis (metileno(3,5-di-terbutil-4-hidroxihipocinamato)) metano fabricado por Ciba-Geigy
 - BHT $C_{14}H_{23}O$ 2,6-diterbutil-p-cresol.
- D) Lubricantes:
- Estearato de magnesio.
 - Loxamide

III.2.3 Estrategia experimental.

En la tabla 3.2 se resumen los experimentos realizados para el poliestireno medio impacto, por lo que, el S2-0 corresponde al PS 2 puro, el experimento S2-1 al HIPS obtenido con PS 2 y un 3% de hule 1, el S2-3 es un HIPS obtenido usando PS 2 y un 10% de hule 1, el S2-4 al HIPS con PS 2 y un 3% de hule 2, y así sucesivamente.

TABLA 3.2 HIPS OBTENIDOS VÍA EXTRUSIÓN

HIPS con PS 2:	Composición Respectiva:
S2-0	100% PS 2
S2-1, S2-2 y S2-3	3, 5 y 10% hule 1.
S2-4, S2-5 y S2-6	3, 5 y 10% hule 2.
S2-7, S2-8 y S2-9	3, 5 y 10% hule 3.
S2-10, S2-11 y S2-12	3, 5 y 10% hule 4.
S2-13, S2-14 y S2-15	3, 5 y 10% hule 5.
S2-16, S2-17 y S2-18	3, 5 y 10% hule 6.

Se usaron las siguientes relaciones para cada aditivo empleado: 0.2 phr de BHT (0.2 gr de BHT/100 gr de SBR), 0.2 phr de Irganox-1010, 1.0 phr de Loxamide y 3.0 phr de estearato de magnesio.

III.2.4 Procedimiento de mezclado.

Se emplearon las mismas condiciones de preparación de materiales a extruir, de operación de la extrusora, así como aquellas recomendaciones para la caracterización de los materiales obtenidos en el capítulo II.

III.3 Presentación de resultados.

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas de caracterización de HIPS como son la resistencia a la tensión, a la flexión y al impacto Izod ranurado; el índice de flujo en fundido y, la microscopía electrónica de transmisión. Estas pruebas se realizaron con la finalidad de observar el efecto del tipo y concentración de SBR en los HIPS obtenidos; así como para poder establecer como se afectan las propiedades del HIPS variando el peso

molecular, la macroestructura y/o el contenido de estireno del modificador de impacto (SBR) La forma como se realizó la caracterización de los HIPS's se describió en el capítulo anterior

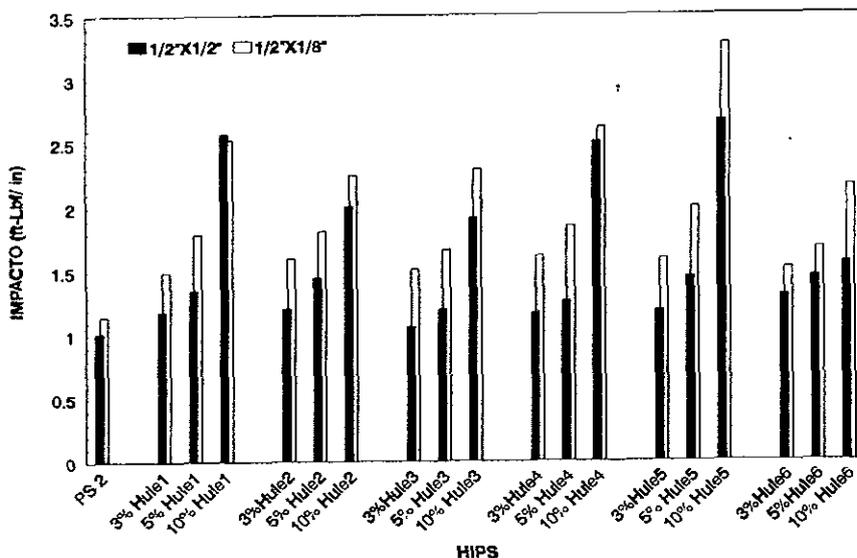
III.3.1 Resistencia al impacto Izod ranurado.

Los resultados para los HIPS obtenidos con este poliestireno y cada copolímero de estireno-butadieno (SBR) usado se muestran en la tabla 3.3 en donde la primera fila corresponde al poliestireno base, y cada fila remarcada corresponde a los HIPS's donde se comenzó a utilizar un SBR diferente. Se tabulan los resultados para ambos tamaños de probetas empleadas, es decir, para las probetas de ½ pulg X ½ pulg y para las de ½ X 1/8 pulg

TABLA 3.3 DATOS DE IMPACTO IZOD RANURADO PARA LOS HIPS USANDO PS 2

HIPS:	IMPACTO IZOD RANURADO:	
	1/2"X1/2"	1/2"X1/8"
	ft-lb _p /in	
S2-0	1.0106	1.1391
S2-1	1.1833	1.4913
S2-2	1.3451	1.7886
S2-3	2.5660	2.5212
S2-4	1.1984	1.5952
S2-5	1.4463	1.8102
S2-6	2.0031	2.2421
S2-7	1.0559	1.5123
S2-8	1.1959	1.6598
S2-9	1.9132	2.2855
S2-10	1.1647	1.6128
S2-11	1.2504	1.8479
S2-12	2.5028	2.6167
S2-13	1.1778	1.5875
S2-14	1.4446	1.9933
S2-15	2.6609	3.2647
S2-16	1.2994	1.5166
S2-17	1.4470	1.6699
S2-18	1.5548	2.1516

La figura 3.1 presenta el valor de impacto para cada HIPS empleando poliestireno medio impacto en función de la concentración de SBR utilizado. Como era de esperarse, el aumento en la concentración de SBR adicionado provocó que el impacto en los HIPS resultantes se incrementara dependiendo del SBR empleado. Se observa claramente que el SBR que dio el HIPS con mayor impacto fue un SBR lineal de M_w de 220 000 g/gmol (hule 5).



ASTM D256- Método A.

Figura 3.1 Impacto IZOD para los HIPS con PS 2.

III.3.2 Determinación de brillo.

Los datos para cada HIPS obtenido se muestran en la tabla 3 4, donde se tabulan los resultados para los ángulos a 20° y 60°. En esta tabla, la primera fila muestra los datos para el poliestireno base, y en las filas con números remarcados se resalta el hecho de que hubo un cambio de SBR durante la producción de los HIPS's

El brillo en los HIPS obtenidos con poliestireno medio impacto se muestran en la figura 3 2 en función de la concentración de SBR adicionado En este poliestireno se tuvieron las siguientes tendencias

1. Con SBR's estrellas de cuatro ramas (hules 1 y 2), así como en el SBR multibloque (hule 3) y en los SBR's lineales (hules 5 y 6) el brillo no se modificó mayormente con el incremento de la concentración de SBR;
2. Con SBR's lineales de alto peso molecular (hule 4), el incremento en la concentración de SBR mejoró aún más el brillo Se muestra, además que el hule 4 dio HIPS con valores altos de brillo comparándolo con los demás SBR's empleados y que el peor modificador para esta propiedad resultó ser el hule 6.

TABLA 3.4 DATOS EXPERIMENTALES DE BRILLO PARA LOS HIPS CON PS 2.

HIPS:	Brillo (%):	
	20°	60°
S2-0	3.6	29.0
S2-1	5.3	33.3
S2-2	6.1	34.3
S2-3	6.1	32.8
S2-4	7.2	36.5
S2-5	5.9	29.8
S2-6	5.2	29.5
S2-7	4.7	30.2
S2-8	5.4	30.2
S2-9	4.8	28.2
S2-10	7.7	40.4
S2-11	9.0	43.2
S2-12	10.4	45.8
S2-13	4.1	28.5
S2-14	5.1	30.8
S2-15	5.2	29.7
S2-16	4.7	27.4
S2-17	4.6	26.0
S2-18	2.4	17.7

Para explicar estas tendencias se puede utilizar la morfología que adopta el SBR adicionado en la matriz. Como se demostró en el capítulo anterior en la sección II.4.1, estos SBR's dan partículas esféricas de tamaño dependiente del tipo de SBR empleado, por lo que, se supone que SBR's estrellas de cuatro ramas disminuyen el brillo, debido a que tales SBR's producen partículas lo suficientemente grandes como para afectar esta propiedad.

El SBR multibloque no modificó mayormente el brillo, posiblemente porque las partículas obtenidas fueron pequeñas. Esto se comprueba con el hecho de que, la resistencia al impacto Izod ranurado en estos HIPS's fue la menor con respecto a los otros SBR's utilizados con este poliestireno.

Los SBR's lineales dieron partículas más pequeñas que en los casos anteriores, ya que estos SBR's mejoraron el brillo del poliestireno medio impacto, excepto con el SBR de menor peso molecular, Hule 6, el cual presentó la mayor resistencia al impacto pero el menor brillo. De acuerdo a algunos autores^(2,11,34), la resistencia al impacto se mejora con un tamaño óptimo de partícula de hule; aunque el incremento en el tamaño de partícula de hule provoca que el brillo disminuya drásticamente.

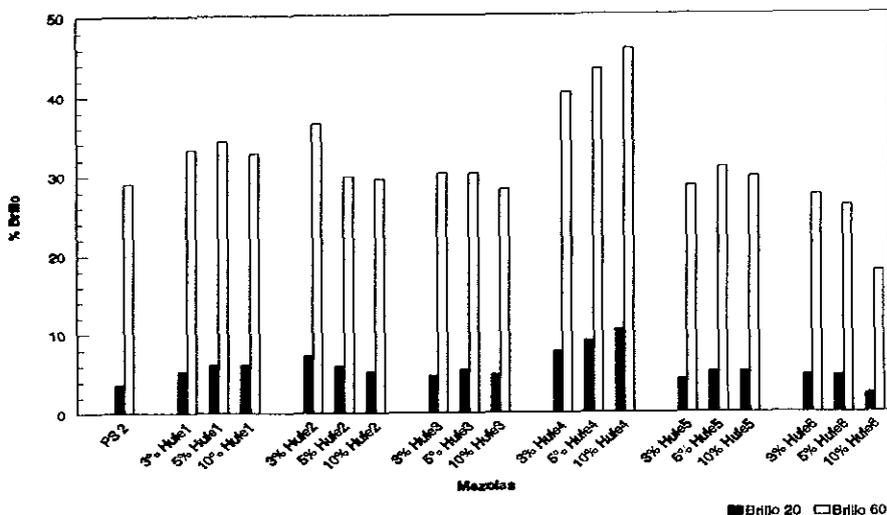


Figura 3.2 Porcentaje de brillo para los HIPS con PS 2.

III.3.3 Determinación de amarillamiento.

Esta prueba se realizó de acuerdo a la norma de ASTM D1925, el procedimiento que se siguió fue el descrito en el capítulo anterior y el estándar para la serie de HIPS obtenidos con este poliestireno, fue el poliestireno medio impacto puro.

Los resultados experimentales de esta prueba se reportan en la tabla 3.5 donde la primera fila representa el caso del poliestireno base y los números remarcados denotan el hecho de que se cambió a un SBR diferente para la modificación del poliestireno, por ejemplo, el S1-1 es un HIPS hecho con PS 2 y 3% en peso de hule 1; el S1-4 es un HIPS hecho con PS 2 y 3% en peso de hule 2, así sucesivamente.

Los HIPS's producidos con poliestireno medio impacto PS 2 se muestran en la figura 3 3 donde se presenta el porcentaje de amarillamiento en función de la concentración de SBR adicionado en la matriz poliestirénica. En esta figura se muestra que, en general, la adición de hule en un poliestireno de mediano impacto produjo poco amarillamiento con excepción de dos puntos que se dispararon, los cuales corresponden al 3% en peso de hule 2 y 10% en peso de hule 4.

En estos HIPS's no se encontró una tendencia aceptable para poder elucidar sobre el efecto de la estructura y composición de los SBR's empleados; sin embargo, se resalta el hecho de que en la mayoría de los resultados, el amarillamiento fue más o menos similar en el intervalo de concentración investigado

TABLA 3.5 DATOS DE AMARILLAMIENTO PARA HIPS CON PS 2.

HIPS:	%Amarillamiento PS 2/Hule:
S2-0	24.427
S2-1	27.057
S2-2	25.014
S2-3	25.315
S2-4	33.287
S2-5	21.974
S2-6	22.966
S2-7	24.534
S2-8	23.699
S2-9	27.023
S2-10	23.369
S2-11	25.570
S2-12	33.764
S2-13	19.210
S2-14	20.813
S2-15	22.788
S2-16	24.367
S2-17	21.871
S2-18	25.745

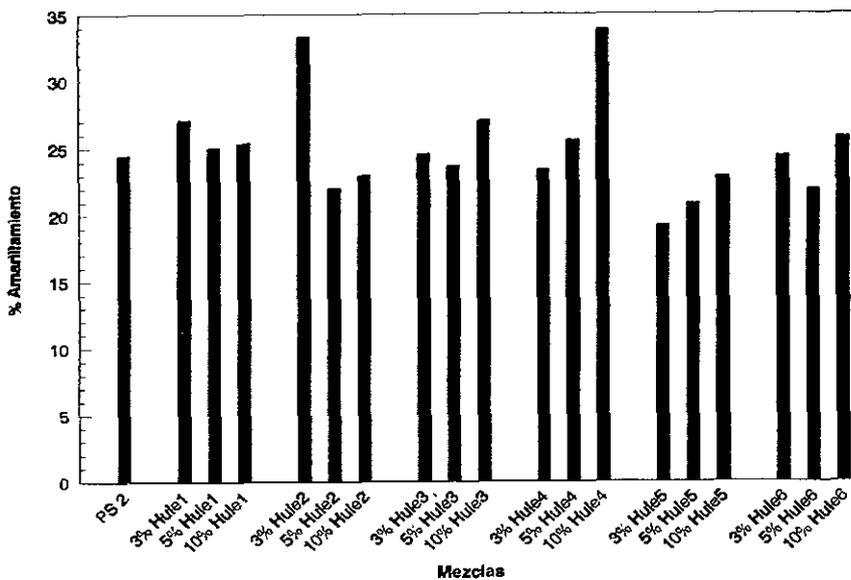


Figura 3.3 Comportamiento del amarillamiento para los HIPS con PS 2.

III.3.4 Determinación del índice de flujo en fundido (MFI).

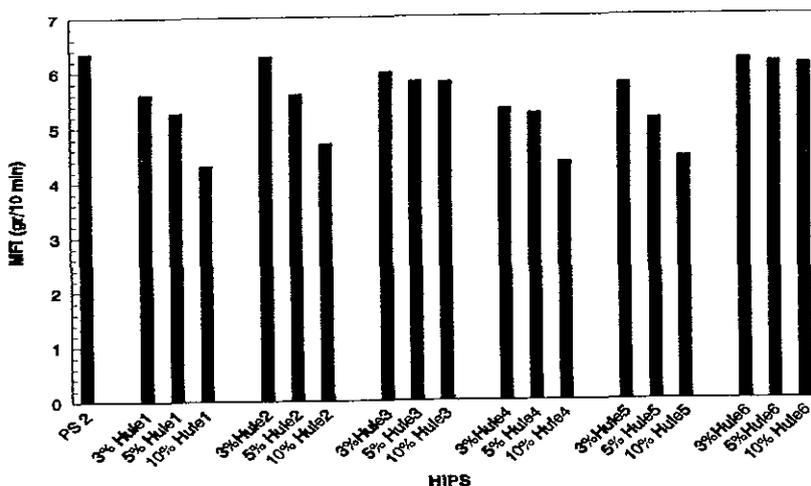
El equipo y el método empleado para esta prueba se describieron en la sección II.3.4 del capítulo anterior. Los resultados de esta prueba para cada HIPS se enumeran en la tabla 3.6. En dicha tabla se presenta en la primera fila el valor del MFI del poliestireno medio impacto PS 2, en las siguientes filas los HIPS con cada uno de los SBR's se señaló en negritas al HIPS donde se hizo cambio de SBR como material elastomérico, es decir, el S2-1 corresponde a un HIPS hecho con PS 2 y hule 1, el S2-4 corresponde a un HIPS hecho con PS 2 y hule 2; así sucesivamente

TABLA 3.6 DATOS EXPERIMENTALES DE MFI PARA HIPS USANDO PS 2

HIPS con PS 2:	MFI (g/10 min.):
S2-0	6.3450
S2-1	5.5990
S2-2	5.2660
S2-3	4.2945
S2-4	6.2783
S2-5	5.5793
S2-6	4.6952
S2-7	5.9800
S2-8	5.7948
S2-9	5.7902
S2-10	5.2977
S2-11	5.2178
S2-12	4.3353
S2-13	5.7393
S2-14	5.1007
S2-15	4.4012
S2-16	6.1717
S2-17	6.1074
S2-18	6.0748

Los resultados antes mencionados se presentan en la figura 3.4, la cual muestra el MFI en función de la concentración de SBR adicionado. Se observa que el incremento en la concentración de SBR produjo una disminución en el MFI. El SBR que más disminuyó este parámetro es el SBR estrella de cuatro ramas de mayor peso molecular (hule 1) y el que menos lo disminuyó fue el SBR lineal de bajo peso molecular (hule 6).

Este resultado concuerda con lo esperado, en donde, el incremento en el peso molecular de materiales elastoméricos produce el incremento en la viscosidad de tal material, así el MFI disminuye debido a que éste último parámetro depende directamente de la viscosidad del material. En este caso, el comportamiento del hule 6 también demostró que el incremento en la concentración de este SBR no tuvo efecto en el MFI del HIPS en el intervalo de concentración investigado



ASTM D1228, Condición G

Figura 3.4 Índice de flujo en fundido para los HIPS con PS 2.

III.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El procedimiento utilizado para observar la morfología de las fases en estos HIPS se describió en la sección II.3.5 del capítulo anterior. La discusión de la morfología obtenida se realiza en la sección de análisis de resultados.

III.3.6 Resistencia a la tensión.

El procedimiento, el equipo y los cálculos desarrollados se describieron en la sección II.3.6. Los resultados para esta prueba se presentan en la tabla 3.7 para los HIPS con poliestireno medio impacto y los SBR's utilizados. En esta tabla se presentan los esfuerzos de cedencia, F-S, y de ruptura, F-R, así como las elongaciones de cedencia, L-S, y de ruptura, L-R, y el módulo elástico E.

El poliestireno medio impacto fue obtenido injertando 3% de hule vía un proceso de masa, teniendo por lo tanto, un material con dos fases y presentando características de un HIPS típico. La figura 3.5 muestra una serie de curvas esfuerzo-deformación para los HIPS obtenidos con este poliestireno PS 2 y con hule 1.

Esta misma figura presenta con la primera curva (sin símbolos) el caso para el poliestireno medio impacto puro, mostrando un comportamiento típico de un HIPS. Las otras curvas corresponden a los experimentos con hule 1 (SBR estrella y M_w de 330 000 g/gmol) notando que, el incremento del contenido de SBR produjo HIPS con menor capacidad de

soportar esfuerzos de cedencia y de ruptura, pero con mayor capacidad de soportar deformaciones, lo cual quiere decir que la rigidez del poliestireno disminuyó.

TABLA 3.7. DATOS EXPERIMENTALES DE TENSION PARA LOS HIPS USANDO PS 2

HIPS:	F-S (KPSI)	F-R (KPSI)	L-S (%)	L-R (%)	MODULO-E (KPSI)
S2-0	4.358	4.198	1.392	30.937	456.586
S2-1	4.002	3.821	1.386	34.242	427.651
S2-2	3.772	3.695	1.343	41.607	417.303
S2-3	3.409	3.402	1.324	42.726	386.981
S2-4	4.041	3.647	1.275	22.580	452.080
S2-5	3.950	3.804	1.304	45.728	435.790
S2-6	3.673	3.501	1.346	48.581	356.854
S2-7	4.214	3.954	1.789	37.193	432.300
S2-8	4.057	3.828	1.825	43.359	414.091
S2-9	3.950	3.720	1.139	48.564	385.291
S2-10	4.292	4.106	1.405	34.507	450.093
S2-11	4.173	3.896	2.344	40.903	418.801
S2-12	3.781	3.417	1.954	41.848	356.262
S2-13	4.286	3.860	1.924	36.502	414.397
S2-14	3.154	3.636	1.594	41.623	390.619
S2-15	3.136	3.229	1.503	47.929	383.949
S2-16	4.105	3.766	1.591	41.768	462.810
S2-17	3.923	3.582	1.312	45.551	391.987
S2-18	3.395	3.213	1.589	53.909	323.546

En la figura 3.5 se observa que las elongaciones de cedencia resultaron muy similares en todos los HIPS, por lo tanto, esta variable resultó ser independiente del contenido de hule empleado. Para las elongaciones de ruptura, el contenido de hule, como era de esperarse, incrementó su valor, así, para el HIPS S2-1 presentó un incremento del 10% con respecto al caso base y el HIPS S2-3 un 38%.

En el caso de los esfuerzos se observa que tanto el esfuerzo de cedencia como el de ruptura disminuyeron a causa de la adición del SBR en la matriz plástica, por ejemplo, el HIPS S2-1 (3% de hule 1) presentó un esfuerzo de cedencia de 4.002 KPSI disminuyendo aproximadamente un 9% con respecto del poliestireno medio impacto puro; y el HIPS S2-3 (10% de hule 1) presentó un esfuerzo de cedencia de 3.409 KPSI, disminuyendo en este caso 28%. En el caso de los esfuerzos de ruptura, se tuvo que el HIPS S2-1 con un valor de 3.821 KPSI disminuyó un 10% con respecto al poliestireno puro (4.198 KPSI) y el HIPS S2-3 disminuyó un 23%.

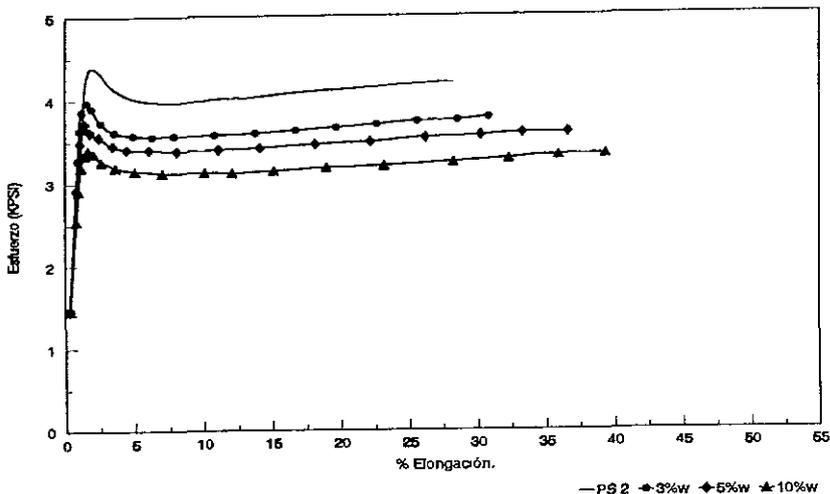


Figura 3.5 Curva esfuerzo-deformación en tensión de HIPS con PS 2 y hule 1 variando el % de SBR.

En la figura 3.6 se presentan las curvas esfuerzo-deformación de los HIPS obtenidos con poliestireno medio impacto y con un SBR multibloque lineal de M_w de 180 000 g/gmol (hule 3) en donde se varió la concentración de este último de un 3% hasta el 10% en peso. La elongación de cedencia de estos HIPS resultaron prácticamente independientes de la concentración empleada de SBR, no así la elongación de ruptura, la cual se incrementó con el contenido de SBR adicionado.

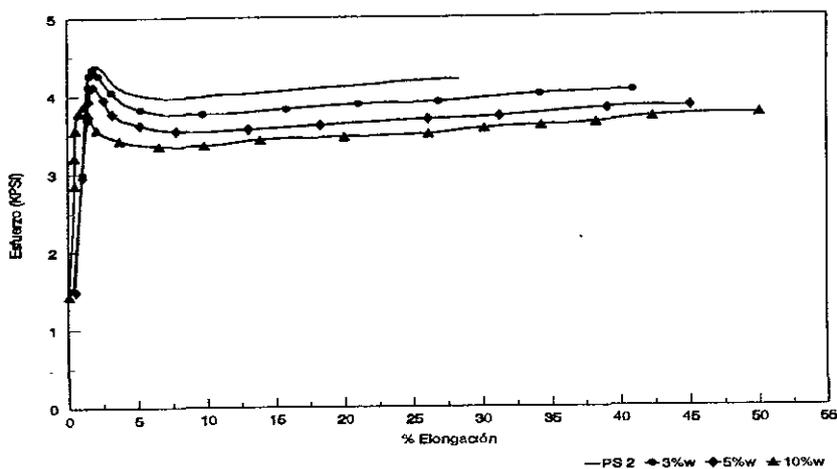


Figura 3.6 Curva esfuerzo-deformación en tensión de HIPS con PS 2 y hule 3 variando el % de SBR.

En la figura 3.6 se observa que los esfuerzos de cedencia y de ruptura disminuyeron su valor con el incremento en la concentración de SBR adicionado. En el caso de los esfuerzos de cedencia se tiene por ejemplo que el HIPS S2-7 (3% de hule 3) con un valor de 4 214 KPSI disminuyó un 3% con respecto al PS 2 puro y el HIPS S2-9 (10% de hule 3) disminuyó un 10%. Para los esfuerzos de ruptura, el HIPS S2-7 disminuyó un 6% con respecto al PS puro (4 198 KPSI) y el HIPS S2-9 con un valor de 3.720 KPSI disminuyó un 13%.

En estos casos se observa que aunque los esfuerzos disminuyeron, el menor peso molecular de este SBR provocó que esta disminución no fuera tan significativa como en el caso anterior donde el peso molecular del SBR era mayor. por esto se decidió analizar al peso molecular en el análisis de resultados como uno de los parámetros de diseño de SBR's

A los HIPS obtenidos con el poliestireno medio impacto PS 2 y un SBR lineal de M_w de 220 000 g/gmol (hule 5) se les determinó su resistencia a la tensión, por lo que la figura 3.7 muestra curvas de esfuerzo-deformación de tales materiales cuando se varió el contenido de SBR. El incremento en el contenido de hule produjo, como en los dos casos anteriores que la elongación de cedencia mostrara poca dependencia de tal incremento; que la elongación de ruptura presentara aumento en su valor y que los esfuerzos de cedencia y de ruptura disminuyeran

Para la elongación de ruptura, **L-R**, el HIPS S2-13 (3% de hule 5) aumentó un 18% con respecto al PS 2 (con una **L-R** de 30.937%) y el HIPS S2-15 (10% de hule 5) aumentó un 55%. Para los esfuerzos de cedencia, el HIPS S2-13 disminuyó un 2% con respecto al poliestireno PS 2 (con un valor de 4.358 KPSI) y el HIPS S2-15 disminuyó 39%. Por último, para los esfuerzos de ruptura, el HIPS S2-13 disminuyó 11% con respecto al PS 2 (con un valor de 4.198 KPSI) y el HIPS S2-15 disminuyó un 30%.

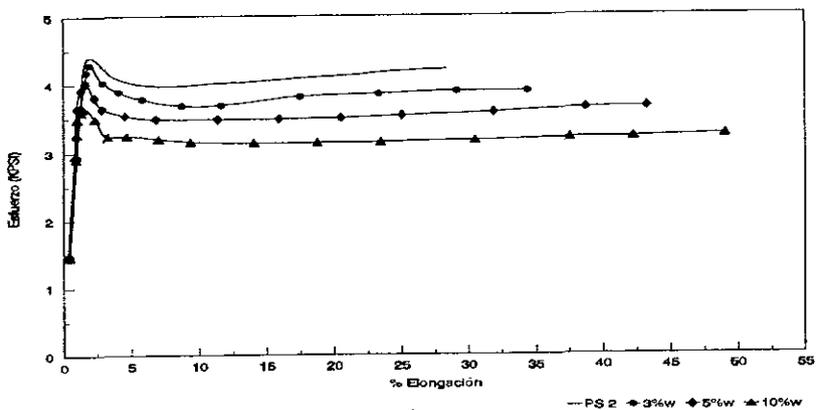


Figura 3.7 Curva de esfuerzo-deformación en tensión de HIPS con PS 2 y hule 5 variando el % de SBR.

Para los HIPS obtenidos con este poliestireno y los SBR's empleados, puede ser posible establecer relaciones entre la estructura y composición de éstos últimos y las propiedades de tensión de los HIPS. En la figura 3.8 se muestran curvas esfuerzo-deformación de los HIPS obtenidos con 5% de SBR y PS 2. Se ilustra que al 5% de SBR todos los HIPS obtenidos dieron elongaciones de cedencia ligeramente diferentes y elongaciones de ruptura muy similares, sin embargo, estos materiales se diferenciaron en los esfuerzos tanto a la cedencia como a la ruptura.

Se observó que el hule 1 es de los SBR's que más disminuyó tanto los esfuerzos de cedencia como de ruptura, esto puede deberse a que este copolímero es el de mayor peso molecular (330 000 g/gmol) lo cual hace que las partículas formadas en el mezclado fueran más grandes y que por lo tanto, el HIPS obtenido fuera más "suave" o huloso. El HIPS hecho con hule 2 (M_w de 210 000 g/gmol) presentó también una disminución notable en los esfuerzos de cedencia y de ruptura aunque en menor proporción que su contraparte el hule 1. Lo anterior, da indicio que en SBR's estrella de cuatro ramas, el incremento en el peso molecular M_w produjo que los HIPS tuvieran menores propiedades a la resistencia a la tensión, esto quiere decir que si se desean HIPS con buenas propiedades de resistencia a la tensión (entendiéndose como esfuerzos de cedencia y de ruptura) será necesario emplear SBR's de peso molecular intermedios o bajos (100 000 - 200 000 g/gmol).

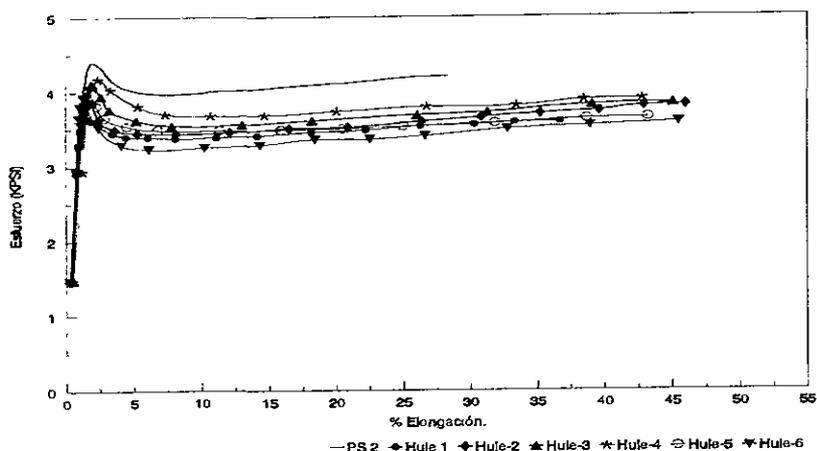


Figura 3.8 Curva esfuerzo-deformación en tensión de HIPS con PS 2 y 5% de SBR.

Continuando el análisis de la figura 3.8, el HIPS hecho con hule 4 (SBR lineal de M_w de 330 000 g/gmol) produjo un material con propiedades a la tensión adecuadas, puesto que la adición del SBR no disminuyó en demasía tales propiedades a pesar de ser un SBR de alto peso molecular, por ejemplo, el esfuerzo de ruptura disminuyó 7% con respecto al PS 2 (4 198 KPSI). Considerando que en el caso de los HIPS's con hule 1 (SBR de peso molecular similar) se tuvieron disminuciones significativas y con este hule 4 éstas disminuciones fueron menores,

puede ser posible relacionar la macroestructura (SBR lineal o estrella de cuatro ramas) con estas propiedades, puesto que se puede deducir en este caso que SBR's estrella de cuatro ramas tienen mayores propiedades elastoméricas que los SBR's lineales

Sin embargo, el hule 6 (SBR lineal de M_w de 110 000 g/gmol) produjo la mayor disminución observada con este poliestireno Este efecto puede deberse a que si bien es cierto que el peso molecular M_w es el menor de todos los SBR's empleados, existe también otro efecto por el contenido de estireno presente en el SBR, por ejemplo, la relación de estireno/butadieno del hule 6 (25/75) es menor al del hule 4 (43/57), por lo que es claro que el SBR con mayor contenido de butadieno es el hule 6 y por lo tanto, es el material que más disminuiría las propiedades de resistencia a la tensión de los HIPS, concordando con los resultados anteriores

III.3.7 Resistencia a la flexión.

Esta prueba se desarrollo de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo anterior en la sección II 3 7 Los resultados de flexión para cada HIPS se muestran en la tabla 3 8 en donde en las columnas se reportan el esfuerzo de cedencia en flexión, **F-bB**, la fuerza de cedencia, **F-B**, la elongación de cedencia, **L-bB**, la elongación de ruptura **L-bR** fijada a 0.500 pulgadas, la distancia recorrida de la placa móvil hasta la cedencia **f-B**, y hasta la ruptura **f-R** y el módulo elástico en flexión, **E**.

TABLA 3.8 DATOS EXPERIMENTALES EN FLEXIÓN PARA LOS HIPS USANDO PS 2

HIPS:	F-bB (KPSI)	F-B (Lb)	L-bB (%)	L-bR (%)	f-B (in.)	f-R (in.)	MODULO-E (KPSI)
S2-0	10.447	26.382	4.688	9.164	0.257	0.500	415.099
S2-1	9.651	24.451	4.985	9.160	0.272	0.500	370.333
S2-2	8.973	22.659	4.646	9.164	0.256	0.500	375.229
S2-3	8.135	20.530	4.292	9.168	0.220	0.500	341.181
S2-4	9.180	23.115	4.494	9.160	0.245	0.500	387.248
S2-5	8.731	22.049	4.886	9.160	0.260	0.500	374.784
S2-6	7.936	19.713	3.890	9.084	0.214	0.500	341.185
S2-7	9.486	23.564	4.550	9.081	0.213	0.500	391.412
S2-8	9.322	23.542	4.488	9.159	0.245	0.500	373.809
S2-9	8.381	21.164	4.638	9.164	0.253	0.500	347.781
S2-10	9.466	23.839	4.491	9.151	0.245	0.500	380.225
S2-11	8.994	22.650	4.067	9.086	0.225	0.500	366.187
S2-12	8.246	20.824	4.352	9.116	0.238	0.500	338.641
S2-13	9.305	23.472	4.422	9.138	0.242	0.500	374.339
S2-14	8.769	22.143	4.592	9.126	0.205	0.500	366.060
S2-15	8.492	21.446	4.235	9.163	0.228	0.500	334.724
S2-16	9.824	24.841	4.880	9.163	0.303	0.500	388.138
S2-17	9.081	22.908	5.515	9.162	0.301	0.500	365.882
S2-18	7.838	19.793	4.095	9.162	0.224	0.500	329.581

La Figura 3.9 presenta las curvas esfuerzo-deformación de los HIPS hechos con poliestireno medio impacto PS 2 y hule 1 (SBR estrella) en función del contenido de SBR adicionado. La curva sin símbolos corresponde al PS 2, observando un material con características típicas de flexión de un HIPS, en donde se presenta una zona lineal entre el esfuerzo y la deformación de la probeta a deformaciones muy pequeñas, un punto máximo o punto de cede de flexión y posteriormente una zona de deformación en donde la ruptura depende de la cantidad de elastómero adicionada a la matriz plástica

De la misma figura se puede discutir que la influencia de la adición de este tipo de SBR fue la disminución de la capacidad del material a soportar esfuerzos, así por ejemplo, para el esfuerzo de cedencia, el HIPS con 3% de hule 1 disminuyó 8% con respecto al PS 2, el HIPS con 5% de hule 1 disminuyó 16% con respecto al PS 2; y el HIPS con 10% de hule 1 disminuyó 28%.

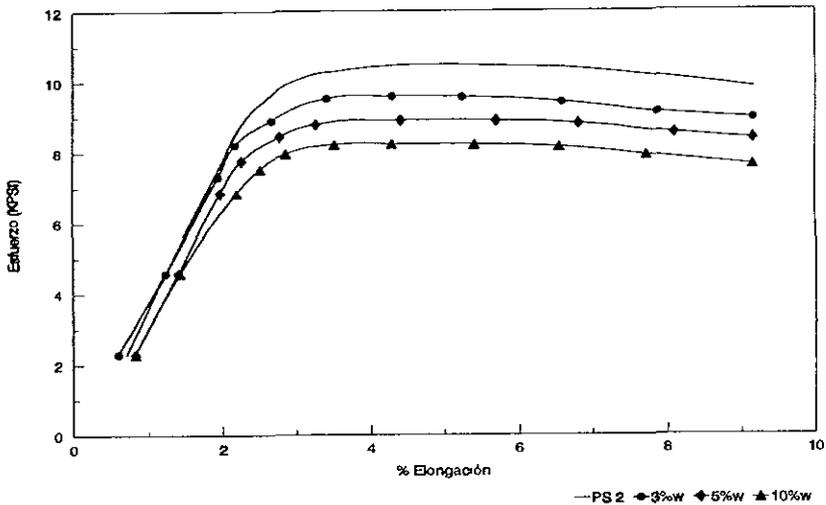


Figura 3.9 Curva esfuerzo-deformación para los HIPS con PS 2 y hule 1 variando el % de SBR.

Analizando la figura 3.10 la cual muestra las curvas esfuerzo-deformación para los HIPS obtenidos con PS 2 y 5% en peso de SBR se puede decir que, en general, el esfuerzo de cedencia disminuyó con el aumento de hule adicionado en el poliestireno de manera independiente del tipo de hule. El comportamiento observado resultó semejante a la prueba de tensión, puesto que cada SBR presentó en este caso una respuesta similar

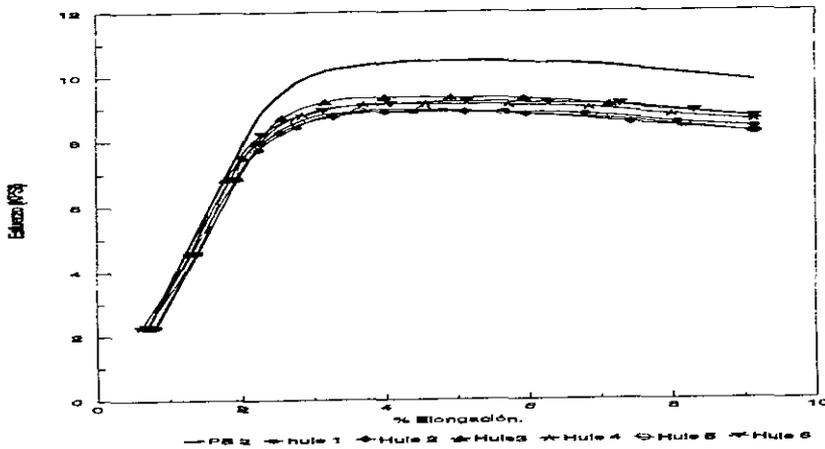


Figura 3.10 Curva esfuerzo-deformación para los HIPS con PS 2 y los diferentes SBR's al 5% en peso.

III.3.8 Determinación de la temperatura de deflexión (HDT).

El procedimiento seguido para esta prueba se describió en la sección II.3.8 y los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.9 en donde los números remarcados pertenecen a los HIPS donde se usó un SBR diferente, por ejemplo, el S2-4 corresponde al HIPS con hule2 y el S2-7 corresponde a un HIPS con hule 3, así sucesivamente.

TABLA 3.9 DATOS DE HDT PARA HIPS USANDO PS 2

HIPS con PS 2:	Temperatura de Deflexión (°C):
S2-0	66.40
S2-1	72.50
S2-2	74.30
S2-3	73.90
S2-4	74.80
S2-5	73.80
S2-6	72.30
S2-7	71.00
S2-8	72.80
S2-9	69.10
S2-10	70.60
S2-11	76.80
S2-12	74.30
S2-13	73.60
S2-14	73.78
S2-15	74.76
S2-16	74.30
S2-17	75.80
S2-18	70.38

La figura 3.11 muestra los valores de la temperatura de deflexión para cada HIPS obtenido con poliestireno medio impacto en función de la concentración del SBR utilizado. Se observa que este parámetro no presentó gran influencia del tipo de hule y resultó poco dependiente de la concentración de SBR adicionada al PS 2, por lo que no se considera como una prueba relevante en el análisis de resultados

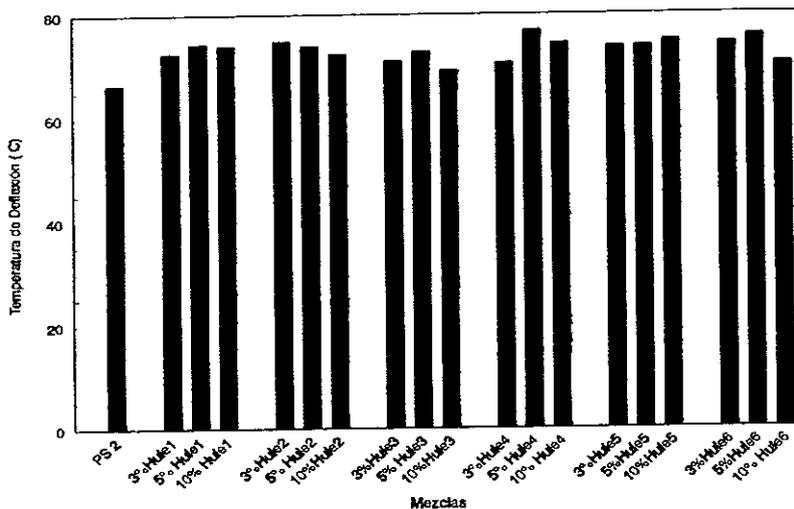


Figura 3.11 Temperatura de deflexión para los HIPS con PS 2.

III.4 Análisis de resultados.

El poliestireno puede ser modificado con hule para mejorar su resistencia al impacto, el resultado de esta modificación es un material polimérico compuesto heterogéneo puesto que polímeros con estructuras químicas diferentes resultan la mayoría de las veces incompatibles. Las propiedades y apariencia del poliestireno reforzado con hule, **HIPS**, son altamente dependientes de la manera de como se incorpora la fase hulosa en la matriz del polímero rígido⁽³²⁾ y de las características del hule utilizado.

Los resultados presentados en la sección anterior se emplearon para poder establecer posibles relaciones entre la estructura de los copolímeros de estireno butadieno SBR en las propiedades que se tengan de los HIPS obtenidos, para lo cual la discusión de los resultados se dividió en diferentes efectos, tales como: el efecto de la morfología de las fases obtenida del mezclado entre el poliestireno medio impacto y cada SBR utilizado; el efecto del peso molecular del SBR; el efecto de la estructura del SBR, es decir, observar el efecto de contar con SBR's estrella de cuatro ramas o con SBR's lineales; y el efecto de la composición o contenido de estireno, así como su arreglo (azar o en bloque) en la cadena del SBR.

III.4.1 Efecto de la morfología de las fases. (Tamaño, forma y distribución del tamaño de partículas).

En esta parte del trabajo se esperaba la presencia de dos tipos de partículas debido al mezclado intensivo en la extrusora del sistema poliestireno y copolímero de estireno-butadieno SBR. El primer tipo es el correspondiente a las partículas del poliestireno medio impacto, PS 2, las cuales presentan oclusiones de poliestireno como resultado de obtenerlo vía un proceso de masa, y el segundo tipo corresponde a las partículas pequeñas, amorfas y sin oclusiones evidentes de poliestireno obtenidas a partir de la extrusión utilizando la extrusora doble husillo contra-rotacional.

Estos dos tipos de partículas pueden contribuir al aumento en la tenacidad del poliestireno, por lo que estos SBR's pueden resultar útiles como modificadores de impacto. Uno de los parámetros críticos para el reforzamiento del poliestireno es la morfología de las fases, entendiéndose como la forma de las mismas, tamaño de la fase hulsosa, distribución de tamaños de partículas y; la adhesión interfacial entre la partícula de hule y la matriz plástica de poliestireno.

El estudio de la morfología se realizó para los HIPS's de esta serie de experimentos con el mayor y el menor impacto registrado, por lo que se empleó el HIPS obtenido con 5% en peso de hule 3, ya que este SBR no mejoró adecuadamente el reforzamiento del PS 2; y el HIPS hecho con 5% en peso de hule 5, presentando este SBR la mejor modificación o nivel de reforzamiento. Ambos hules son SBR's lineales, pero de peso molecular, relación estireno-butadieno y arreglo de estireno en la cadena del SBR diferentes.

En la tabla 3.10 se resumen los resultados de las propiedades más importantes para los dos HIPS obtenidos con PS 2 analizados con TEM, así como un resumen de los resultados de todos los hules utilizados en esta matriz.

TABLA 3.10 PROPIEDADES PARA HIPS CON PS 2 Y HULE 3 O HULE 5.

Hule Empleado:	Impacto Izod (ft-Lb/in):	MFI (g/10min):	% Brillo:	% Amarillamiento	F-B Tensión (KPSI):	F-R Tensión (KPSI):
Hule 3	1 6598	5 7948	30.2	23.699	4.057	3.828
Hule 5	1 9933	5 1007	30.8	20.813	3.154	3.636
Para el 5% en peso de SBR adicionado al PS 2:						
Propiedad:		Valor más alto:		Valor menos alto:		
Impacto Izod (ft-Lb/in):		Hule 5 (1.9933)		Hule 3 (1.6598)		
MFI (g/10 min):		Hule 6 (6.1074)		Hule 5 (5.1007)		
% Brillo:		Hule 4 (43.2)		Hule 6 (26 0)		
% Amarillamiento:		Hule 4 (25.57)		Hule 5 (20.813)		
Esf. de cedencia (KPSI):		Hule 4(4.173)		Hule 5(3.154)		
Esf. de ruptura (KPSI):		Hule 4(3.896)		Hule 6(3 582)		

De la tabla 3.10 se ve que el HIPS obtenido con el PS 2 y hule 5 fue el que dio la mayor resistencia al impacto Izod ranurado, es decir, el SBR lineal de 220 000 g/gmol fue el mejor

modificador de impacto, en adición este SBR produjo un HIPS con brillo relativamente adecuado y fue el que provocó menos amarillamiento para toda la serie de HIPS con este poliestireno. Estos resultados fueron relevantes, ya que mientras en el PS 1, el hule 5 no produjo HIPS's con buen nivel de reforzamiento, en este caso resultó ser el mejor modificador. En vista de que la diferencia entre los dos poliestirenos es la presencia de partículas de hule, esto hace inferir que éstas de algún modo interactúan y afectan los resultados siendo, por lo tanto determinantes para que un SBR actúe como un agente de reforzamiento adecuado.

La morfología del poliestireno medio impacto, PS 2, se puede ver en la figura 3.12 a una ampliación de 3.3X y en la figura 3.13 a una ampliación de 10.0X. Con ambas figuras se puede ver que este HIPS presentó partículas de hule con un gran número de oclusiones de poliestireno. Analizando dos cortes diferentes y varias secciones de un corte por medio de TEM, el tamaño de las partículas de hule encontrado se dividió en grandes y medianas. Las partículas grandes tuvieron un tamaño promedio de 3.0 μm y las medianas de 1.0 μm teniendo la mayoría forma esférica.

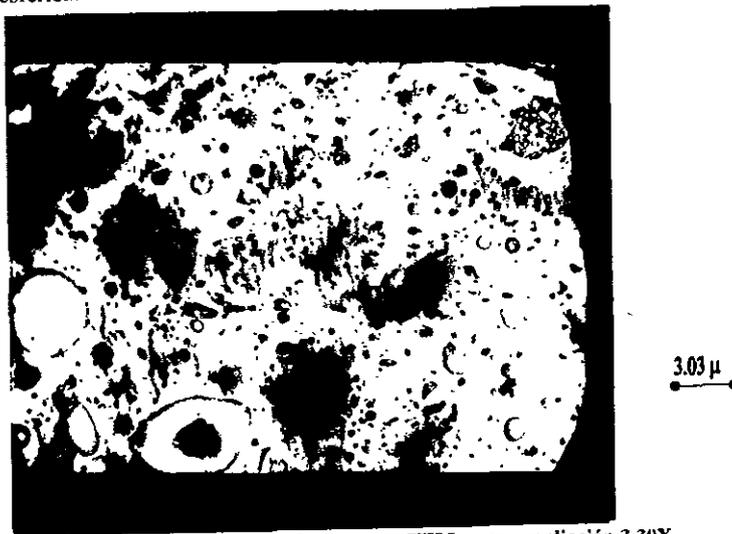


Figura 3.12 Morfología de S2-0 (PS 2) obtenida por TEM a una ampliación 3.30X.

Como ya se mencionó estas partículas cuentan con oclusiones de poliestireno embebidas dentro las mismas partículas. En algunos casos las oclusiones son de gran tamaño (figura 3.12), y la forma de la mayoría de ellas son de apariencia redondeada.

Como un caso especial, en la figura 3.13 se observa una partícula con oclusiones diferentes a las demás partículas ya que se muestran oclusiones de forma tubular en vez de redondeadas, esto puede deberse al tipo de hule que se empleó en la obtención del HIPS via el proceso de masa.

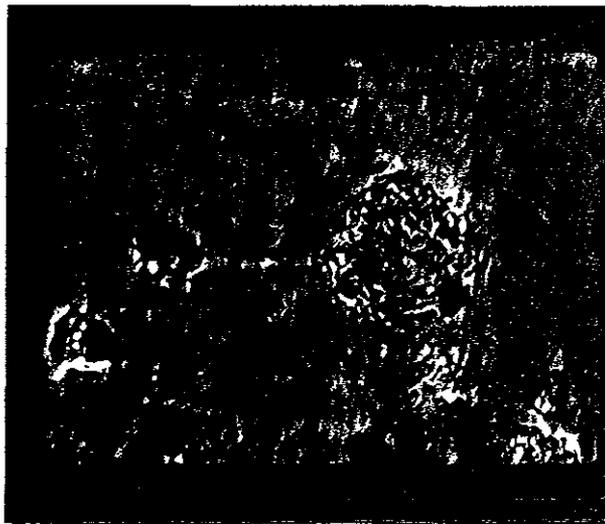


Figura 3.13 Morfología de S2-0 (PS 2) obtenida por TEM a una ampliación 10.0X.

En las figuras 3.14 y 3.15 (ampliación de 3.3X y 10.0X respectivamente) se muestra la morfología del HIPS obtenido con el PS 2 y el hule 3 usando TEM. En general, se encontraron partículas de $3.0 \times 1.6 \mu\text{m}$ y de $1.5 \times 0.97 \mu\text{m}$ de forma esférica, sin embargo, en esta muestra se encontraron como casos especiales escasas partículas de $9.2 \times 5.5 \mu\text{m}$, pero teniendo en esas zonas gran cantidad de partículas pequeñas de hule provenientes del proceso de extrusión.



Figura 3.14 Morfología de S2-8 (PS 2/5% Hule 3) obtenida por TEM a una ampliación 3.30X.

En la figura 3 15 se observan partículas de hule semidesintegradas y partículas pequeñas de SBR en la matriz poliestirénica. El hecho de que en la zona de la matriz con partículas grandes se presente gran cantidad de partículas pequeñas de SBR da idea de que éstas últimas tienden a ser más compatibles e interactúan más con las partículas más grandes de hule que en la zona de partículas de menor tamaño o bien de que se acomoden mejor en espacios donde no se tiene gran presencia de partículas de tamaño "normal", es decir, tienden a rellenar espacios vacíos entre las partículas dando como resultado que estas partículas sirvan como "relleno" mejorando con esto la resistencia al impacto.

El mecanismo de ruptura en HIPS como ya se mencionó en secciones anteriores es por un proceso de formación de crazes o microagrietamiento "crazing". La formación de tales crazes se da normalmente en partículas mayores de $1.0 \mu\text{m}^{(11)}$, la propagación de las grietas se da de manera lineal a partir de la partícula donde la grieta se formó⁽¹⁹⁾, por lo que si se tienen partículas más pequeñas de hule, éstas pueden servir para frenar o desviar la grieta hacia partículas adecuadas para que la terminación de la grieta se dé. Se ha demostrado también que las grietas sólo se destruyen en partículas grandes o de al menos $1.0 \mu\text{m}$.

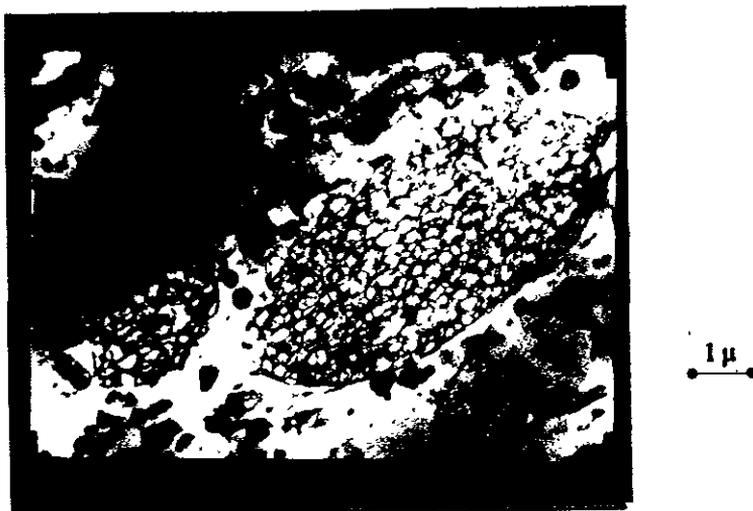


Figura 3.15 Morfología de S2-8 (PS 2/5% Hule 3) obtenida por TEM a una ampliación 10.0X.

En las figuras 3.16 y 3.17 (empleando una ampliación de 3.3X y 10.0X respectivamente) se presentan la morfología del HIPS obtenido con poliestireno PS 2 y hule 5 mediante la microscopía electrónica de transmisión TEM. Este material presentó partículas de $5.4 \times 2.8 \mu\text{m}$ y de $2.8 \times 1.9 \mu\text{m}$ en promedio; sin embargo, se observaron algunas que alcanzaban $8.7 \times 4.4 \mu\text{m}$ en promedio. La mayoría de las partículas son de forma esférica mostrando gran número de oclusiones redondeadas.

En este caso se observó que la cantidad de partículas pequeñas provenientes de la extrusión del PS 2 y el hule 5 se incrementó (figura 3 17), esto indica que el SBR se distribuyó de manera más homogénea en toda la matriz y que las partículas presentaron mayor adhesión con la matriz.

Con este resultado se garantizó que la formación de las crazes se hiciera en las partículas grandes y que la propagación de las crazes estuviera más controlada y de manera más homogénea en todo el material, por lo que se explica el porqué este SBR lineal mejoró más el reforzamiento del poliestireno que los otros SBR's utilizados



Figura 3.16 Morfología de S2-14 (PS 2/5% Hule 5) obtenida por TEM a una ampliación 3.30X.

Por último, es importante recordar que, si bien la adición de un elastómero a una matriz plástica produce un material más resistente al impacto Izod ranurado, éste es un material que presentará características menos rígidas que la matriz original; y por lo tanto, el módulo elástico disminuirá, esto quiere decir que el reforzamiento en impacto de estos materiales demanda sacrificio en otras propiedades como son los esfuerzos de cedencia y de ruptura en tensión y los esfuerzos de cedencia en flexión, los cuales disminuyen su valor, sobre todo cuando la concentración de elastómero (en este caso SBR) se incrementa. Así también, se observa que la adición de SBR puede afectar la apariencia del material, en el sentido de que las propiedades de brillo, amarillamiento y transparencia se ven afectadas.

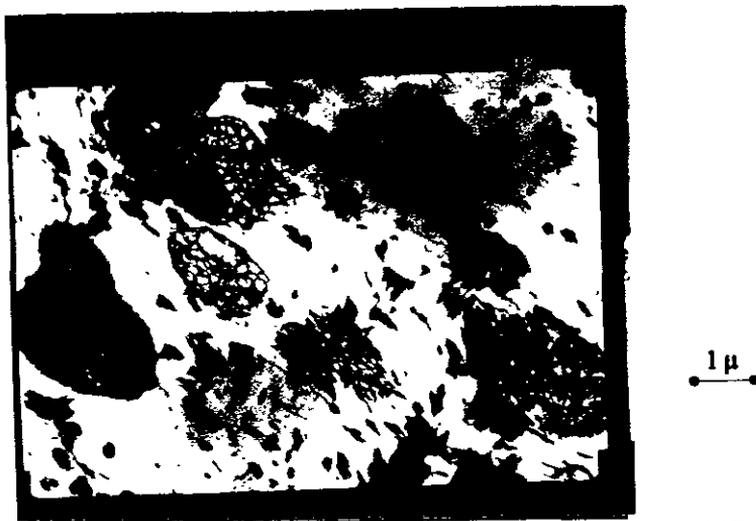


Figura 3.17 Morfología de S2-14 (PS 2/5% Hule 5) obtenida por TEM a una ampliación 10.0X.

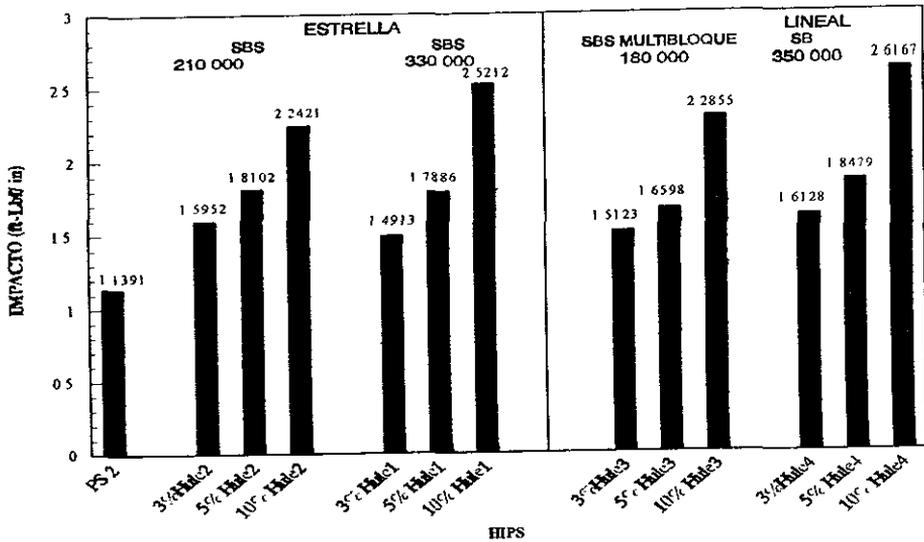
III.4.2 Efecto del peso molecular M_w .

En este análisis del efecto del peso molecular del SBR en las propiedades del HIPS se emplearon los HIPS hechos con hules con características similares, así se desarrolló un análisis para los SBR's estrella de cuatro ramas y con un contenido de estireno del 30%, es decir, se utilizaron los HIPS hechos con hule 1 y hule 2, en donde se varió el peso molecular de 210 000 g/gmol a 330 000 g/gmol. En el segundo análisis se emplearon los HIPS hechos con SBR's lineales y con contenido de estireno del 40%, es decir, se emplearon los hules 3 y 4 variando del peso molecular de 180 000 a 330 000 g/gmol.

III.4.2.1 Efecto del peso molecular M_w en la resistencia al impacto Izod ranurado.

Este efecto como se ha mencionado depende de la matriz poliestirénica empleada y del tipo de hule seleccionado, puesto que para cada poliestireno como se verá a continuación se presentaron diferentes tendencias.

La figura 3.18 presenta los valores de la resistencia al impacto Izod ranurado en función de la concentración de hule adicionado a la matriz plástica para HIPS hechos con SBR's donde su única diferencia es el M_w de dicho SBR, así también, se presentan los datos de los HIPS hechos con hules de con diferente macroestructura (estrella y lineal) para realizar los dos análisis



Probetas de 1/2" X 1/8"

Figura 3.18 Efecto del M_w en la resistencia al impacto Izod ranurado empleando PS 2.

Para el primer análisis, es decir, para los HIPS's hechos con SBR's estrella de cuatro ramas, en la primera parte izquierda de la figura 3.18 se presenta la influencia del M_w (de 210 000 a 350 000 g/gmol), en donde se observa que ésta fue poca hasta la concentración del 10% en peso de hule donde se hizo significativo este efecto en la resistencia al impacto Izod, siendo mayor impacto para los HIPS's hechos con SBR's de mayor peso molecular.

Aunque en este caso no se determinaron los tamaños de partículas, algunos autores^(2,18,33) han reportado que el incremento en el peso molecular del elastómero adicionado al poliestireno produce que el tamaño de la partícula de hule en los HIPS's aumente, por lo que es lógico entonces el incremento del impacto en este caso, sin embargo, es notable que el efecto se hizo significativo a concentraciones mayores del 10% en peso de hule, esto quiere decir que además del efecto del peso molecular existe otro efecto de interacción entre las partículas que se optimiza a concentraciones mayores de la aquí presentada, en donde puede ser importante entonces la distancia interpartícula, es decir, la distancia que se tiene entre cada partícula, la cantidad de partículas que se tiene en un volumen determinado y el tipo de partículas presentes en tal volumen.

El análisis anterior también resultó válido para los modificadores de estructura lineal, por lo que en la parte derecha de la figura 3.18 se ve que la influencia del M_w (de 180 000 a 350 000g/gmol) fue pequeña hasta la concentración del 10%, observando también que a mayor peso molecular la resistencia al impacto aumentó. Esto lleva a concluir que el efecto del M_w en la resistencia al impacto Izod ranurado de HIPS fue más notable a concentraciones arriba del

10% en peso de cualquier SBR adicionado posiblemente por efectos de distribución de las partículas, así como de su morfología.

III.4.2.2 Efecto del peso molecular M_w en la resistencia a la tensión.

Para el caso del poliestireno PS 2, la figura 3.19 presenta los esfuerzos de cedencia y de ruptura de la prueba de tensión en función de la concentración de SBR adicionado a la matriz plástica

Se muestra primeramente en la parte izquierda de la figura 3.19 el efecto del M_w para los HIPS hechos con SBR's estrella de cuatro ramas variando el M_w de 210 000 a 330-350 000 g/gmol y en la parte derecha de la misma figura el mismo efecto pero para HIPS hechos con SBR's lineales variando el M_w de 180 000 a 350 000 g/gmol. Estos resultados concuerdan con los resultados de impacto para los HIPS hechos con SBR's estrella de cuatro ramas puesto que el efecto del peso molecular M_w fue reducido a concentraciones menores del 10% en peso, siendo más significativo a la concentración del 10% en peso de hule.

Se muestra también que los SBR's empleados para este poliestireno no disminuyeron demasiado los esfuerzos de tensión de los HIPS, por ejemplo, el poliestireno PS 2 presentó un esfuerzo de cedencia de 4 358 KPSI y un esfuerzo de ruptura de 4.198 KPSI; y con la adición de 3% en peso de hule 2 el esfuerzo de cedencia cae a 4.041 KPSI y el esfuerzo de ruptura a 3 647 KPSI presentando una disminución menor con respecto al caso base

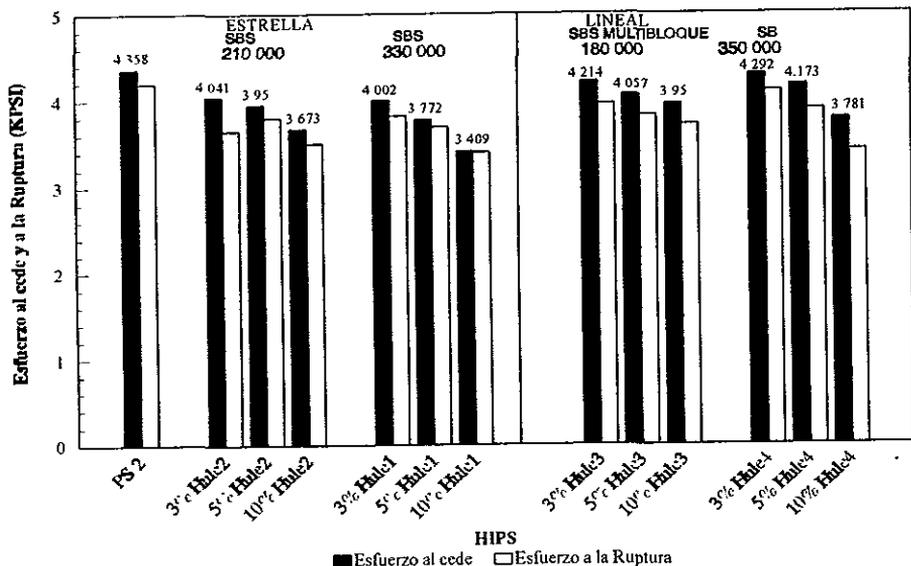


Figura 3.19 Efecto del M_w en la resistencia a la tensión utilizando PS 2.

III.4.2.3 Efecto del peso molecular M_w en el índice de flujo en fundido.

La figura 3.20 presenta para dos HIPS's hechos con SBR's de diferente peso molecular el índice de flujo en fundido en función de la concentración de SBR adicionado al PS 2. En el caso de los HIPS's hechos con SBR's estrella de cuatro ramas se observa que al 3% de hule 2 (210 000 g/gmol) no disminuyó prácticamente su MFI, además, como era de esperarse el incremento en la concentración de SBR produjo que el efecto del M_w se hiciera más evidente, por ejemplo, con respecto al PS 2, el HIPS S2-6 (10% hule 2) el MFI disminuyó 26% y el HIPS S2-3 (10% hule 1) el MFI disminuyó 32%.

Un análisis para los HIPS's hechos con SBR's lineales muestra que el hule 3 (180 000 g/gmol) mantuvo casi igual el MFI del HIPS original, así también se mantuvo constante en el intervalo de concentración de SBR investigado. Este efecto no se presentó para los HIPS hechos con el hule 4 (330-350 000 g/gmol) donde el incremento en la concentración de SBR disminuyó el valor del MFI, esto debido a la influencia de un material flexible en la matriz rígida de poliestireno. El carácter flexible del SBR aumentó con el peso molecular, por lo que fue correcto el resultado obtenido en este trabajo donde a M_w bajo, el material rígido mantuvo esta propiedad casi idéntica; y a M_w alto del SBR, la influencia flexible llegó a ser considerable en el material rígido (poliestireno) produciendo diferencias de flujo entre los HIPS's obtenidos a partir de materiales elastoméricos de tales características.

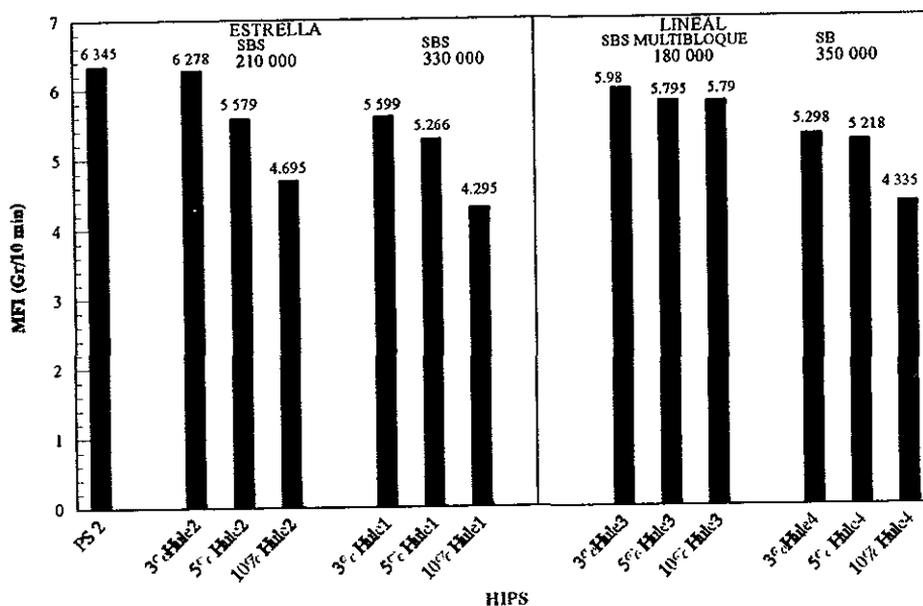


Figura 3.20 Efecto del M_w en el índice de flujo en fundido utilizando PS 2.

III.4.2.4 Efecto del peso molecular M_w en el brillo.

Recordando que para los HIPS's hechos con poliestireno medio impacto, PS 2, la referencia es el mismo poliestireno PS 2, la adición de cualquier de los SBR's empleados mejoró o mantuvo casi igual el brillo. Para los HIPS's hechos con SBR's estrella de cuatro ramas, el efecto del M_w se ve en la figura 3.21 donde se muestran los valores de brillo en función de la concentración de SBR para HIPS's hechos con SBR's de diferente peso molecular. Se puede observar que SBR's estrella de cuatro ramas, el M_w no tuvo gran efecto en esta propiedad sobre todo para los HIPS's hechos con el SBR estrella de cuatro ramas de mayor peso molecular (330 000 g/gmol)

Para los HIPS's hechos con SBR's lineales, utilizando la parte derecha de la figura 3.21 se observa que el HIPS hecho con el hule 3 (180 000 g/gmol) el brillo a 60° se mantuvo casi igual que el valor del poliestireno PS 2 y se mantuvo constante en el intervalo de concentración de SBR investigado; sin embargo, el HIPS hecho con hule 4 (330-350 000 g/gmol) mejoró esta propiedad con respecto al PS 2 e inclusive se mejoró con el incremento en la concentración de SBR adicionado. Por ejemplo, para el HIPS hecho con 10% en peso de hule 3 disminuyó ligeramente (2.76%), y para el HIPS hecho con 10% en peso de hule 4 el brillo mejoró 57.93% con respecto al PS 2

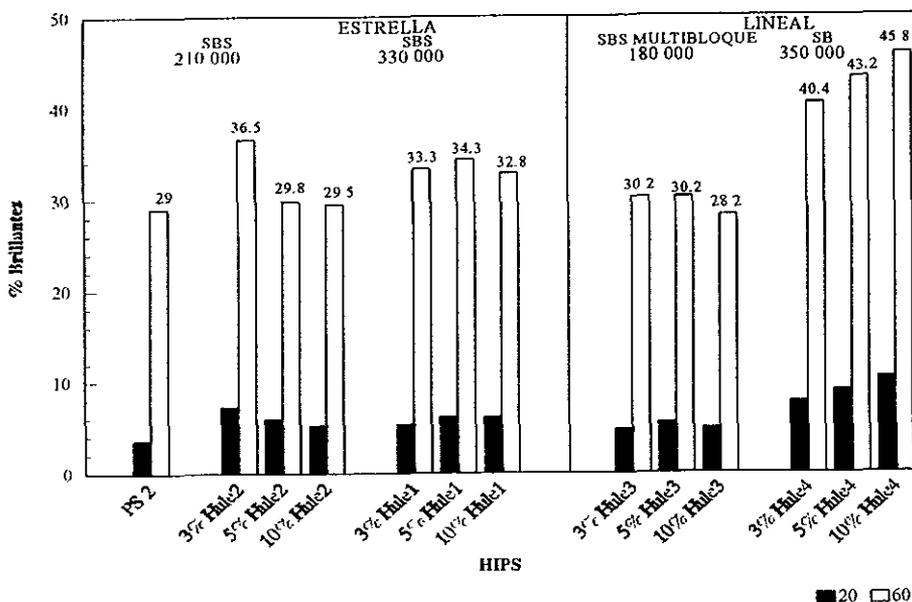


Figura 3.21 Efecto del M_w en el porcentaje de brillo utilizando PS 2.

III.4.2.5 Efecto del peso molecular M_w en el amarillamiento.

La figura 3.22 muestra el porcentaje de amarillamiento en función de la concentración de SBR adicionado para HIPS donde se varió el peso molecular M_w del SBR empleado.

En el caso de los HIPS's reforzados con SBR's estrella de cuatro ramas, el amarillamiento se mantuvo constante en el intervalo de concentración investigado, excepto en el HIPS con 3% de hule 2 donde el amarillamiento presentó un disparo de esta propiedad. El incremento en el M_w produjo una reducción significativa del amarillamiento en la concentración del 3% en peso, sin embargo, esta tendencia cambió en las concentraciones de 5 y 10 % en peso de SBR, en donde el incremento del M_w produjo un aumento del amarillamiento de los HIPS's resultantes.

En HIPS obtenidos con SBR's lineales, en la concentración de 3% y 5% en peso de hule con el incremento del M_w el amarillamiento se considera constante, sin embargo, al 10% en peso de hule, el incremento del M_w produjo un aumento significativo del amarillamiento.

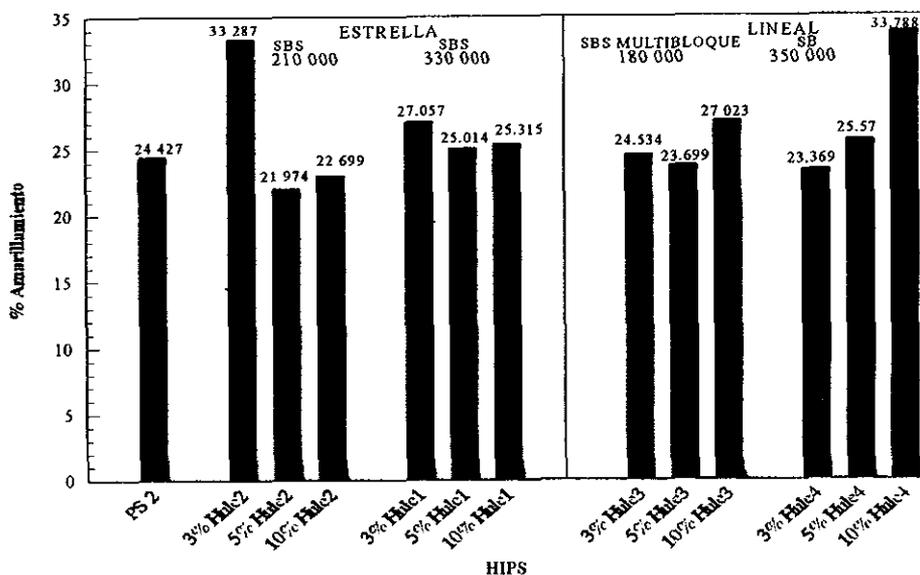


Figura 3.22 Efecto del M_w en el porcentaje de amarillamiento utilizando PS 2.

III.4.3 Efecto de la macroestructura (SBR estrella o lineal).

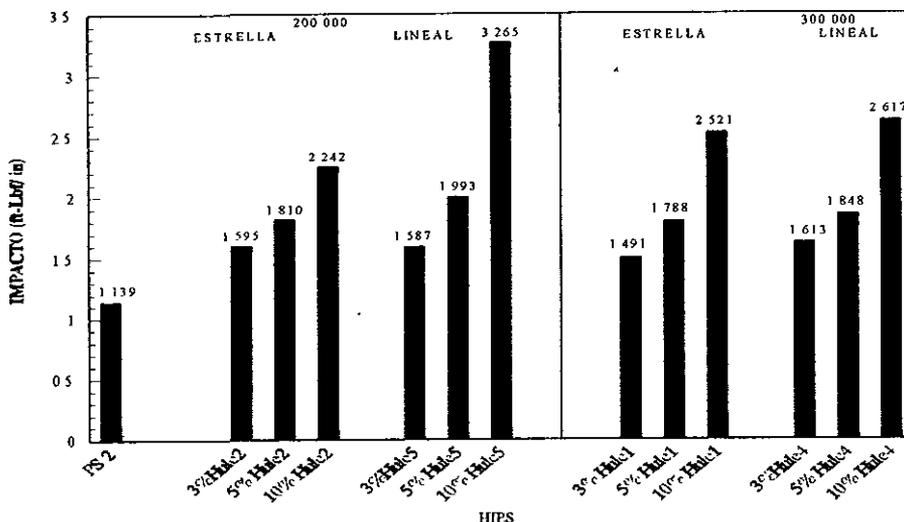
Como se mencionó en la sección II 4.3 este parámetro resulta de mucho interés para el diseño de nuevos agentes de refuerzo de impacto Izod ranurado, puesto que dependiendo de la estructura existirá menor o mayor compatibilidad entre la fase hulosa y la matriz plástica. A continuación se discuten los resultados de resistencia al impacto Izod ranurado y de tensión, del índice de flujo en fundido; y de apariencia del HIPS tales como brillo y amarillamiento.

III.4.3.1 Efecto de la macroestructura en la resistencia al impacto Izod ranurado.

En la figura 3.23 se presentan los valores de la resistencia al impacto Izod ranurado en función de la concentración de SBR adicionado para HIPS's obtenidos con SBR's de diferente macroestructura. En HIPS's hechos con SBR's de alrededor de 210-220 000 g/gmol se observó que la macroestructura no influyó mucho en las concentraciones del 3 y 5% en peso de hule, pero si se encontró una diferencia significativa en la concentración de 10% en peso de hule, donde la estructura lineal resultó ser 45.6% mejor con respecto al HIPS hecho con un SBR estrella.

Para HIPS's hechos con SBR's de 330-350 000 g/gmol, la figura 3.23 muestra que la macroestructura no tuvo gran efecto en los valores de la resistencia al impacto Izod ranurado en todo el intervalo de concentración de SBR investigado.

Estos resultados indican que posiblemente la morfología de las fases obtenida para HIPS's hechos con SBR's de diferente estructura fue muy similar como para no afectar el impacto Izod ranurado.



ASTM D256-Método A. 1/2" X 1/8"

Figura 3.23 Efecto de la macroestructura en la resistencia al impacto Izod ranurado usando PS 2.

III.4.3.2 Efecto de la macroestructura en la resistencia a la tensión.

En el análisis para los HIPS's hechos con poliestireno medio impacto PS 2, el efecto de la macroestructura en tensión se muestra en la figura 3.24 donde se presentan los esfuerzos de cedencia y de ruptura en tensión en función de la concentración de SBR adicionado.

En la parte izquierda de la figura 3.24 se tienen los HIPS's obtenidos con SBR's entre 210-220 000 g/gmol, donde se observa que dependiendo de la concentración empleada, la macroestructura tuvo diferentes efectos, por ejemplo, para el 3% en peso de SBR, el HIPS obtenido con el SBR lineal (hule 5) presentó mejor resistencia a la tensión que el SBR estrella (hule 2), esto concuerda con lo presentado en la sección III.3.6 donde se observó que SBR's estrella de cuatro ramas tuvieron mayor carácter flexible provocando que los HIPS's obtenidos con ellos tuvieran menores esfuerzos de cedencia y de ruptura aunque presentando mejor capacidad de deformarse, es decir, mayor elongación de ruptura. Esto se explica por el hecho de que los SBR's estrella de cuatro ramas pueden presentar mayor número de enredamientos físicos y presentar también mayor posibilidad de reticulación que una estructura lineal, esto por lo tanto puede dar origen a que la fase dispersa (hule) de partículas absorban menos esfuerzos de tensión o flexión pero proporcionando mayor capacidad de deformación. Por otra parte, analizando las otras dos concentraciones, es decir, al 5% y 10% en peso de SBR, los resultados fueron contradictorios puesto que el hule 5 disminuyó más los esfuerzos de tensión provocando con ello que este SBR produjera HIPS's con menos resistencia a la tensión que el hule 2.

Analizando en la parte derecha de la figura 3.24 el caso de los HIPS's obtenidos con SBR's de entre 330-350 000 g/gmol, se observa que la estructura lineal disminuyó menos los esfuerzos de tensión, estos resultados concordaron con lo esperado, es decir, que un SBR con estructura estrella de cuatro ramas o radial proporcionó mayor carácter flexible al HIPS disminuyendo los esfuerzos tanto de cedencia como de ruptura.

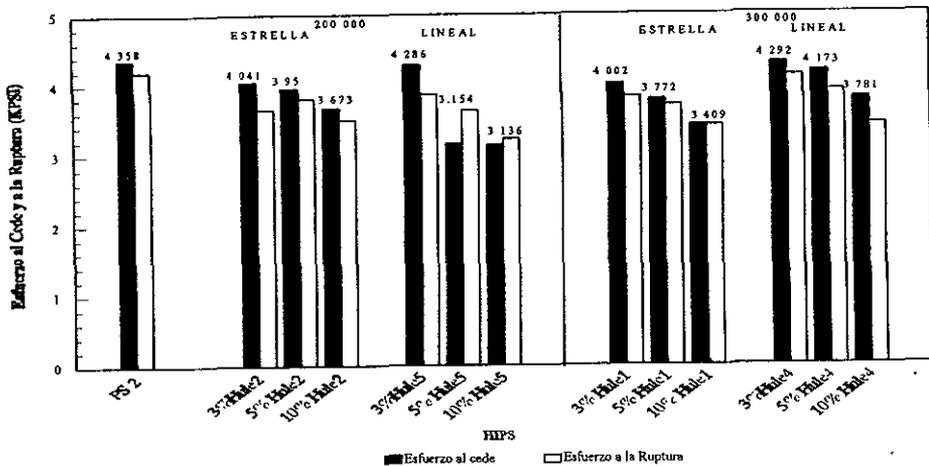


Figura 3.24 Efecto de la macroestructura en la resistencia a la tensión usando PS 2.

III.4.3.3 Efecto de la macroestructura en el índice de flujo en fundido (MFI).

En los HIPS's obtenidos con el poliestireno medio impacto, PS 2, el efecto de la macroestructura se puede observar mediante la figura 3 25 que muestra el MFI de cada HIPS en función de la concentración de SBR adicionado a la matriz rígida

Los HIPS's obtenidos con SBR's de entre 210-220 000 g/gmol muestran que la estructura estrella de cuatro ramas disminuyó menos el MFI, indicando por lo tanto que esta estructura a pesar de ser más flexible por sí misma, el mezclado con el poliestireno PS 2 hizo que su comportamiento cambiara. Una manera de explicar este comportamiento puede ser por las interacciones que se puedan presentar con las partículas de hule que se encuentran en este poliestireno.

Analizando los resultados de los HIPS's hechos con SBR's de entre 330-350 000 g/gmol se observa que al 3% en peso de hule el comportamiento anterior siguió presente aunque en menor grado, y al 5 % y 10% en peso de hule el efecto de la macroestructura se hace casi nulo. Estos resultados, por lo tanto, demuestran que existen interacciones de la matriz con las partículas de hule, las cuales se incrementaron con la concentración

En general, es posible decir que SBR's con estructura radial o estrella de cuatro ramas presentan mayor carácter flexible que SBR's lineales produciendo, por lo tanto, materiales reforzados (en este caso poliestireno alto impacto HIPS) con mayor resistencia al flujo y por lo tanto con menor índice de flujo en fundido.

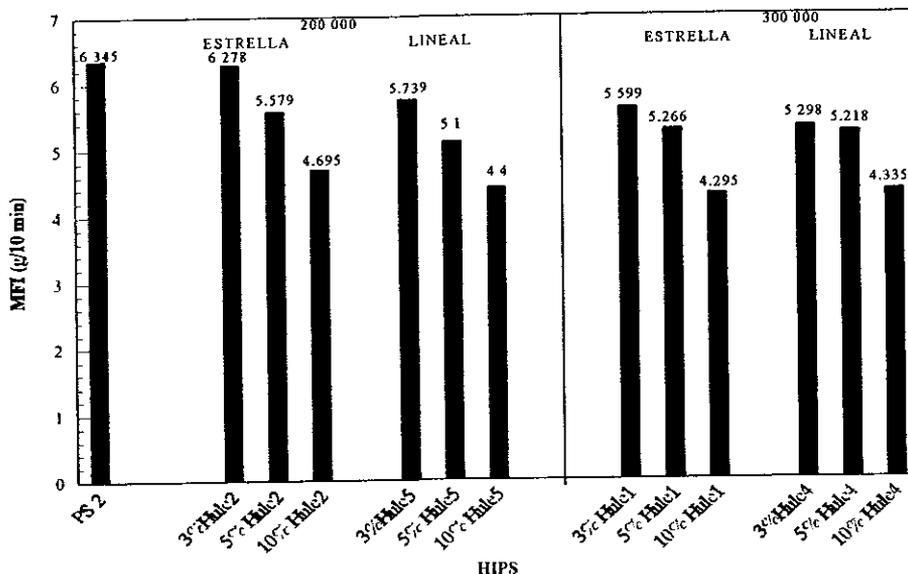


Figura 3.25 Efecto de la macroestructura en el índice de flujo en fundido usando PS 2.

III.4.2.4 Efecto de la macroestructura en el brillo.

El efecto de la macroestructura para este poliestireno se observa en la figura 3.26, la cual muestra los valores de brillo en función de la concentración de SBR adicionado. En este caso se tuvieron tendencias diferentes para cada M_w .

De los HIPS's hechos con SBR's de entre 210-220 000 g/gmol, al 3% en peso de hule mostraron que la estructura radial o estrella impartió mayor brillo al HIPS que la estructura lineal, sin embargo, este efecto se anuló para las concentraciones del 5% y 10% en peso de hule. Es conveniente recordar que este poliestireno cuenta de hecho con hule injertado previamente en forma de partículas de hule tipo "salami", es decir, partículas de hule con oclusiones de poliestireno, por lo que posiblemente se tenga algún efecto diferente sobre la manera de como estos SBR's actúan en la matriz poliestirénica.

En los HIPS's hechos con SBR's de entre 330-350 000 g/gmol, se observa que la estructura lineal produjo mayor brillo al HIPS que la estructura radial, incrementándose este efecto con el aumento en la concentración de SBR adicionado. En conclusión es posible decir que generalmente SBR's de estructura lineal produjeron HIPS con alto brillo que SBR's de estructura radial o estrella de cuatro ramas sobre todo si se emplean SBR's de alto peso molecular.

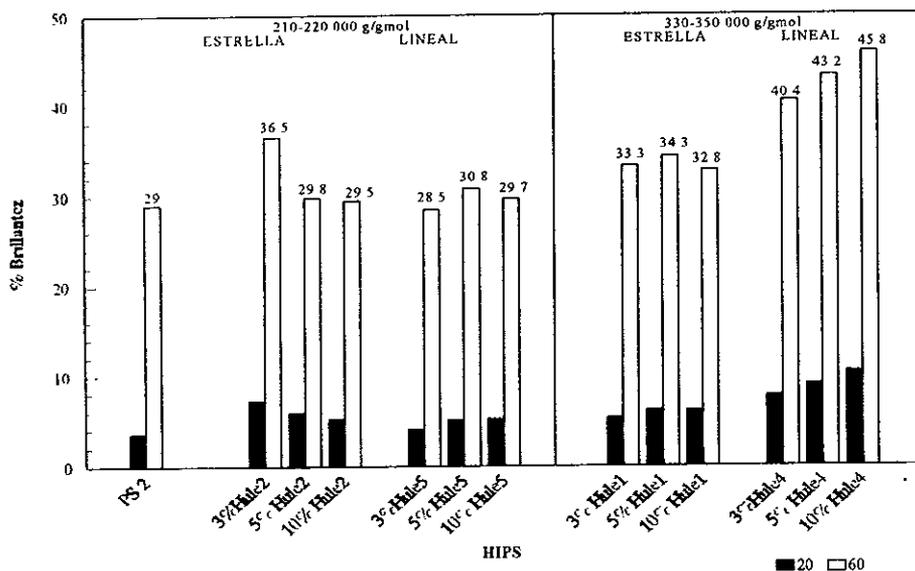


Figura 3.26 Efecto de la macroestructura en el brillo usando PS 2.

III.4.3.5 Efecto de la macroestructura en el amarillamiento.

La figura 3.27 presenta el por ciento de amarillamiento para cada HIPS hecho con SBR's de macroestructura diferente en función de la concentración de SBR adicionado. En los HIPS's con SBR's de M_w de 210-220 000 g/gmol, se tuvo que al 3% en peso de hule, los SBR's estrella de cuatro ramas produjeron HIPS's con mayor amarillamiento que en los HIPS's hechos con SBR's lineales; aunque al 5% en peso de SBR este efecto disminuyó y al 10% en peso de hule se anuló.

En los HIPS's de M_w de entre 330-350 000 g/gmol, al 3% en peso de hule el amarillamiento en HIPS's con SBR estrella de cuatro ramas presentó mayor valor que en HIPS con SBR lineal, el incremento en la concentración de SBR al 5% en peso produjo que el efecto anterior se anulara; y por último, al 10% en peso de SBR el primer efecto se invirtió, es decir, SBR's estrella de cuatro ramas produjeron HIPS's con menor amarillamiento que con SBR's lineales. Esto quiere decir que al 5% en peso de SBR, el amarillamiento puede ser controlado en este tipo de materiales sin tener efecto del M_w y de la macroestructura.

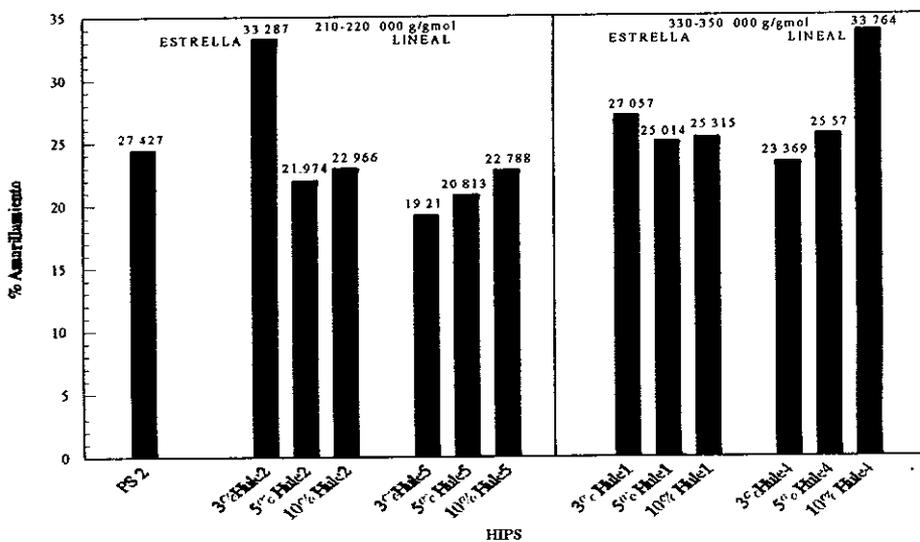


Figura 3.27 Efecto de la macroestructura en el amarillamiento usando PS 2.

III.4.4 Efecto del contenido de estireno y su arreglo dentro del SBR.

El contenido de estireno en un copolímero de estireno-butadieno, SBR, es crítico para el comportamiento flexible del material; y por lo tanto para la capacidad de modificar un material rígido. Un SBR con menor contenido de estireno presentará mayor capacidad de concentrar esfuerzos y por consiguiente mejorar el reforzamiento en un material rígido, sin embargo, la forma como el estireno está arreglado dentro de la estructura del SBR es de igual importancia ya que un SBR modificará de manera diferente si se encuentra el estireno al azar

o en bloques En los SBR's empleados para este trabajo la estructura fue en bloque, pero dentro de este grupo se tienen presentes estructuras como dibloque (SB), tribloque (SBS) y multibloque (SBSBS). Para dilucidar sobre este efecto se seleccionaron los hules 3 y 6 puesto que ambos son lineales, de un peso molecular M_w más o menos similar, pero con diferente contenido de estireno en bloque y total

III.4.4.1 Efecto del contenido de estireno en la resistencia al impacto Izod ranurado.

La resistencia al impacto Izod ranurado es la propiedad de mayor interés en el desempeño de un agente de reforzamiento dado, por lo que resulta importante analizar el efecto que tiene la composición del SBR en el reforzamiento del poliestireno. Este efecto se muestra en la figura 3.28, la cual presenta los valores de impacto Izod ranurado en función de la concentración de SBR

En la figura 3.28 se puede notar que al 3% y 5% en peso de hule no se tuvo ningún efecto notable del contenido de estireno, sin embargo, al 10% en peso, el HIPS con hule 3 dio mejor impacto Izod que el HIPS con hule 6. A pesar de que el hule 6 tiene menor contenido de estireno que el hule 3, y debió proporcionar menor reforzamiento al PS 2, este resultado no fue así; posiblemente porque en este SBR se tiene un arreglo diferente del estireno en la cadena polimérica, es decir, el hule 6 es un SB y el hule 3 es un SBSBS.

De lo anterior, es posible establecer que para este poliestireno, la adición de un hule con estructura multibloque SBSBS tuvo mayor influencia en la resistencia al impacto Izod que un hule con estructura dibloque SB, por lo que se puede decir que el efecto de la distribución del estireno es más crítico que el efecto del contenido total de estireno presente en el SBR.

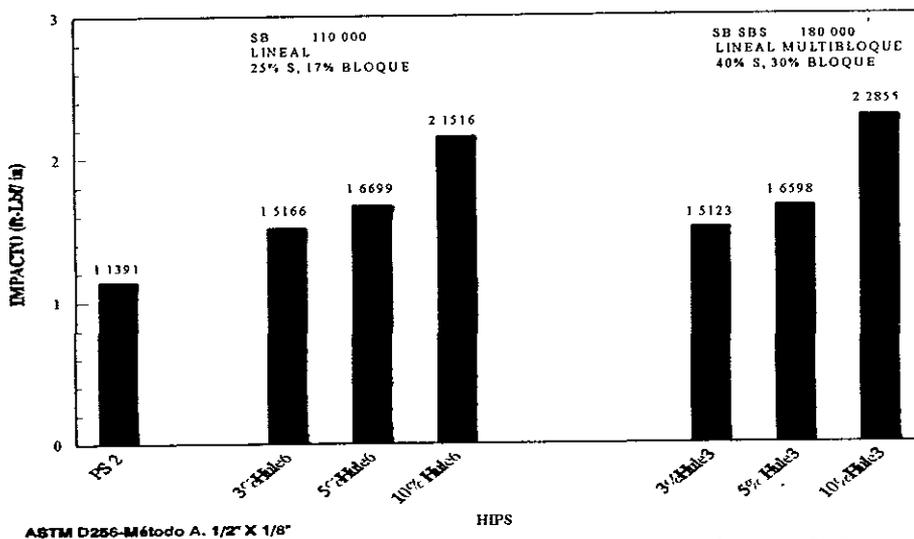


Figura 3.28 Efecto del contenido de estireno en el impacto Izod ranurado usando PS 2.

III.4.4.2 Efecto del contenido de estireno en la resistencia a la tensión.

El efecto que tiene el contenido de estireno del SBR utilizado en las propiedades mecánicas del HIPS se puede analizar a partir de la figura 3 29, la cual presenta los esfuerzos de cedencia y de ruptura durante la prueba de tensión de HIPS's hechos con SBR's de diferente contenido de estireno en función de la concentración de SBR adicionado

El incremento en el contenido de estireno dentro de la cadena del SBR hizo que disminuyera su carácter flexible y por lo tanto, disminuyera su capacidad de reforzar al poliestireno, aunque esto provocó que los esfuerzos de cedencia y de ruptura se vieran menos afectados con respecto al poliestireno original. En resumen, un mayor contenido de estireno en la cadena del SBR produjo HIPS con mayor capacidad para soportar esfuerzos de cedencia y de ruptura, puesto que el contenido de material flexible disminuyó pero dando HIPS's con menores resistencias al impacto como se vio en la sección anterior.

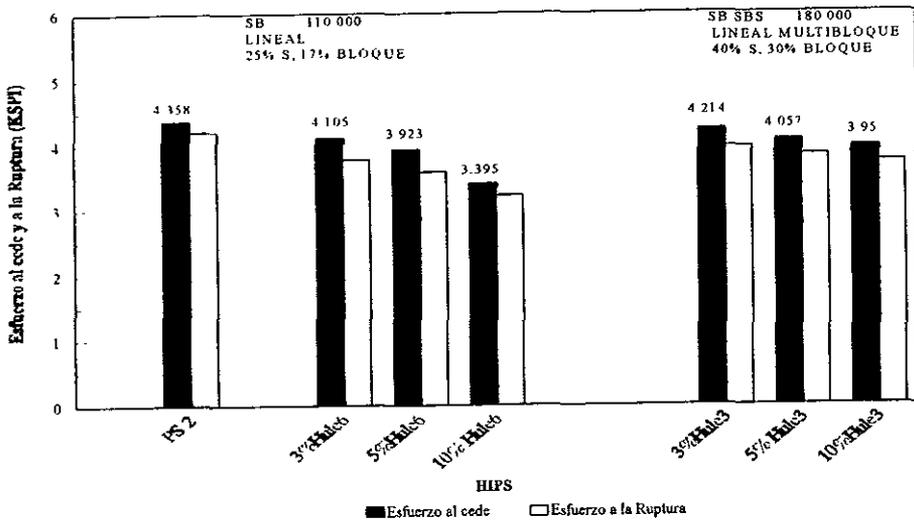
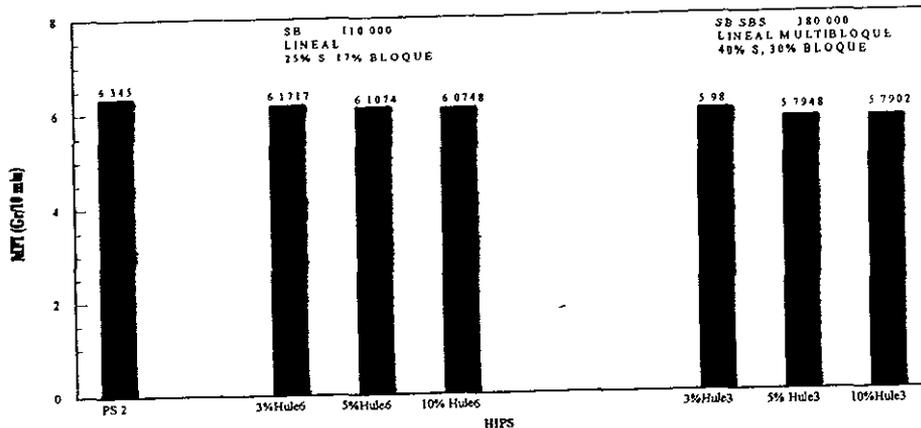


Figura 3.29 Efecto del contenido de estireno en tensión usando PS 2.

III.4.4.3 Efecto del contenido de estireno en el índice de flujo en fundido (MFI).

La figura 3.30 presenta los valores de MFI para HIPS's hechos con SBR's de diferente contenido de estireno dentro de su cadena, en función de la concentración de SBR adicionado. Se observa que no se tuvo ningún efecto notable en todo el intervalo de concentración de SBR investigado debido a que estos hules no presentaron un carácter tan flexible como en otros SBR's empleados, produciendo que estos SBR's no fueran tan viscosos y por consiguiente no disminuyeran mucho el MFI.



ASTM D1238- Condición G

Figura 3.30 Efecto del contenido de estireno en el índice de flujo en fundido MFI usando PS 2.

III.4.4.4 Efecto del contenido de estireno en el brillo.

La figura 3.31 presenta el porcentaje de brillo para HIPS's hechos con SBR's de diferente contenido de estireno en función de la concentración de SBR adicionado. La adición en este PS 2 de SBR aniónicos de mayor contenido de estireno total produjo HIPS's con mayor brillo que en HIPS's hechos con SBR's de menor contenido de estireno total, por lo que generalmente el incremento de estireno en los copolímeros de estireno-butadieno, SBR's, produjo que el HIPS incrementara el brillo con respecto a un HIPS hecho con SBR de menor contenido de estireno. Este efecto se puede deber a la diferencia entre el índice de reflexión entre el polibutadieno y el poliestireno presentes en el HIPS, por lo que el incremento en el tamaño del bloque de estireno en el SBR provocó que este índice tendiera a asemejarse al del poliestireno, por lo que el brillo se incrementó.

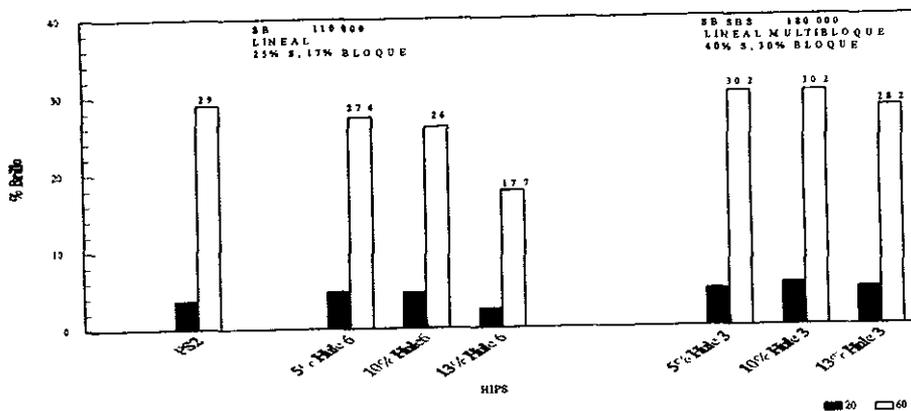


Figura 3.31 Efecto del contenido de estireno en el brillo usando PS 2.

III.4.4.5 Efecto del contenido de estireno en el amarillamiento.

El efecto del contenido de estireno en el amarillamiento de los HIPS se puede observar a partir de la figura 3.32, en donde se presenta el porcentaje de amarillamiento para cada HIPS hecho con SBR's de diferente contenido de estireno en función de la concentración de SBR adicionado. En este poliestireno la adición de un SBR no produjo una variación significativa del amarillamiento con respecto al PS 2, puesto que su valor no se modificó mayormente. El efecto del contenido de estireno en esta propiedad fue reducido, pero se observó que a mayor contenido de estireno el amarillamiento aumentó ligeramente siendo un poco más notorio en el HIPS al 10% en peso de hule. Esto puede explicarse en el hecho de que los copolímeros empleados fueron los de menor peso molecular que los utilizados para otros HIPS.

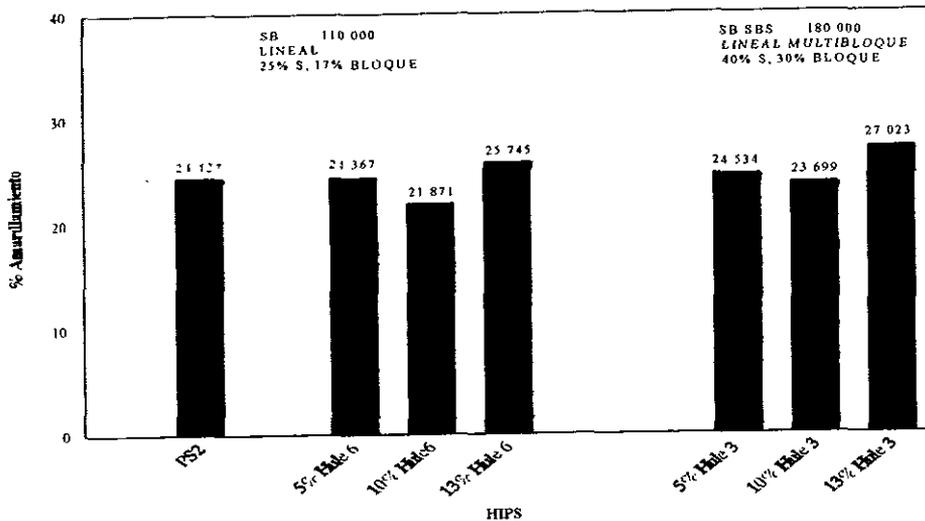


Figura 3.32 Efecto del contenido de estireno en el amarillamiento usando PS 2.

III.5 Conclusiones.

De los resultados se comprobó que el mezclado físico de un poliestireno medio impacto y copolímeros de estireno-butadieno SBR's produjo un material similar al HIPS. De manera general, el incremento en la concentración de SBR adicionado a la matriz produjo que en tensión los esfuerzos tanto de cedencia como de ruptura disminuyeran, pero que aumentara la capacidad del material a soportar mayores deformaciones después del punto de cedencia, esto es, la elongación de ruptura aumentó su valor y el módulo elástico disminuyó, por lo que estos materiales presentaron menor rigidez que el poliestireno original; en flexión produjo también una disminución del esfuerzo de cedencia y del módulo elástico de flexión; en la prueba de impacto Izod ranurado esta propiedad aumentó; la temperatura de deflexión HDT mostró ser independiente de la cantidad de SBR adicionado por lo que no mostró variaciones.

significativas; en la prueba del índice de flujo en fundido este parámetro disminuyó; el brillo también disminuyó aunque a bajas concentraciones de SBR se mejoró el brillo del poliestireno medio impacto, por último, en el amarillamiento los resultados no mostraron una tendencia única sino que fue función del tipo de SBR adicionado.

La **morfología** obtenida en estas mezclas fue un sistema de dos fases bien definidas, es decir, una formada por la matriz poliestirénica y otra formada por partículas de hule con oclusiones de poliestireno de tamaño promedio de 1-3 μm propias del mismo PS 2 y por partículas de menos de 1 μm sin oclusiones visibles obtenidas por la adición de un SBR aniónico, aunque estas últimas partículas mostraron la presencia de microdominios de poliestireno característicos de los copolímeros de estireno-butadieno y funcionaron como rellenos en los espacios entre las partículas de mayor tamaño mejorando la resistencia al impacto, en donde se supone que las grietas o crazes se frenaron o cambiaron de dirección a una partícula de mayor tamaño para terminar de manera efectiva la craze, incrementando por lo tanto la energía necesaria para que una ruptura se produzca.

Efecto del peso molecular M_w . En este poliestireno el efecto del peso molecular se hizo significativo a contenidos de SBR mayores del 10% en peso, por lo tanto, el aumento en el M_w del SBR utilizado como modificador del poliestireno incrementó la resistencia al impacto Izod ranurado; disminuyó el índice de flujo en fundido MFI y los esfuerzos de cedencia en tensión y en flexión, el brillo aumentó en HIPS con SBR's lineales y en el amarillamiento la tendencia dependió del SBR utilizado, pero también del contenido de SBR empleado.

Efecto de la macroestructura. A concentraciones menores del 10% en peso de hule la macroestructura no tuvo mayor efecto en el impacto Izod ranurado, pero a concentraciones mayores el efecto fue bastante significativo, en donde la estructura lineal dio mejor reforzamiento que la estructura estrella de cuatro ramas. La estructura lineal tuvo menor carácter flexible que la estructura estrella, por lo que los esfuerzos de cedencia disminuyeron menos para la estructura lineal. Los HIPS's hechos con SBR de estructura lineal tuvieron mayor viscosidad que aquellos hechos con SBR de estructura tipo estrella de cuatro ramas disminuyendo por lo tanto más el índice de flujo en fundido MFI. En general, los HIPS hechos con SBR lineal tuvieron mayor brillo que los HIPS obtenidos con SBR de estructura estrella. El efecto de la estructura no fue bien establecido para el comportamiento del amarillamiento en los HIPS hechos con este poliestireno.

Efecto del contenido de estireno total. La adición de un SBR con arreglo de estireno SBSBS tuvo mayor influencia en la resistencia al impacto Izod ranurado que un SBR con arreglo SB, es decir, se encontró que el arreglo del estireno dentro de la cadena del SBR tuvo mayor influencia en el impacto que el contenido total de estireno. Un mayor contenido de estireno en el SBR produjo HIPS con mayor capacidad para soportar esfuerzos de cedencia y de ruptura, ya que el contenido de material flexible (polibutadieno) disminuyó dentro de la cadena del SBR. El brillo se mejoró con el incremento en el contenido de estireno total siendo más significativo este efecto a concentraciones mayores del 10% en peso, sin embargo, el amarillamiento también se incrementó

CAPITULO IV

**PRODUCCIÓN DE HIPS VÍA LA EXTRUSIÓN SIMPLE DE UN
POLIESTIRENO ALTO IMPACTO Y DIFERENTES COPOLÍMEROS
DE ESTIRENO Y BUTADIENO (SBR's) ANIÓNICOS**

CAPÍTULO IV. PRODUCCIÓN DE HIPS VÍA LA EXTRUSIÓN SIMPLE DE UN POLIESTIRENO ALTO IMPACTO Y DIFERENTES COPOLÍMEROS DE ESTIRENO Y BUTADIENO SBR's ANIÓNICOS

IV.1 Objetivo general.

Investigar el efecto de la estructura de copolímeros de estireno y butadieno SBR's obtenidos vía solución aniónica, sobre las propiedades de materiales poliestirénicos obtenidos vía la extrusión simple de un poliestireno alto impacto y dichos SBR's.

IV.2 Desarrollo experimental.

El desarrollo experimental seguido en esta parte de la tesis fue similar al seguido en el capítulo II, puesto que únicamente se varió el tipo de poliestireno empleado, siendo este un poliestireno alto impacto con un contenido del 8% en peso de polibutadieno disperso en forma de partículas tipo salami.

Se utilizaron además seis SBR's en los que se varió el peso molecular promedio en peso (M_w), la macroestructura (entendiéndose como la estructura que presentan los SBR's ya sean lineales o en forma de estrella de cuatro ramas), y el contenido de estireno; así como la manera como está distribuido el estireno en dicho material. En este capítulo la concentración de SBR adicionado se varió del 5% en peso al 13% en peso.

IV.2.1 Descripción de los equipos empleados.

Los equipos en los que se realizaron estos experimentos fueron los mismos de los dos capítulos anteriores, es decir, se empleó la extrusora doble husillo contra-rotacional mostrada en la figura 2 1 y para el moldeo de las probetas se empleó la inyectora esquematizada en la figura 2 2.

IV.2.2 Materiales empleados.

El sistema principal consistió de un poliestireno químicamente injertado con hule y un copolímero de estireno-butadieno SBR, así también se utilizaron los mismos aditivos que en los capítulos anteriores, es decir, se emplearon lubricantes y antioxidantes, con la finalidad de facilitar el procesamiento y de evitar degradación excesiva de los materiales, respectivamente.

A) Poliestirenos: **PS 3** Poliestireno alto impacto obtenido vía un proceso de masa en donde sus principales características se muestran en la tabla 4.1.

TABLA 4.1 ESPECIFICACIONES DEL POLIESTIRENO ALTO IMPACTO PS 3.

Características:	PS 3
Índice de flujo en fundido (g/10 min)	3 300
Impacto Izod (lb _f -ft/in)	1 365
HDT a 264 PSI (°C)	80 00
Tensión de ruptura (KPSI)	3 954
Tensión de cedencia (KPSI)	3 835
Elongación de ruptura (%)	42.158
Elongación de cedencia (%)	1.452
Módulo elástico en tensión (KPSI)	340.842
Contenido de hule	8%
Tipo de hule	Hule medium-cis
M _n	220 000
M _w	80 000
% Gel	20
Índice de hinchamiento	10

B) Copolímeros de estireno y butadieno de estructura lineal o estrella de cuatro ramas medium-cis con bajo contenido de vinilos (alrededor del 10%) obtenidos vía solución aniónica. Los detalles de estos copolímeros se mostraron en la tabla 2.2.

C) Antioxidantes.

- Irganox 1010, C₇₃H₁₀₈O₁₂ Tetrakis (metileno(3,5-di-terbutil-4-hidroxi-hidrocinnato)) metano fabricado por Ciba-Geigy
- BHT C₁₄H₂₃O 2,6-diterbutil-p-cresol.

D) Lubricantes

- Estearato de magnesio.
- Loxamide.

IV.2.3 Estrategia experimental.

En la tabla 4.2 se resumen los experimentos realizados para el poliestireno alto impacto, por lo que el S3-0 corresponde al PS 3 puro, el S3-1 corresponde a un HIPS con PS 3 y un 5% de hule 1, el S3-3 es un HIPS con PS 3 y 13% en peso de hule 1, y así respectivamente.

TABLA 4.2 HIPS OBTENIDOS VÍA EXTRUSIÓN

HIPS con PS 3:	Composición:
S3-0	100% PS 3
S3-1, S3-2 y S3-3	5, 10 y 13% hule 1.
S3-4, S3-5 y S3-6	5, 10 y 13% hule 2.
S3-7, S3-8 y S3-9	5, 10 y 13% hule 3.
S3-10, S3-11 y S3-12	5, 10 y 13% hule 4.
S3-13, S3-14 y S3-15	5, 10 y 13% hule 5.
S3-16, S3-17 y S3-18	5, 10 y 13% hule 6.

En este caso se usaron las siguientes relaciones para cada aditivo: 0.2 phr de BHT (0.2 gr de BHT/100 gr de SBR), 0.2 phr de Irganox-1010, 1.0 phr de Loxamide y 3.0 phr de estearato de magnesio.

IV.2.4 Procedimiento de mezclado.

En este caso se emplearon las mismas condiciones de extrusión, así como aquellas recomendaciones seguidas anteriormente para la caracterización de los materiales obtenidos

IV.3 Presentación de resultados.

Se presentan los resultados obtenidos a partir de las pruebas típicas para la caracterización de HIPS tal como la resistencia a la tensión, a la flexión y al impacto Izod ranurado, el índice de flujo en fundido MFI, y la microscopía electrónica de transmisión TEM. Estas pruebas se realizaron con el propósito de encontrar cuales son las relaciones existentes entre las características de los SBR's, es decir, el M_w , la macroestructura y el contenido de estireno, sobre las propiedades de los HIPS's. La manera como se caracterizaron los materiales se describió en la sección II.3.

IV.3.1 Resistencia al impacto Izod ranurado.

Los resultados para la obtención de HIPS's hechos con este poliestireno y para cada copolímero de estireno-butadieno, SBR, se resumen en la tabla 4.3 donde la primera fila corresponde al PS 3 puro y cada fila remarcada corresponde a los HIPS's donde se comenzó a utilizar un SBR diferente, se resumen los resultados para ambos tipos de probetas, es decir, para las probetas de 1/2X1/2 y para las de 1/2X1/8

TABLA 4.3 DATOS DE IMPACTO IZOD RANURADO PARA LOS HIPS USANDO PS 3

HIPS:	IMPACTO IZOD RANURADO:	
	1/2"X1/2"	1/2"X1/8"
	ft-lb _g /in	
S3-0	1.1787	1.3655
S3-1	1.6727	2.3047
S3-2	1.8027	2.2179
S3-3	2.3441	2.6616
S3-4	1.4211	1.8869
S3-5	1.8065	2.0945
S3-6	1.6303	2.1119
S3-7	1.4518	1.7965
S3-8	1.7671	2.2059
S3-9	1.5859	1.9865
S3-10	1.5016	1.7599
S3-11	1.9670	3.0377
S3-12	2.6914	3.5166
S3-13	1.5458	2.0508
S3-14	2.4318	3.217
S3-15	3.1385	3.6369
S3-16	1.6235	1.9383
S3-17	2.0294	2.5568
S3-18	2.5612	2.8496

La figura 4.1 muestra el valor del impacto para cada HIPS empleando PS 3 en función de la concentración de SBR. En la figura se observa que estos HIPS's mostraron la tendencia observada en las dos series anteriores, es decir, el incremento en la concentración de SBR produjo que la resistencia al impacto Izod ranurado en los HIPS's obtenidos aumentara. En la concentración de 5% en peso de hule, el SBR que mejor modificó al PS 3 fue el hule 1 (SBR estrella de cuatro ramas de M_w de 330 000 g/gmol); sin embargo, al 10 y 13% en peso de SBR, el mejor modificador fue el hule 5 (SBR lineal de M_w de 220 000 g/gmol).

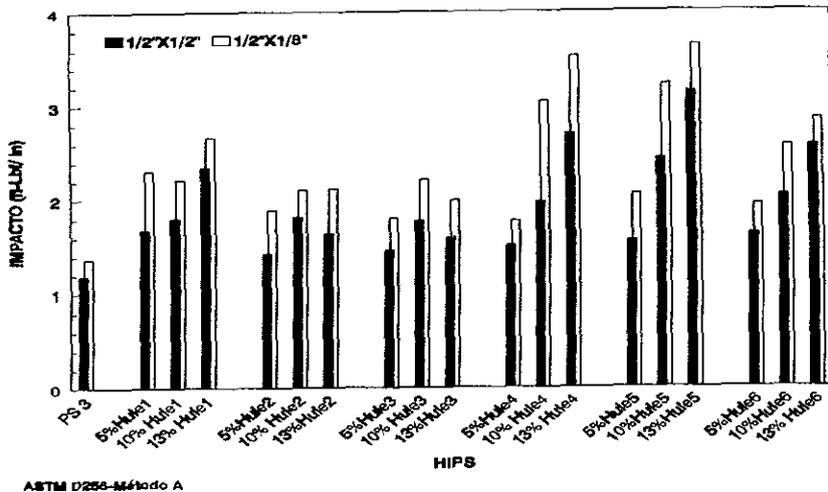


Figura 4.1 Impacto Izod ranurado para los HIPS con PS 3.

IV.3.2 Determinación de brillo.

Los resultados de brillo para cada HIPS se muestran en la tabla 4.4 listando los resultados para los ángulos de incidencia de 20° y 60°. La primera fila muestra los datos para el PS 3 puro y cada fila con números remarcados resalta el hecho de que se cambió de SBR en la obtención de los HIPS's.

En la figura 4.2 se muestran los valores de brillo para los HIPS's obtenidos con el PS 3 en función de la concentración de SBR adicionado. Para este poliestireno se observa que el mejor modificador de brillo fue el hule 4 y el peor fue el hule 6, este resultado concordó con lo obtenido para la serie con poliestireno medio impacto, en donde se supone que las partículas injertadas químicamente del mismo poliestireno juegan un papel importante en estos materiales.

Al igual que en la serie anterior vista en el capítulo III el peso molecular M_w tuvo efecto en el brillo indicando que SBR's de mayor peso molecular produjeron HIPS con mejor brillo, así mismo la estructura del copolímero también afectó al brillo puesto que los hules lineales produjeron HIPS con mejores valores de brillo que los hules tipo estrella de cuatro ramas del mismo peso molecular. Por ejemplo, a un ángulo de incidencia de 60° y al 5% en peso de hule

adicionado a la matriz, el HIPS hecho con hule 2 (estrella de cuatro ramas) tuvo 25.3% de brillo y el HIPS hecho con hule 5 (lineal) tuvo 30.5%

TABLA 4.4 DATOS DE BRILLO PARA LOS HIPS CON PS 3

HIPS:	Brillo:	
	20°	60°
S3-0	2.7	16.2
S3-1	2.7	19.2
S3-2	3.6	26.4
S3-3	2.1	15.8
S3-4	3.6	25.3
S3-5	2.7	20.8
S3-6	2.8	22.0
S3-7	3.4	23.6
S3-8	3.6	27.2
S3-9	3.2	23.2
S3-10	6.6	40.0
S3-11	3.0	23.7
S3-12	8.3	39.3
S3-13	4.7	30.5
S3-14	4.1	26.5
S3-15	3.9	27.1
S3-16	2.1	15.7
S3-17	1.9	14.5
S3-18	1.8	14.9

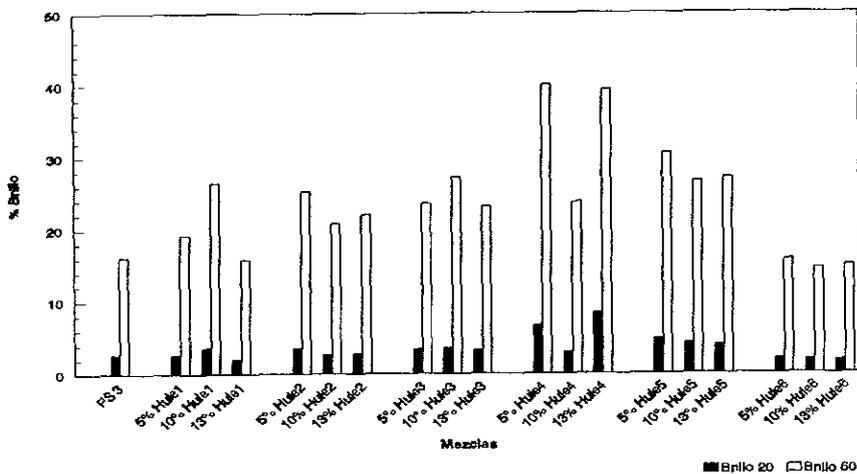


Figura 4.2 Porcentaje de brillo para los HIPS hechos con PS 3.

IV.3.3 Determinación de amarillamiento.

Esta prueba se hizo de acuerdo a la norma de ASTM D1925 El estándar seleccionado para la caracterización de esta serie de HIPS fue el mismo poliestireno alto impacto PS 3 Un resumen de los resultados de esta prueba se reportan en la tabla 4.5, en donde la primera fila representa el caso del poliestireno referencia y los números remarcados corresponden a los HIPS's donde se comenzó a emplear un SBR diferente, por ejemplo el S3-4 es un HIPS producido con hule 2, el S3-7 es un HIPS hecho con hule 3 y así sucesivamente.

TABLA 4.5 DATOS DE AMARILLAMIENTO PARA HIPS CON PS 3

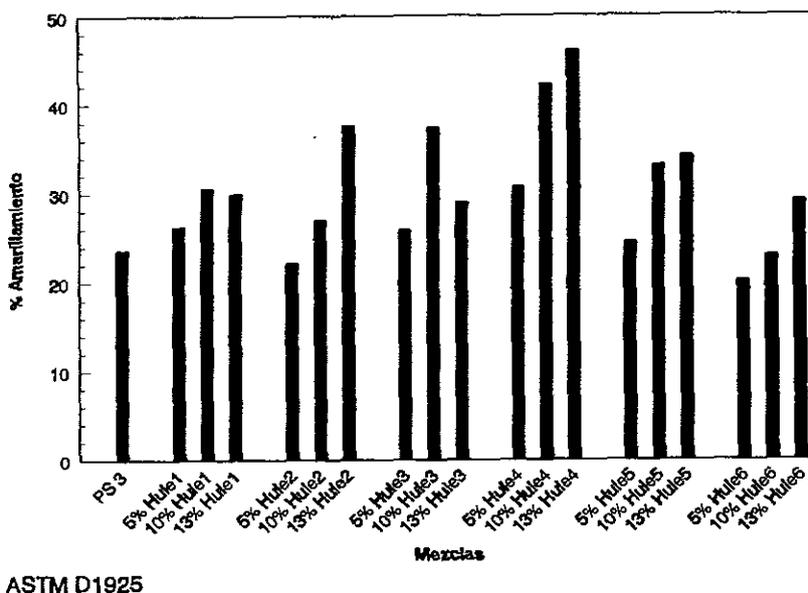
HIPS:	%Amarillamiento:
S3-0	23.676
S3-1	26.274
S3-2	30.627
S3-3	29.918
S3-4	22.118
S3-5	27.015
S3-6	37.585
S3-7	25.897
S3-8	37.406
S3-9	28.984
S3-10	30.702
S3-11	42.228
S3-12	46.042
S3-13	24.471
S3-14	33.124
S3-15	34.198
S3-16	20.149
S3-17	22.973
S3-18	29.166

El porcentaje de amarillamiento en función de la concentración de SBR adicionado en la matriz poliestirénica se presenta en la figura 4.3, con la cual se observa que hasta el 10% en peso de SBR el amarillamiento aumentó en todos los HIPS's, sin embargo, al 13% en peso dependiendo del tipo de hule esta tendencia varió, es decir, para los hules 2, 4, 5 y 6 el incremento de esta propiedad continuó, no así para los hules 1 y 3 en donde esta propiedad permaneció constante o disminuyó.

Para los SBR's estrellas de cuatro ramas (hule 1 y 2) se puede considerar válido que el incremento en la concentración de SBR produjo aumento en el amarillamiento, puesto que el único punto en el cual el valor no aumento pero permaneció prácticamente constante es al 13% en peso de hule 1

En el caso de los SBR's lineales todos ellos produjeron HIPS's en donde el incremento en la concentración de SBR adicionado produjo el aumento en el amarillamiento del material, aunque en el caso del hule 3 (SBR lineal multibloque) esta tendencia cambió en el 13% de hule en donde el amarillamiento disminuyó drásticamente su valor, por lo que este hule fue el único que presentó un punto máximo en el intervalo de concentración de hule investigado.

Como se observa en la figura el mayor amarillamiento se presentó en HIPS's hechos con el SBR lineal de alto peso molecular (hule 4) se puede suponer que el peso molecular puede favorecer reacciones de oxidación en el material que produzcan mayor amarillamiento durante el procesamiento de extrusión de estos materiales.



ASTM D1925

Figura 4.3 Comportamiento del amarillamiento para los HIPS con PS 3.

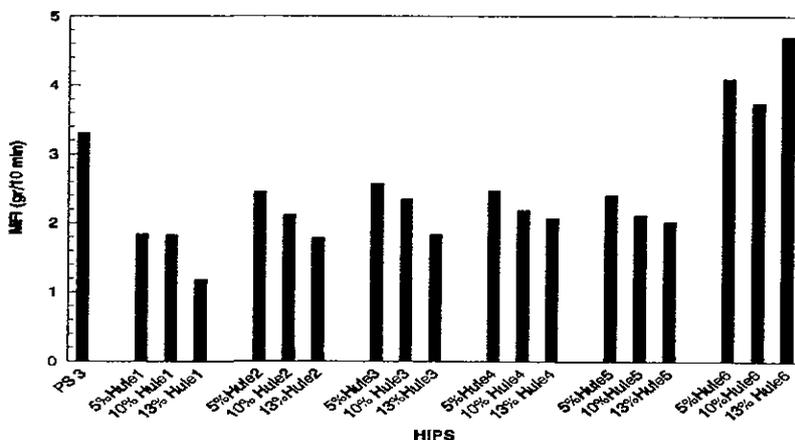
IV.3.4 Determinación del índice de flujo en fundido (MFI).

Esta prueba se realizó de acuerdo al ASTM y procedimiento seguido en la sección II 3.4. En la tabla 4.6 se muestran los resultados obtenidos mediante esta prueba para cada HIPS. En esta tabla se presenta en la primera fila al valor del PS 3 puro, en las demás filas a los HIPS's producidos variando la concentración de SBR. Para destacar los HIPS's producidos con diferente SBR los valores de MFI se remarcaron, correspondiendo por ejemplo el S3-1 al HIPS hecho con hule 1, el S3-4 al HIPS hecho con hule 2, el S3-7 al HIPS hecho con hule 3, y así sucesivamente.

TABLA 4.6 DATOS DE MFI PARA LOS HIPS USANDO PS 3

HIPS:	MFI (g/10 min.):
S3-0	3.3000
S3-1	1.8327
S3-2	1.8167
S3-3	1.1784
S3-4	2.4427
S3-5	2.1023
S3-6	1.7766
S3-7	2.5607
S3-8	2.3303
S3-9	1.8273
S3-10	2.455
S3-11	2.1733
S3-12	2.0627
S3-13	2.3892
S3-14	2.1060
S3-15	2.0060
S3-16	4.0817
S3-17	3.7291
S3-18	4.6996

La figura 4.4 muestra el índice de flujo en fundido de cada HIPS hecho con poliestireno alto impacto en función de la concentración de SBR. Esta figura muestra que el incremento en la concentración de SBR, produjo que disminuyera el índice de flujo en fundido de los HIPS's. El empleo de SBR's estrella de cuatro ramas de alto M_w como es el caso del hule 1 produjo como era de esperarse, HIPS con menor índice de flujo. Por otra parte, el hule 6 (SBR lineal de M_w de 110 000 g/gmol) produjo HIPS con mayor procesabilidad o menor resistencia al flujo.



ASTM D1238- Condición G

Figura 4.4 Índice de flujo en fundido para los HIPS con PS 3.

IV.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El procedimiento para el estudio de la morfología de las fases se realizó de acuerdo a lo planteado en la sección II 3.5. La discusión de la morfología se realiza en la sección de análisis de resultados

IV.3.6 Resistencia a la tensión.

El procedimiento, el equipo y los cálculos desarrollados se describieron en la sección II 3 6 En la tabla 4 7 se resumen los resultados para los HIPS's obtenidos usando PS 3, en donde se muestran los esfuerzos de cedencia y de ruptura, las elongaciones de cedencia y de ruptura, y el módulo elástico para cada uno de los HIPS's obtenidos vía extrusión. La primera fila corresponde al poliestireno puro PS 3 y las filas remarcadas corresponden al inicio de un SBR diferente.

TABLA 4.7 DATOS EXPERIMENTALES DE TENSIÓN PARA LOS HIPS USANDO PS 3

HIPS:	F-S (KPSI)	F-R (KPSI)	L-S (%)	L-R (%)	MODULO-E (KPSI)
S3-0	3.835	3.954	1.452	42.158	340.842
S3-1	3.416	3.596	1.391	50.694	309.862
S3-2	3 123	3 151	1.395	49.392	335.259
S3-3	3.008	3.142	1.594	60.997	252.797
S3-4	3.544	3.690	1.449	47.004	344.044
S3-5	3.156	3.336	1.455	57.970	264.718
S3-6	3.277	3.326	1.590	61.648	251.244
S3-7	3.689	3.794	1.470	43.690	348.520
S3-8	3.182	3.228	1.480	58.519	234.009
S3-9	3.025	3.182	1.499	61.744	244.170
S3-10	3.610	3.706	1.465	42.436	343.533
S3-11	3.398	3.334	1.481	49.776	309.110
S3-12	3.283	3.143	1.481	54.861	290.755
S3-13	3.558	3.632	1.454	49.805	340.066
S3-14	3.336	3.179	1.506	53.486	289.070
S3-15	3.166	2.903	1.500	52.435	258.839
S3-16	3.726	3.730	1.608	41.739	289.155
S3-17	3.034	3.145	1.190	49.824	206.590
S3-18	2.753	2.757	1.482	57.418	168.214

El poliestireno alto impacto PS 3 es producido a escala comercial y contiene un 8% de hule químicamente injertado vía un proceso de masa Este material como todo HIPS es un material con dos fases, la fase plástica y la fase dispersa o elastomérica, siendo la primera fase donde se encuentra el poliestireno y la otra esta en forma de partículas de hule dispersas en la fase plástica, por lo que el tamaño y forma de tales partículas depende de entre otras cosas, del tipo de hule empleado, de la concentración de hule y de la manera como el HIPS fue obtenido^(2,18,33).

El PS 3 fue probado como matriz plástica con una serie de elastómeros termoplásticos de diferentes características los cuales son copolímeros de estireno-butadieno, SBR's. En la figura 4.5 se presentan una serie de curvas esfuerzo-deformación para los HIPS's obtenidos con este poliestireno PS 3 y con un SBR estrella de cuatro ramas de M_w de 330 000 g/gmol (hule 1) variando el contenido de SBR entre 5 y 13% en peso.

De esta figura se observa que la primera curva (sin símbolos) corresponde a la del PS 3 puro mostrando un comportamiento típico de un HIPS, así por lo tanto, era de esperarse que la adición de SBR's produjera una mayor disminución de los esfuerzos de cedencia y de ruptura, así como un incremento en la elongación de ruptura, por ejemplo, para la elongación de ruptura, L-R, el S3-1 (5% de hule 1) aumentó 20% con respecto al PS 3 (con una L-R de 42 158%) y el S3-3 (13% de hule 1) aumentó 45%. Para el esfuerzo de cedencia, F-S, el S3-1 disminuyó 12% con respecto al poliestireno PS 3 (con un valor de 3 835 KPSI) y el S3-3 disminuyó 27%. Por último, para el esfuerzo de ruptura, F-R, el S3-1 disminuyó 10% con respecto al PS 3 (con un valor de 3 954 KPSI) y el S3-3 disminuyó 26%. En esta misma gráfica se observa que entre el 10% y 13% de SBR adicionado las propiedades en tensión fueron muy similares cuando el material se encontró en deformaciones mayores al 20% de elongación.

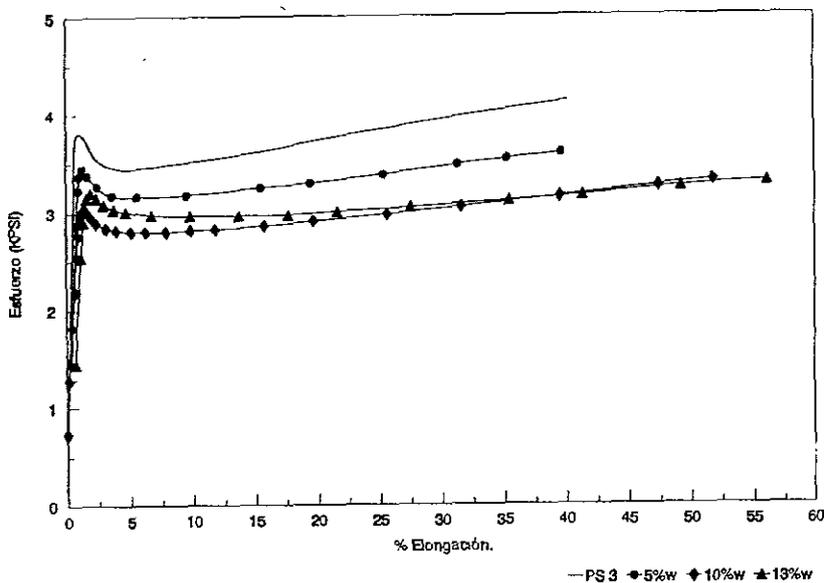


Figura 4.5 Curva esfuerzo-deformación en tensión de HIPS con PS 3 y hule 1 variando el % de SBR.

La figura 4.6 muestra una serie de curvas esfuerzo-deformación para los HIPS's obtenidos con este poliestireno y con un SBR multibloque lineal de M_w de 180 000 g/gmol (hule 3) variando el porcentaje de SBR adicionado. Para la elongación de ruptura, L-R, el S3-7 (5% de hule 3) aumentó 3% con respecto al PS 3 (con una L-R de 42.158%) y el S3-9 (13%

de hule 3) aumentó 46%. Para el esfuerzo de cedencia, F-S, el S3-7 disminuyó 4% con respecto al PS 3 (con un valor de 3.835 KPSI) y el S3-9 disminuyó 27%. Para el esfuerzo de ruptura, F-R, el S3-7 disminuyó 4% con respecto al PS 3 (con un valor de 3.954 KPSI) y el S3-9 con un valor de 3.182 KPSI disminuyó 24%.

En esta misma gráfica se observa que para el 10% y 13% en peso de SBR adicionado las propiedades en tensión fueron similares en todos los puntos de las curvas.

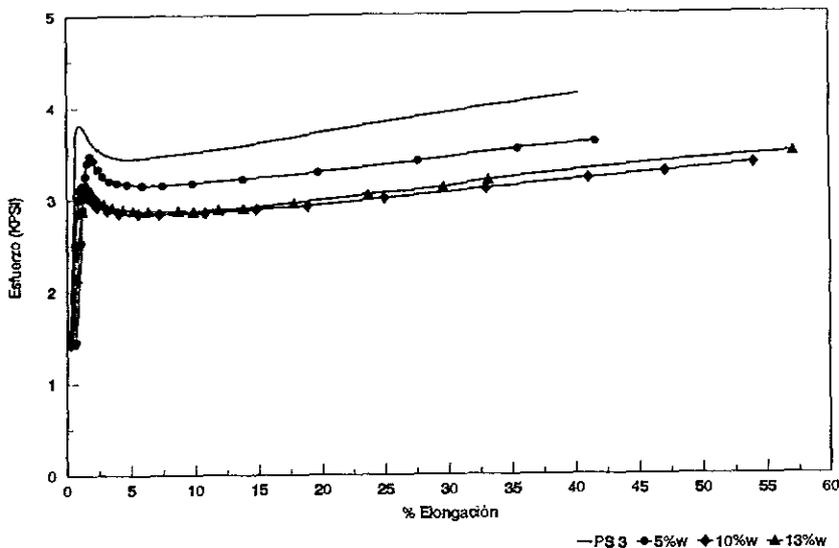


Figura 4.6 Curva esfuerzo-deformación en tensión de HIPS con PS 3 y hule 3 variando el % de SBR.

En la figura 4.7 se presentan las curvas de esfuerzo-deformación para los HIPS's obtenidos con este poliestireno y con un SBR lineal de M_w de 220 000 g/gmol (hule 5) variando el contenido de SBR adicionado.

En este caso se tiene que el incremento en la concentración de SBR adicionado provocó que la elongación de ruptura aumentara y que el esfuerzo de cedencia y de ruptura disminuyeran, por ejemplo, para la elongación de ruptura, L-R, el S3-13 (5% de hule 5) aumentó 18% con respecto al PS 3 (con una L-R de 42.158%) y el S3-15 (13% de hule 5) aumentó 24%; para el esfuerzo de cedencia, F-S, el S3-13 disminuyó 8% con respecto al poliestireno PS 3 (con un valor de 3.835 KPSI) y el S3-15 disminuyó 21%; y para el esfuerzo de ruptura, F-R, el S3-13 disminuyó 9% con respecto al PS 3 (con un valor de 3 954 KPSI) y el S3-15 disminuyó 36%.

Al 10 y 13% de hule 5, los resultados para estos HIPS's fueron muy similares en la zona lineal y hasta un poco después de la zona de cedencia donde los HIPS's comenzaron a presentar diferencias entre ellos

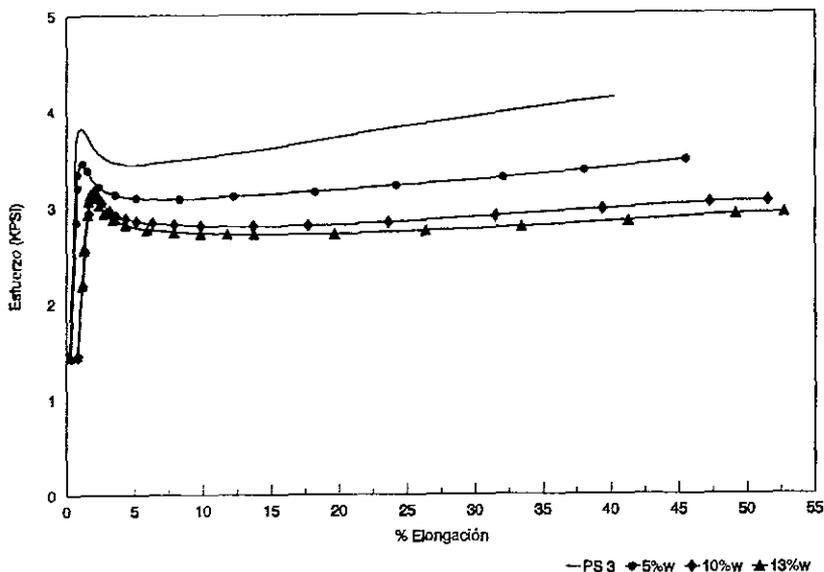


Figura 4.7 Curva esfuerzo-deformación en tensión de HIPS con PS 3 y hule 5 variando el % de SBR.

El PS 3 se utilizó junto con cada SBR aniónico para producir mezclas con las características de HIPS por lo que en la figura 4.8 se presentan las curvas esfuerzo-deformación de los HIPS's obtenidos al 5% en peso de SBR.

De esta figura se destacan dos HIPS's, uno hecho con hule 6 (SBR lineal de M_w de 110 000 g/gmol), el cual presentó la menor disminución en los esfuerzos de cedencia y de ruptura debido a que este SBR tiene el menor peso molecular de todos los SBR's empleados; y otro hecho con hule 2 (SBR estrella de cuatro ramas de M_w de 210 000 g/gmol) el cual produjo el HIPS con mayor capacidad para soportar deformaciones y por lo tanto, mayor elongación de ruptura

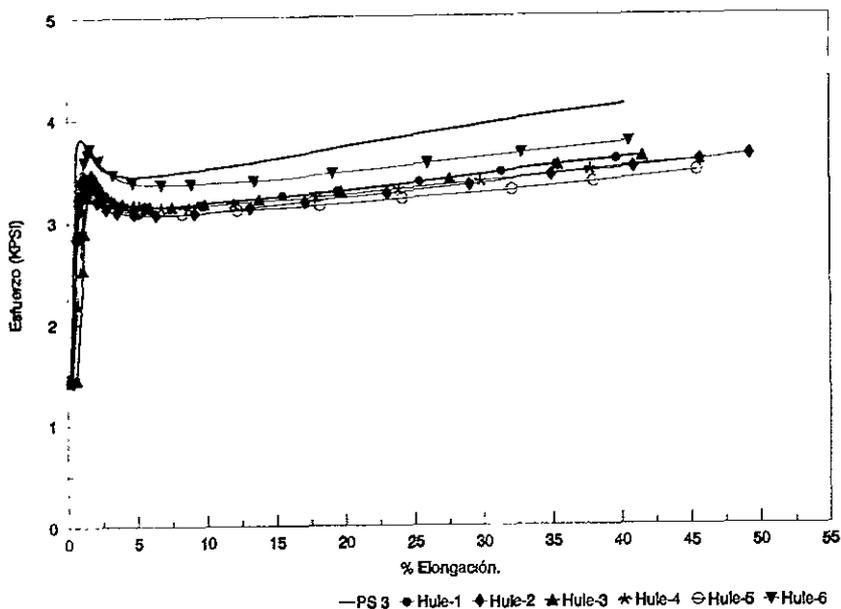


Figura 4.8 Curva esfuerzo-deformación en tensión de HIPS con PS 3 y 5% de SBR.

IV.3.7 Resistencia a la flexión.

En la tabla 4.8 se muestran los datos experimentales obtenidos mediante esta prueba para cada HIPS obtenidos empleando los SBR's seleccionados. Se tabula el esfuerzo de cedencia de flexión, F-bB, la fuerza de cedencia, F-B, la elongación de cedencia, L-bB, la elongación de ruptura, L-bR, fijada a 0.500 pulgadas, la distancia recorrida de la placa móvil en pulgadas hasta el punto de cedencia, f-B, y hasta el de ruptura, f-R, y el módulo elástico en flexión. La primera fila corresponde a los casos de poliestireno base empleado y las filas en números remarcados indican que un SBR diferente será empleado como modificador de impacto.

En la misma tabla se puede ver que el módulo elástico en flexión disminuyó con el aumento en la concentración de SBR. El SBR que menos disminuyó el módulo fue el hule 3, SBR lineal multibloque de M_w de 180 000 g/gmol. El SBR que más afectó este parámetro fue con el SBR lineal de M_w de 110 000 g/gmol, a pesar de que este SBR no fue el de mayor peso molecular.

TABLA 4.8 DATOS DE FLEXIÓN USANDO PS 3

HIPS:	F-bB (KPSI)	F-B (Lb _f)	L-bB (%)	L-bR (%)	f-B (in.)	f-R (in.)	MODULO-E (KPSI)
S3-0	9.064	21.970	5.338	9.013	0.299	0.501	331,094
S3-1	8.159	19.817	5.728	9.017	0.318	0.501	300,265
S3-2	7.126	17.273	5.152	9.009	0.284	0.501	270,28
S3-3	7.150	18.057	5.036	9.162	0.266	0.501	240,954
S3-4	8.143	19.777	5.932	9.012	0.329	0.501	299,897
S3-5	7.202	17.456	5.306	9.015	0.291	0.501	264,875
S3-6	7.450	18.434	4.665	9.089	0.257	0.501	257,307
S3-7	8.427	20.428	5.654	9.014	0.314	0.501	302,962
S3-8	7.381	18.228	5.309	9.088	0.282	0.501	281,303
S3-9	6.835	17.262	5.363	9.162	0.293	0.501	240,004
S3-10	8.204	19.830	5.366	9.011	0.301	0.501	299,098
S3-11	7.869	19.113	5.176	9.008	0.285	0.501	286,473
S3-12	7.490	18.191	4.213	9.010	0.237	0.501	271,510
S3-13	7.861	19.055	4.273	9.011	0.237	0.501	299,561
S3-14	7.312	17.759	4.607	9.008	0.260	0.501	277,063
S3-15	7.059	17.145	4.552	9.012	0.253	0.501	256,700
S3-16	8.058	20.415	4.874	9.162	0.266	0.501	273,623
S3-17	7.176	17.895	4.596	9.089	0.248	0.501	251,206
S3-18	6.585	16.422	3.841	9.086	0.213	0.501	244,682

La figura 4.9 presenta los valores de esfuerzo de cedencia en flexión de cada HIPS en función de la concentración de SBR adicionado al PS 3. Este parámetro no debe disminuir para que se mantengan las características de rigidez del poliestireno original, sin embargo, la adición de hule provocó que este parámetro disminuyera, por lo que fue necesario conocer que SBR afectaba menos a esta variable

En esta serie el SBR que menos afectó al esfuerzo de cedencia en flexión fue el hule 3. y el que más lo afectó fue el hule 5 posiblemente por el efecto del peso molecular M_w de tales SBR's aunque tales diferencias no fueron muy significativas, por lo que estos resultados no se consideraran en la sección del análisis de resultados.

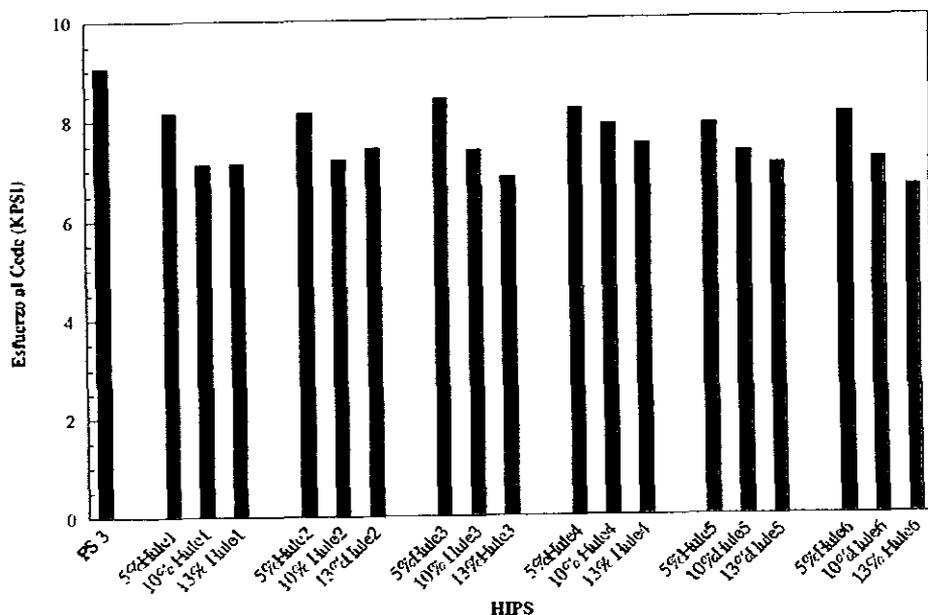


Figura 4.9 Esfuerzo de cedencia en flexión para cada HIPS hecho con PS 3.

IV.3.8 Determinación de la temperatura de flexión (HDT).

El procedimiento seguido para esta prueba se describió en la sección II.3.8 y los resultados obtenidos se resumen en la tabla 4.9 donde el S3-0 corresponde al poliestireno PS 3 puro y las filas con números remarcados pertenecen a los HIPS's donde se comenzó a utilizar un SBR diferente, por ejemplo, el S3-1 es el HIPS hecho con hule 1, el S3-4 es el HIPS hecho con hule 2, y así sucesivamente.

La figura 4.10 presenta los valores de la temperatura de deflexión para cada HIPS obtenido con poliestireno alto impacto en función de la concentración del SBR adicionado. Puesto que el PS 3 tiene el contenido de hule químicamente injertado más alto que en las otras matrices plásticas (8% en peso) la tendencia que se muestra depende del tipo de hule y de la concentración empleada en la obtención de cada HIPS.

Para los SBR's estrellas (hule 1 y hule 2), así como en el SBR lineal multibloque (hule 3) esta propiedad presentó un máximo en el intervalo de concentración de hule investigado; por lo que se puede decir que estructuras de SBR's, las cuales presentan extremos de poliestireno no importando si son ramificadas (el caso de SBR's estrellas) o lineales, esta propiedad tendrá un punto donde su valor sea óptimo. En este trabajo ese valor se encontró al 10% en peso de SBR.

TABLA 4.9 DATOS DE HDT PARA HIPS USANDO PS 3

HIPS:	Temperatura de deflexión (°C):
S3-0	80.0
S3-1	74.37
S3-2	82.33
S3-3	77.00
S3-4	73.24
S3-5	81.53
S3-6	70.70
S3-7	82.37
S3-8	91.12
S3-9	76.50
S3-10	82.43
S3-11	82.94
S3-12	70.60
S3-13	82.73
S3-14	80.35
S3-15	78.47
S3-16	71.62
S3-17	77.24
S3-18	90.35

Entre los SBR's lineales las tendencias que se observaron fueron dos: la primera para el SBR de bajo peso molecular (hule 6) donde el valor de esta propiedad mostró un incremento notable; y la segunda tendencia fue una disminución de su valor con el incremento de la concentración de SBR cuando se emplearon SBR's de mediano a alto peso molecular (hule 4 y Hule 5).

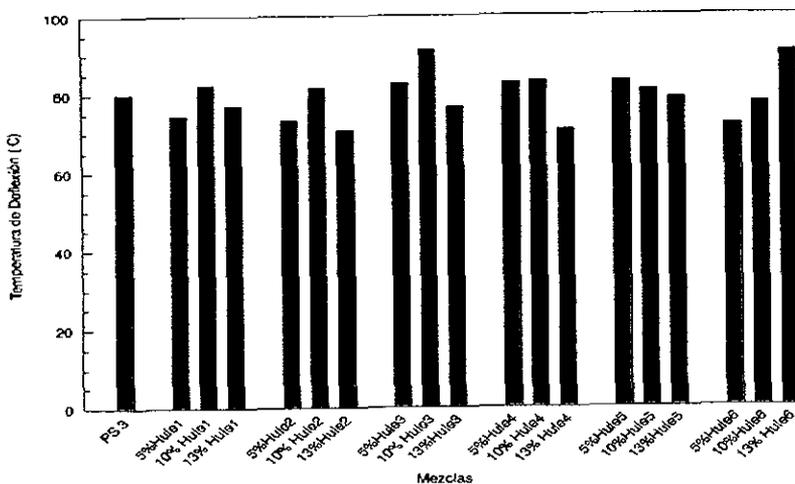


Figura 4.10 Temperatura de deflexión HDT para los HIPS con PS 3.

IV.4 Análisis de resultados.

El resultado de modificar al poliestireno con hule para mejorar su resistencia al impacto es un material polimérico compuesto heterogéneo debido a que polímeros con estructuras químicas diferentes resultan la mayoría de las veces incompatibles. Las propiedades y apariencia del poliestireno reforzado con hule llamado normalmente como HIPS son altamente dependientes de la manera de como se incorpora la fase hulosa en la matriz del polímero rígido⁽³²⁾

En esta sección se analizaron el efecto de la concentración de SBR adicionado, del peso molecular M_w del SBR utilizado como modificador de impacto, de la macroestructura del SBR y del contenido total de estireno así como el arreglo del mismo dentro de la cadena polimérica del SBR, para tratar de encontrar cuales son las características del SBR que resultan críticas para el reforzamiento del poliestireno.

IV.4.1 Efecto de la morfología de las fases. (Tamaño, forma y distribución de partículas).

En este capítulo debido al poliestireno empleado y al tipo de elastómeros empleados como modificadores de impacto, se esperaba del PS 3 la presencia de partículas de hule con oclusiones de poliestireno como resultado de obtenerlo vía un proceso de masa; y del mezclado en una extrusora de este poliestireno PS 3 con cada SBR aniónico empleado la presencia de partículas pequeñas, amorfas y sin oclusiones evidentes de poliestireno, de manera similar a las dos series de experimentos mostradas en los capítulos anteriores. Puesto que estos dos tipos de partículas contribuyeron al reforzamiento del poliestireno, estos copolímeros SBR's resultaron útiles como modificadores de impacto.

Dentro de los parámetros críticos para el reforzamiento del poliestireno esta la morfología de las fases, entendiéndola como la forma de las fases, tamaño de la fase hulosa y distribución de tamaños de partículas; y la adhesión interfacial entre la partícula de hule y la matriz plástica de poliestireno.

En la tabla 4.10 se resumen los resultados de las propiedades más importantes para los dos HIPS obtenidos con PS 3 analizados con TEM, así como un resumen de los resultados de todos los SBR's empleados en esta matriz. En la tabla, F-B y F-R son el esfuerzo de cedencia y de ruptura en tensión, respectivamente.

Para el análisis de las propiedades de esta serie de HIPS se usó la microscopía electrónica de transmisión, TEM, del HIPS hecho con 5% en peso de hule 3 y del HIPS hecho con 5% en peso de hule 5, esto con el fin de comparar el desempeño de los mismos hules usados en el caso anterior con otra matriz plástica. En la tabla 4 10 si bien el hule 3 (SBR lineal) en este caso no dio el menor reforzamiento, sí presentó uno de los más bajos niveles de modificación, así mismo el hule 5 (SBR lineal) dio el segundo lugar de mejora en el impacto, ya que el hule 1 (SBR estrella) fue el mejor modificador de impacto.

TABLA 4.10 PROPIEDADES PARA HIPS CON PS 3 Y HULE 3 O HULE 5.

Hule empleado:	Impacto Izod (ft-Lb/in):	MFI (g/10min):	% Brillo:	% Amarillamiento:	F-B Tensión (KPSI):	F-R Tensión (KPSI):
Hule 3	1.7965	2.5607	23.6	25.897	3.689	3.794
Hule 5	2.0508	2.3892	30.5	24.471	3.558	3.632
Para el 5% en peso de SBR adicionado al PS 3:						
Propiedad:	Valor más alto:		Valor menos alto:			
Impacto Izod (ft-Lb/in):	Hule 1 (2.3047)		Hule 4 (1.7599)			
MFI (g/10 min):	Hule 6 (4.0817)		Hule 1 (1.8327)			
% Brillo:	Hule 4 (40.0)		Hule 6 (15.7)			
% Amarillamiento:	Hule 4 (30.702)		Hule 6 (20.149)			
Esfuerzo de cedencia F-B (KPSI):	Hule 6 (3.726)		Hule 1 (3.416)			
Esf. de ruptura F-R (KPSI):	Hule 3 (3.794)		Hule 1 (3.596)			

En las figuras 4.11 y 4.12 (ampliación de 3.3X y 10.0X respectivamente) se muestra la morfología del poliestireno alto impacto PS 3, usando la microscopía electrónica de transmisión TEM. El PS 3 como se mencionó anteriormente cuenta con 8% de hule injertado en forma de partículas con oclusiones de poliestireno.



Figura 4.11 Morfología de S3-0 (PS 3) obtenida por TEM a una ampliación 3.30X.

La figura 4.11 muestra que esta matriz es un material con una fracción volumen de hule y distribución del tamaño promedio de partículas grandes, puesto que se tienen partículas de $3.4 \times 2.1 \mu\text{m}$, de $2.3 \times 1.5 \mu\text{m}$; de $1.5 \times 0.85 \mu\text{m}$ y partículas de menos de $1 \mu\text{m}$ aunque de acuerdo a la teoría estas últimas partículas no contribuyen en mucho al reforzamiento del poliestireno. De estos tres tamaños predominan las partículas más grandes, de ahí que este

poliestireno presentara el impacto Izod ranurado más alto de los tres poliestirenos empleados en esta tesis.

La forma de las partículas en su mayoría tienen tendencia a ser ovaladas, mostrando también forma esférica algunas de ellas. Las oclusiones embebidas dentro de las partículas son muy grandes y la mayoría de ellas son de forma redondeada. De acuerdo a las características mencionadas de este poliestireno se puede decir que las crazes son iniciadas en la mayoría de las partículas y terminadas de manera adecuada ya que la gran cantidad de oclusiones de poliestireno dentro de las partículas hizo que la fracción volumen de hule aumentara y por consiguiente que la concentración de esfuerzos en las partículas fuera más efectiva al permitir que las crazes se formaran y fueran terminadas en las partículas.

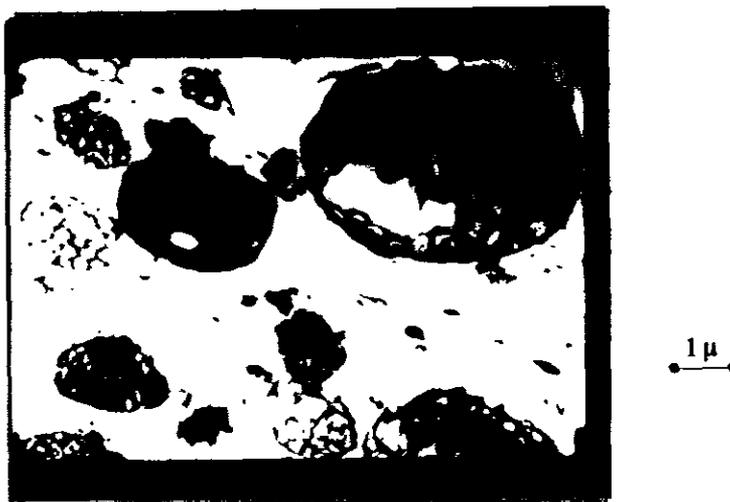


Figura 4.12 Morfología de S3-0 (PS 3) obtenida por TEM a una ampliación 10.0X.

En las figuras 4.13 y 4.14 (usando ampliaciones de 3.3X y 10.0X respectivamente) se presentan la morfología del HIPS hecho con el hule 3 y poliestireno alto impacto PS 3 usando la microscopía electrónica de transmisión TEM.

En estas figuras se observa como era de esperarse la morfología de la matriz plástica original más la morfología de las partículas de hule pequeñas debido a la adición del hule 3 las cuales mejoraron el impacto Izod, sin embargo, esta mejora no fue tan adecuada como en el caso de otros SBR's. Para este HIPS se encontró que la distribución del tamaño de partículas fue amplia y mostró pocas partículas de $5.8 \times 3 \mu\text{m}$, la mayoría de $3.4 \times 2.2 \mu\text{m}$ y de $2.2 \times 1.4 \mu\text{m}$, algunas partículas de $1.1 \times 0.91 \mu\text{m}$; y partículas de SBR de menos de $1 \mu\text{m}$.

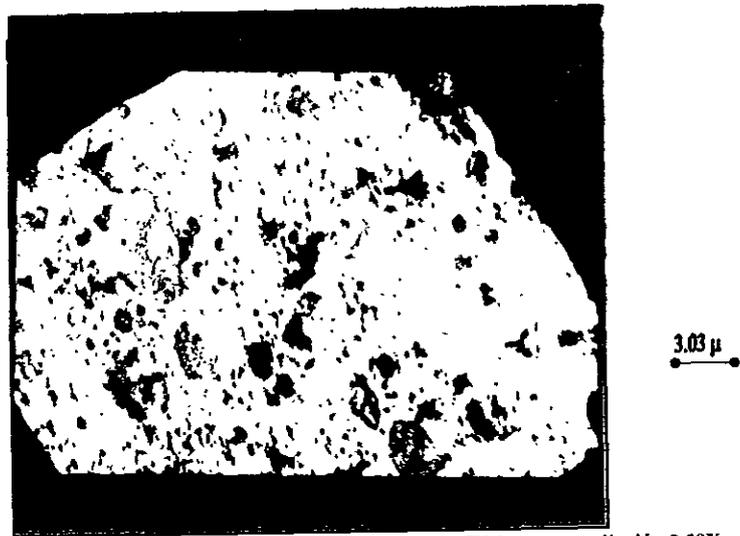


Figura 4.13 Morfología de S3-7 (PS 3/5%Hule 3) obtenida por TEM a una ampliación 3.30X.



Figura 4.14 Morfología de S3-7 (PS 3/5%Hule 3) obtenida por TEM a una ampliación 10.0X.

En las figuras 4.15 y 4.16 (ampliación de 3.3X y 10.0X respectivamente) se presentan utilizando TEM la morfología del HIPS obtenido con hule 5 y PS 3. En la figura 4.15 se observa que la distribución del tamaño de partículas fue amplia teniendo partículas en promedio de 4.6 X 2.7 μm , 2.6 X 1.7 μm y de 1.9 X 1.1 μm , de 1.2 X 0.7 μm ; y pequeñas partículas por

la adición del hule 5 de menos de $1\ \mu\text{m}$. La mayoría de las partículas fueron de entre 1.5 a $3.0\ \mu\text{m}$

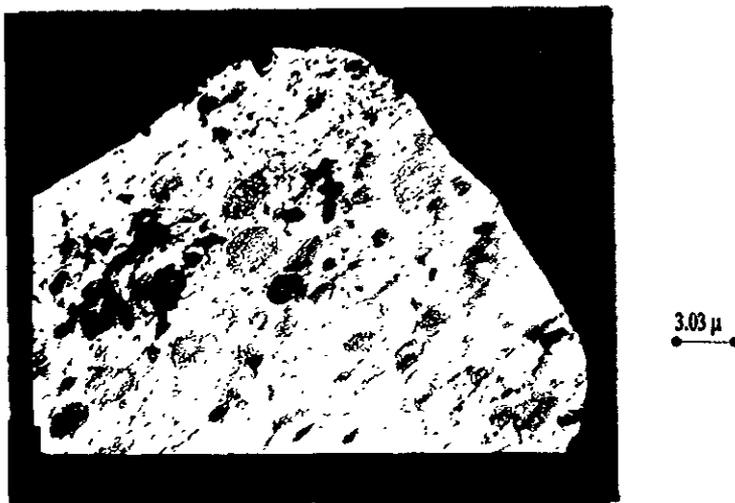


Figura 4.15 Morfología de S3-13 (PS 3/5% Hule 5) obtenida por TEM a una ampliación 3.30X.



Figura 4.16 Morfología de S3-13 (PS 3/5% Hule 5) obtenida por TEM a una ampliación 10.0X.

La resistencia al impacto para este poliestireno PS 3 se analizó en las secciones anteriores de este capítulo, en los que el incremento en la concentración de SBR adicionado produjo que el PS 3 tuviera mayor resistencia al impacto Izod ranurado. Si se tuvo que a bajas

concentraciones de SBR (hasta el 10% en peso) el impacto no tuvo gran aumento aunque después de esta concentración el impacto se incrementó rápidamente utilizando la figura 4.17, la cual muestra un esquema del arreglo del SBR adicionado por extrusión a la matriz poliestirénica acorde a las figuras anteriores es posible explicar el comportamiento del impacto.

De la figura 4.17 la parte **A** corresponde al PS 3 puro, en donde este poliestireno presentó partículas de hule (parte oscura) con oclusiones de poliestireno (parte blanca dentro de las partículas), la parte **B** fue cuando se incrementó la concentración de SBR (hasta el 10% en peso) produjo como se notó en las figuras 4.11 - 4.16, partículas de SBR más pequeñas a las del HIPS original, incrementando la fracción volumen de hule del HIPS y mejorando por lo tanto, la resistencia al impacto Izod ranurado, y la parte **C** o a concentraciones mayores del 13% en peso de SBR se incrementó aún más la fracción de hule presentando además un efecto de sinergia con las partículas más grandes.

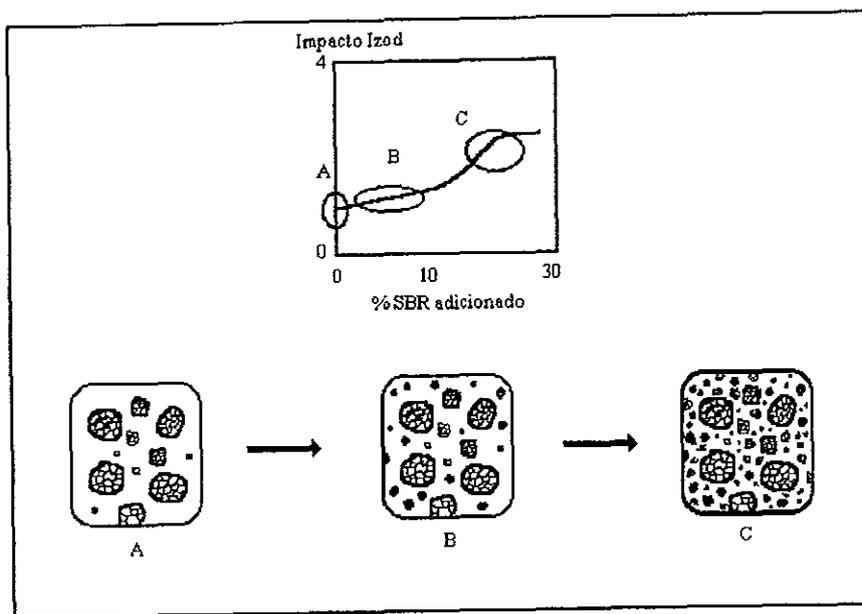


Figura 4.17 Esquema de la morfología de fases en los HIPS con PS 3.

Si el mecanismo de fractura en materiales amorfos como el poliestireno es la formación de crazes, es posible explicar porque la resistencia al impacto Izod ranurado se incrementó considerablemente después de esta concentración. Primeramente, las partículas actuaron como relleno de espacios vacíos en la matriz plástica, por lo que al aplicar un esfuerzo externo, estas partículas pudieron frenar o desviar las crazes formadas en las partículas grandes. El frenado de

las crazes fue debido a que las partículas pequeñas pudieron absorber parte de la energía de impacto debido al esfuerzo aplicado siendo eficientes a pesar de su tamaño, puesto que estas partículas aparentemente sin oclusiones presentan dos fases por ser copolímeros de estireno-butadieno como se observó en la figura 2.19. La desviación de la trayectoria permitió que una craze pudiera ser cambiada de trayectoria a una partícula grande para que ésta pudiera terminarse.

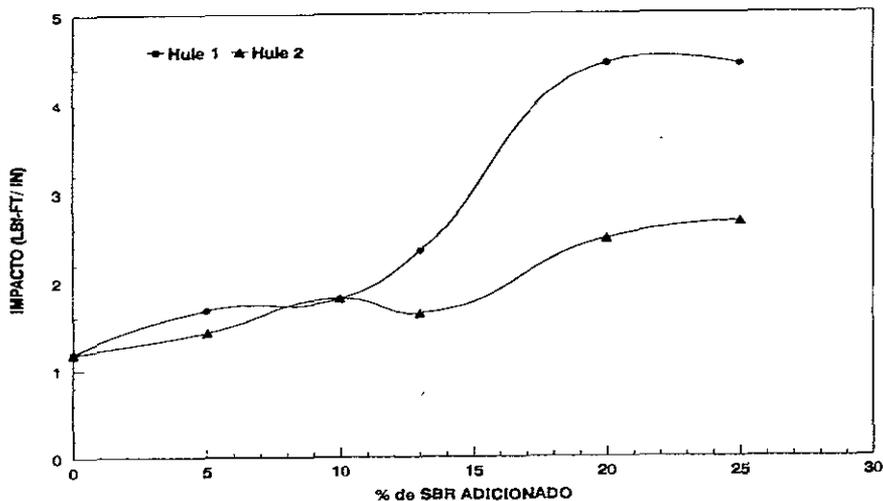
Finalmente, los SBR's presentaron buena adhesión con la matriz plástica demostrándolo a partir de las figuras 4.11 a 4.1 puesto que las partículas de SBR obtenidas fueron pequeñas, concordando adecuadamente este resultado con los obtenidos por Cimmino⁽⁷⁾ quien demostró que la disminución del dominio de hule en la matriz era como consecuencia del aumento en la fuerza adhesiva de un material con otro. Esto quiere decir que estos SBR's aniónicos presentaron cierta compatibilidad con el poliestireno PS 3. En este caso la compatibilidad se pudo haber dado ya sea en la parte butadiénica o estirénica del copolímero SBR, puesto que el PS 3 presentaba ambos compuestos dentro de su estructura, es decir, es un compuesto de dos fases como se explico anteriormente.

IV.4.2 Efecto de la concentración y peso molecular del SBR.

Este efecto, como era de esperarse, se manifestó en un aumento en la resistencia al impacto Izod ranurado, por lo que en la figura 4.18 se presentan los valores de impacto Izod de HIPS hechos con SBR's de diferentes M_w en función de la concentración de SBR adicionado

Los hules 1 y 2 son copolímeros de estireno-butadieno estrella de cuatro ramas, con la única diferencia entre ellos de peso molecular M_w , (de 210 000 g/gmol a 330 000 g/gmol). Con estos dos hules se pudo establecer que la influencia del M_w fue muy poca a bajas concentraciones de SBR e inclusive presentó una zona donde fue nula (10% en peso de SBR) A partir de esta concentración el efecto del peso molecular fue más crítico hasta que al 25% en peso de SBR este efecto se hizo muy significativo.

En el caso de los HIPS's con hule 1, se observa en la figura 4.18 que al final del intervalo de concentración investigado el valor de la resistencia al impacto Izod ranurado del poliestireno presentó una zona donde la resistencia al impacto Izod ranurado tendió a ser constante (aproximadamente a 4.4 ft-lb/in).



Pruebas de 1/2X1/2
 Figura 4.18 Efecto de la concentración de SBR para los HIPS con PS 3 y SBR's estrella de cuatro ramas de diferente M_w en la resistencia al impacto Izod ranurado.

En la figura 4.19 se muestran los valores del índice de flujo en fundido MFI para HIPS obtenidos con PS 3 con SBR's de diferente M_w en el intervalo de concentración de 0 a 25% en peso de hule. De esta figura se muestra que en todo el intervalo de concentraciones, el SBR de mayor M_w disminuyó más el MFI, ya que entre mayor M_w del SBR estos materiales tendieron a ser más flexibles disminuyendo por lo tanto, la capacidad del HIPS a fluir.

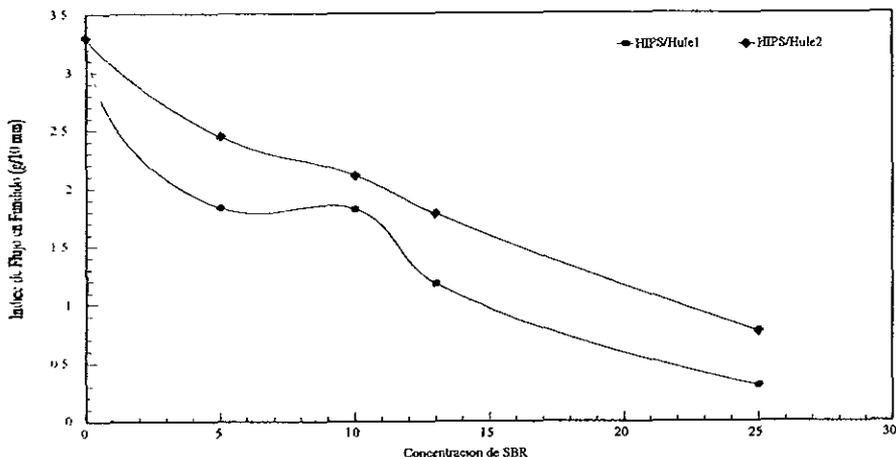


Figura 4.19 Efecto de la concentración de SBR para los HIPS con PS 3 y SBR's estrella de cuatro ramas de diferente peso molecular M_w en el índice de flujo en fundido.

El efecto del peso molecular M_w en el intervalo de concentración investigado en las propiedades de tensión se muestra en la figura 4.20 donde se muestran los esfuerzos de cedencia y de ruptura en tensión en función de la concentración de SBR adicionado al PS 3 usando para ello dos SBR's estrella de cuatro ramas de diferentes M_w .

Se muestra en la figura 4.20 que el incremento en la concentración de cualquier SBR disminuyó los dos esfuerzos. En adición, el efecto del M_w presentó dos tendencias: una mostrada hasta la concentración del 13% en peso de hule adicionado donde se vio que SBR's de mayor M_w produjeron HIPS's con menor capacidad para resistir esfuerzos de cedencia y de ruptura, y la otra corresponde a HIPS's con más del 13% en peso de SBR adicionado, en donde el efecto descrito anteriormente se invirtió, esto quiere decir que los SBR's de menor M_w produjeron HIPS's con menor capacidad de resistir esfuerzos de tensión. Esto puede deberse a que a bajas concentraciones, el M_w tuvo un efecto verdadero en la obtención de HIPS formando un sistema de dos fases bien definido, por lo que la matriz tuvo la rigidez necesaria para no disminuir tanto los esfuerzos de tensión, lo que a partir del 13% en peso de SBR este efecto se vio disminuido por la presencia de mayor cantidad de SBR que interactúa con las partículas de hule con las que cuenta este poliestireno.

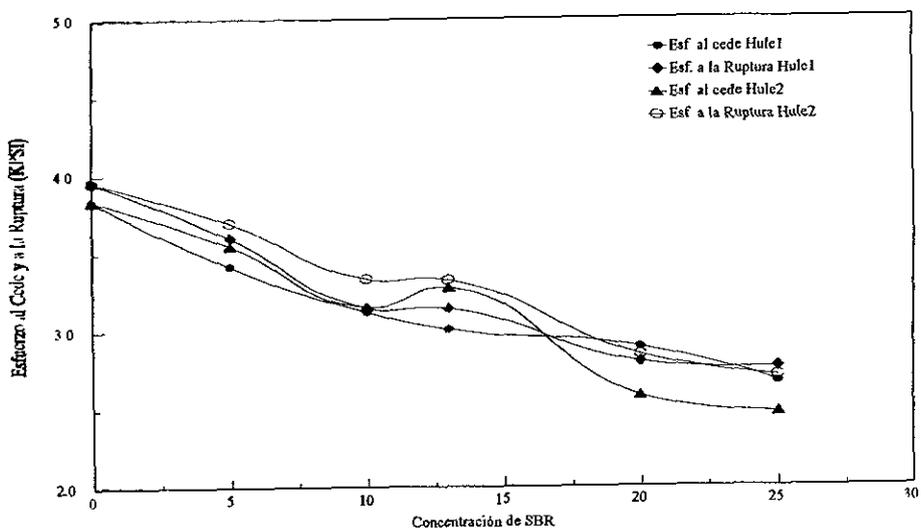


Figura 4.20 Efecto de la concentración de SBR para los HIPS con PS 3 y SBR's estrella de cuatro ramas de diferente peso molecular M_w en los esfuerzos de cedencia y de ruptura en tensión.

En la figura 4.21 se presentan las elongaciones de cedencia y de ruptura para los HIPS's hechos con dos SBR's de diferentes M_w en el intervalo de concentración de SBR investigado. Se muestra que la elongación de cedencia permaneció prácticamente constante en todo el intervalo de concentración investigado; no así para la elongación de ruptura, en donde se tuvieron las dos tendencias mostradas en la figura anterior para los esfuerzos de tensión, es

decir, a bajas concentraciones (hasta el 13% en peso) el SBR de mayor peso molecular (hule 1) produjo el HIPS con mayor capacidad a la deformación mostrando, por lo tanto, mayor elongación de ruptura y a altas concentraciones (mayores del 13% en peso) esto se invirtió.

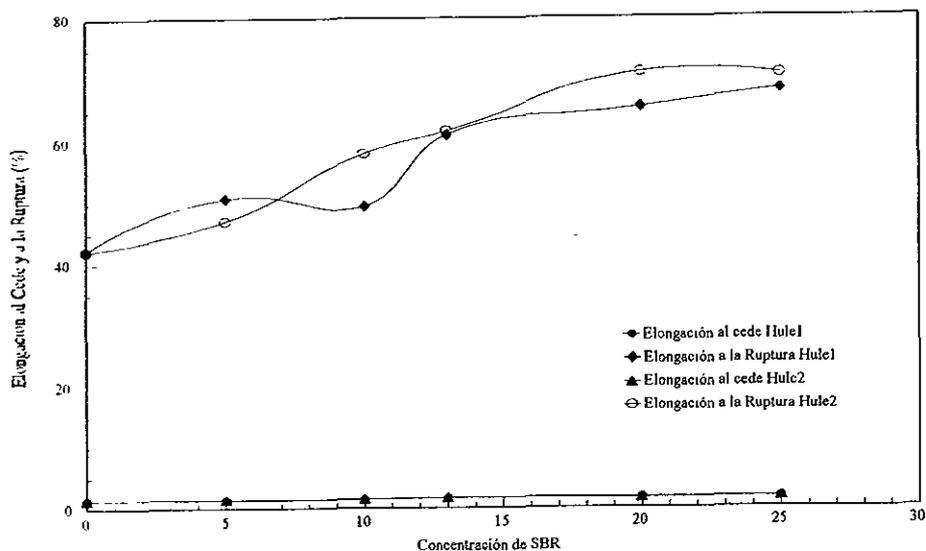


Figura 4.21 Efecto de la concentración de SBR para los HIPS con PS 3 y SBR's estrella de cuatro ramas de diferente peso molecular M_w , en las elongaciones de cedencia y de ruptura en tensión.

IV.4.3 Efecto del peso molecular M_w .

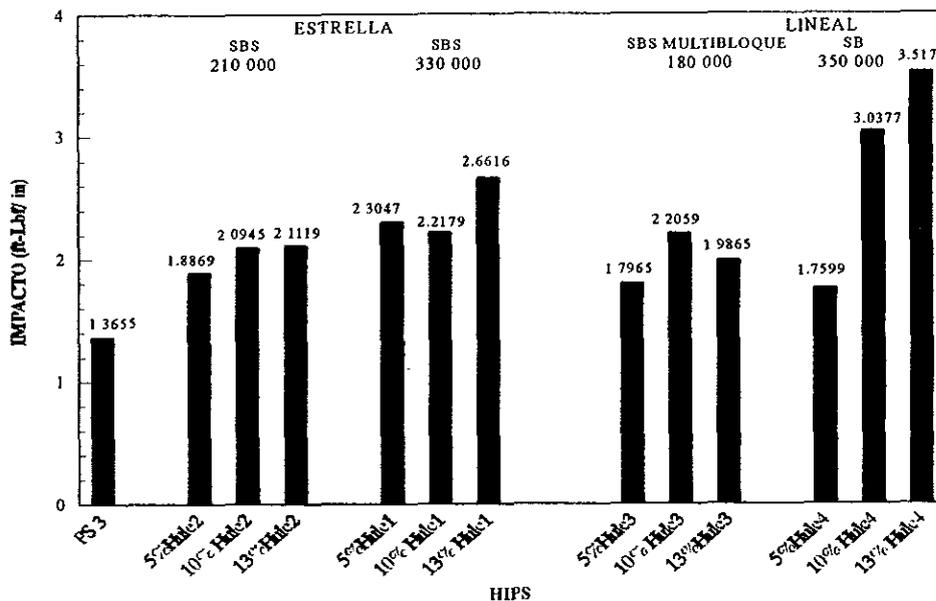
En este análisis del efecto del peso molecular del SBR en las propiedades del HIPS se emplearon los HIPS hechos con hules con características similares, así se desarrolló un análisis para los SBR's estrella de cuatro ramas y con un contenido de estireno del 30%, es decir, se utilizaron los HIPS's hechos con hule 1 y 2, en donde se varió el peso molecular de 210 000 g/gmol a 330 000 g/gmol. En el segundo análisis se emplearon los HIPS's hechos con SBR's lineales y con contenido de estireno del 40%, es decir, se emplearon los hules 3 y 4 variando del peso molecular de 180 000 a 350 000 g/gmol

IV.4.3.1 Efecto del peso molecular M_w en la resistencia al impacto Izod ranurado.

El efecto de esta variable para el poliestireno alto impacto PS 3 se muestra en la figura 4 22 donde se muestran los datos de impacto Izod ranurado en función de la concentración de SBR adicionado al PS 3 para HIPS's obtenidos con SBR's de diferentes M_w . Se observa que para HIPS's hechos con SBR's estrella de cuatro ramas, la resistencia al impacto Izod fue mayor en el SBR de 330 000 que en el de 210 000 g/gmol. Este efecto fue más notable al 13% en peso, por ejemplo, el valor de impacto del HIPS hecho con hule 1 fue 26% mayor que el

HIPS hecho con hule 2. Este fenómeno se presentó de manera similar para el caso del PS 2 en donde se supone que a concentraciones mayores a la encontrada en este estudio (10-13% en peso de SBR) puedan existir mayores interacciones entre las partículas del PS 3 y las partículas obtenidas por el mezclado en la extrusora que ayuden al inicio, propagación y terminación efectiva de las crazes antes de que se presente la ruptura como tal

En los HIPS's hechos con SBR's lineales a la concentración del 5% en peso de hule se tuvo poca influencia del peso molecular; sin embargo, para las demás concentraciones de hule el efecto del M_w fue muy notorio, por ejemplo, al 10% en peso de hule, el HIPS hecho con hule 3 (180 000 g/gmol) fue 83% mayor que el HIPS hecho con hule 4 (350 000 g/gmol). El fenómeno de interacción entre las partículas anteriormente citado HIPS's hechos con SBR's estrella de cuatro ramas resultó también válido para aquellos hechos con SBR's lineales, como se observa en la figura 4.22.



ASTM D256-Método A. 1/2" X 1/8"

Figura 4.22 Efecto del M_w en la resistencia al impacto Izod ranurado usando PS 3.

En este caso se puede concluir que el efecto del M_w en la resistencia al impacto Izod ranurado en HIPS fue más notable a concentraciones arriba del 10% en peso de cualquier SBR adicionado, además resultó que en SBR's con estructuras lineal este efecto fue más crítico que en SBR's estrella de cuatro ramas.

IV.4.3.2 Efecto del peso molecular M_w en la resistencia a la tensión.

En la figura 4.23 se muestra el efecto del peso molecular M_w para los HIPS's producidos con SBR's de diferente M_w y empleando el PS 3. Analizando los resultados para esta serie de HIPS's, se observa que los HIPS's obtenidos disminuyeron poco sus propiedades de tensión a pesar de la adición de un SBR, por ejemplo, el PS 3 presentó un esfuerzo de ruptura de 3 954 KPSI, la adición de 5% en peso de SBR produjo que disminuyera 11% empleando hule 1, 8% empleando hule 2, 4% usando hule 3 y 6% utilizando hule 4. De lo anterior es posible establecer que SBR's de mayor M_w produjeron HIPS's con menor resistencia a la tensión ya sea para SBR's con estructura estrella de cuatro ramas o lineales.

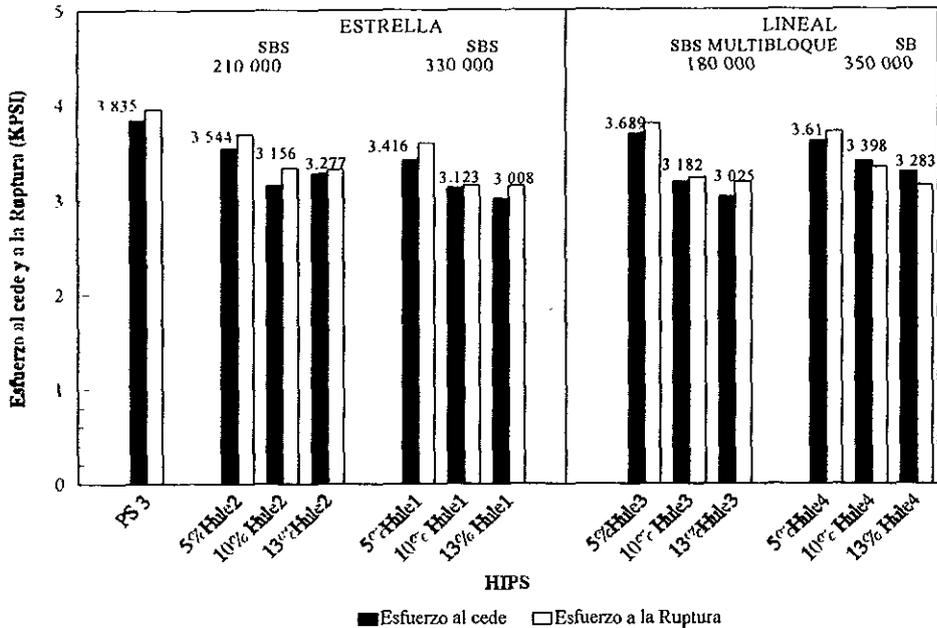


Figura 4.23 Efecto del M_w en la resistencia a la tensión utilizando PS 3.

IV.4.3.3 Efecto del peso molecular M_w en el índice de flujo en fundido.

Para los HIPS's hechos con poliestireno alto impacto PS 3 la figura 4.24 presenta el efecto del M_w sobre el índice de flujo en fundido, MFI, para HIPS's hechos con. El efecto de adicionar un SBR produjo una caída significativa del MFI siendo más notable en HIPS's hechos con SBR's estrella de cuatro ramas que en HIPS's hechos con SBR's lineales.

Lo anterior se puede explicar porque los SBR's estrella debido a su estructura pueden presentar mayor posibilidad de enredamientos físicos entre sus cadenas conduciendo a que este

tipo de SBR tenga mayor carácter flexible que los SBR's lineales, por lo que los HIPS's obtenidos con estos SBR's presentaron menos rigidez y propiedades más flexibles.

Para el caso de los HIPS's hechos con SBR's estrella de cuatro ramas se muestra que al 13% de hule, el HIPS con hule 2 el MFI disminuyó 46%; y con hule 1 disminuyó 64% con respecto al PS 3, por lo que como se mencionó anteriormente con este tipo de SBR's, el incremento del M_w disminuyó el MFI del HIPS.

Para los HIPS's hechos con SBR's lineales se tiene que la adición aún pequeña de hule provocó una caída drástica del MFI, por ejemplo, al 13% de hule, el HIPS con hule 3 tuvo un MFI 45% menor que el PS 3 y el HIPS con hule 4 disminuyó 37% con respecto al PS 3. En esta concentración en específico, se tiene que un SBSBS aunque de menor M_w que un SB de mayor M_w disminuyó más el MFI, posiblemente esto se atribuya a la distribución del estireno dentro de la cadena polimérica. Debido a que los demás parámetros de los dos SBR's son muy similares (relación de estireno/butadieno de 40/60 y ambos son lineales) y que sus únicas diferencias son el contenido total y arreglo del estireno dentro de la cadena del polímero y su M_w es posible decir que el contenido total y arreglo de estireno produjeron mayor efecto en el MFI que el propio M_w .

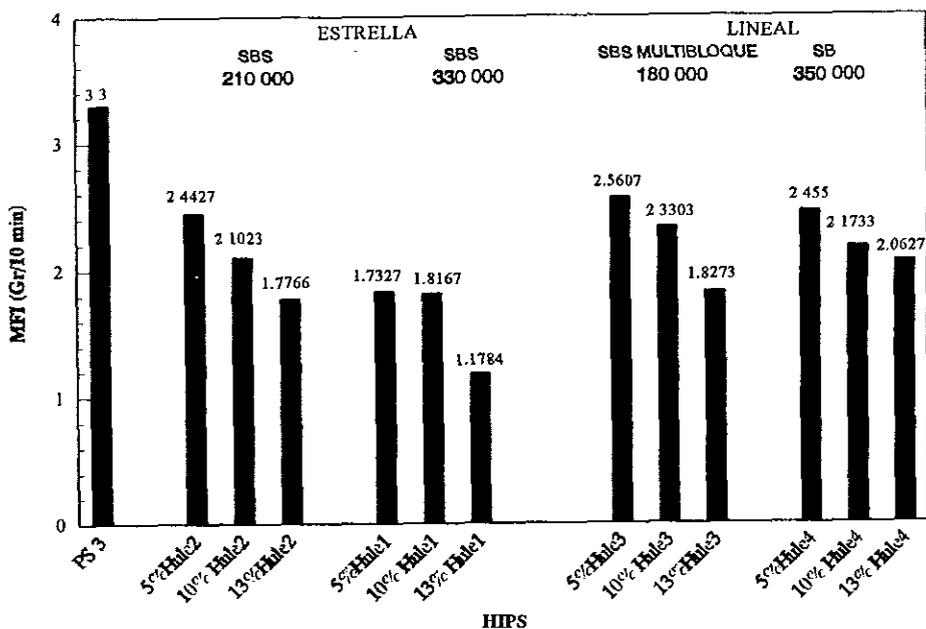


Figura 4.24 Efecto del M_w en el índice de flujo en fundido utilizando PS 3.

IV.4.3.4 Efecto del peso molecular M_w en el brillo.

Para HIPS's hechos con PS 3, la figura 4.25 muestra los valores de brillo en función de la concentración de SBR. De la figura se puede analizar que el HIPS hecho con SBR estrella de cuatro ramas de M_w de 210 000 g/gmol, el brillo se mantuvo sin mucho cambio en el intervalo de concentración de SBR investigado, sin embargo para este mismo tipo de estructura, el efecto del M_w hizo que esta tendencia cambiara, es decir, se presentó un máximo del brillo al 10% en peso de hule 1. Esto indica que existe para este tipo de SBR una concentración de SBR óptima para la modificación del brillo encontrándose al 10% en peso de hule 1.

Para HIPS's hechos con SBR's lineales de 180 000 g/gmol se observa que existe un comportamiento similar al caso anterior, pero en este caso el incremento en el M_w a 350 000 g/gmol este comportamiento se revirtió, por ejemplo, el empleo de hule 4 al 5% en peso condujo a un mejoramiento muy notable de esta propiedad con respecto al PS 3 (147%), lo que al 10% en peso se presentó una disminución brusca y finalmente con 13% en peso se alcanzó un brillo similar al del 5% en peso. En este caso el efecto del M_w fue bastante crítico para esta propiedad puesto que dependiendo de esta variable y así como de la concentración empleada de SBR para la obtención del HIPS el comportamiento del brillo fue diferente. De manera general, se tuvo que el incremento en el M_w en el SBR empleado para la obtención del HIPS condujo a que el brillo aumentara.

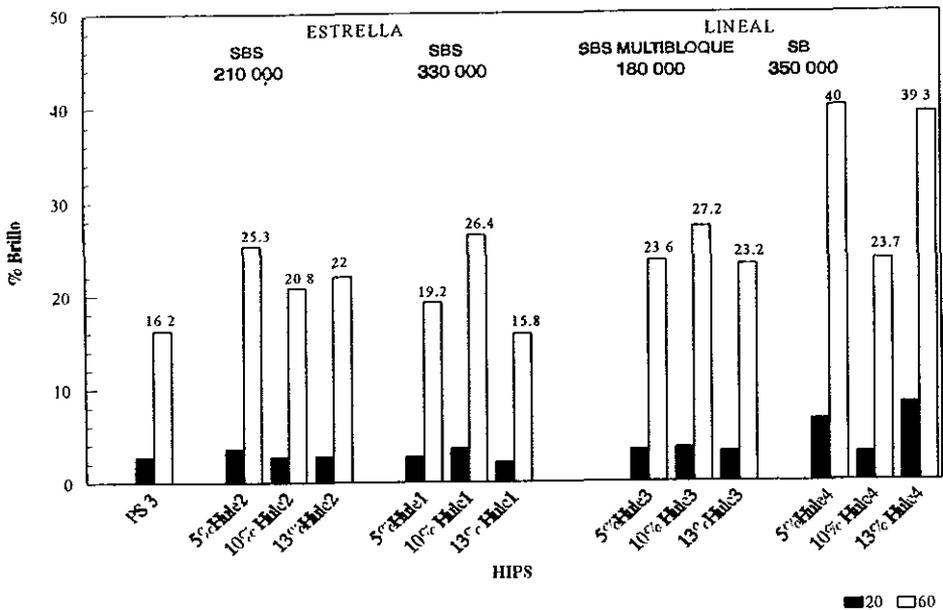


Figura 4.25 Efecto del M_w en el brillo utilizando PS 3.

IV.4.3.5 Efecto del peso molecular M_w en el amarillamiento.

La figura 4.26 muestra los valores de amarillamiento en función de la concentración de SBR adicionado al PS 3. Se ilustra que HIPS's hechos con SBR's estrella de cuatro ramas al 5 y 10% en peso de SBR, el amarillamiento aumentó con el incremento del M_w , sin embargo, al 13% en peso de SBR su valor disminuyó drásticamente.

En el caso de HIPS's hechos con SBR's lineales, el incremento del M_w de 180 000 a 350 000 g/gmol produjo que los HIPS's obtenidos presentaran mayor amarillamiento, sobre todo al 13% en peso de SBR.

De lo anterior, se concluye que generalmente el incremento en el peso molecular M_w del SBR, el HIPS obtenido presentará mayor amarillamiento aunque el valor depende también fuertemente del tipo de estructura del SBR empleado.

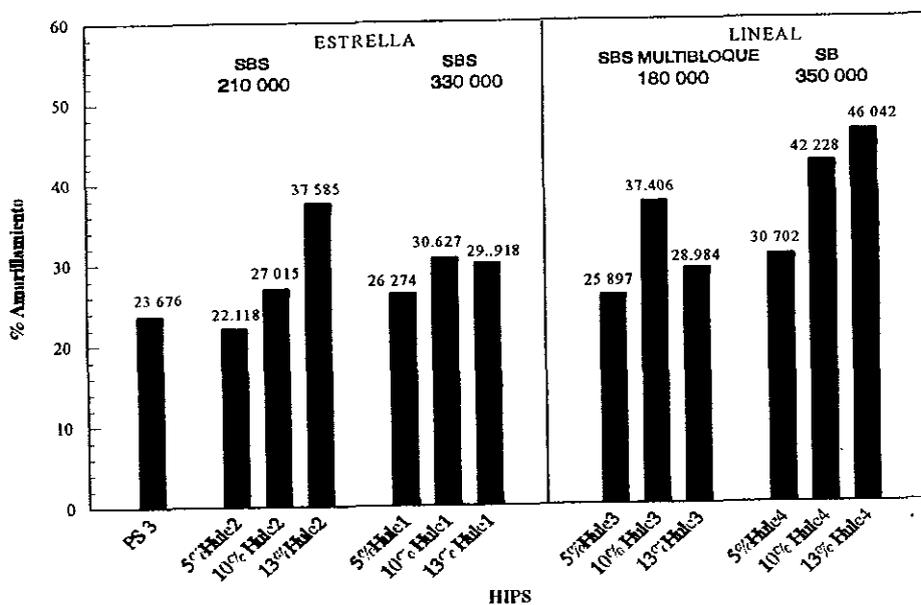


Figura 4.26 Efecto del M_w en el porcentaje de amarillamiento utilizando PS 3.

IV.4.4 Efecto de la macroestructura (SBR estrella o lineal).

Como se ha mencionado, la macroestructura resulta ser un parámetro de gran interés para el diseño de nuevos o mejores modificadores de impacto ya que dependiendo de ésta, puede haber menor o mayor compatibilidad entre la fase hulosa y la matriz plástica. Recordando que el aumento en la resistencia al impacto de materiales poliméricos como el

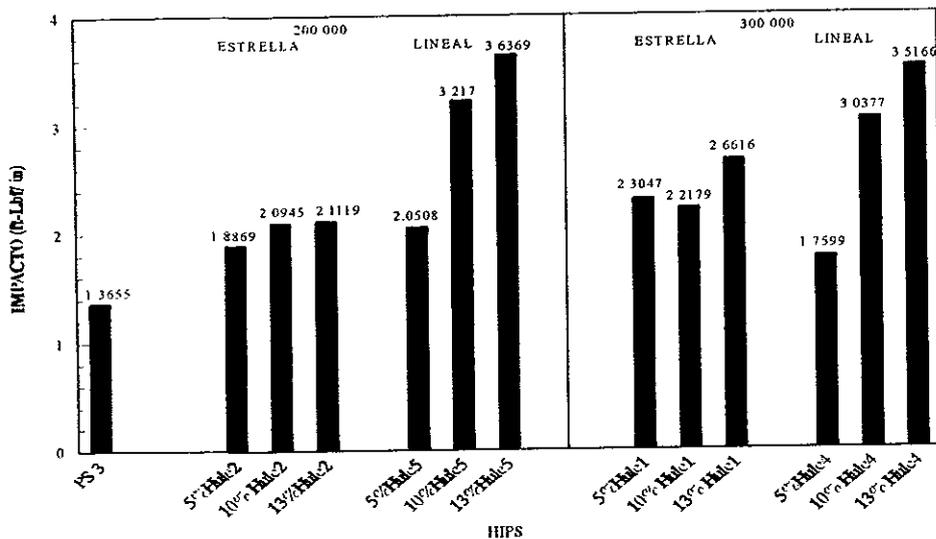
poliestireno depende de la reticulación, injercción, fracción volumen de hule y morfología de las fases del sistema^(2,18-33) es importante entonces definir la macroestructura a emplear para la obtención de HIPS y esto fue posible con el empleo de SBR's aniónicos puesto que como se mencionó en la sección 1.5 este tipo de materiales presentan características bien definidas

IV.4.4.1 Efecto de la macroestructura en la resistencia al impacto Izod ranurado.

La resistencia al impacto Izod ranurado se vio afectada por el tipo de estructura del copolímero de estireno-butadieno SBR, ya sea lineal o estrella de cuatro ramas. Para los HIPS's hechos con PS 3, la figura 4.27 ilustra los valores de impacto Izod ranurado en función de la concentración de SBR adicionado. Para los HIPS's hechos con SBR's de entre 210-220 000 g/gmol se tuvo que al 5% en peso de hule la influencia de la macroestructura fue crítica para el impacto Izod, en donde un SBR lineal dio mejores impactos que un SBR estrella de cuatro ramas.

Para HIPS's hechos con SBR's de entre 330-350 000 g/gmol, la estructura lineal fue mejor que la estructura estrella de cuatro ramas, excepto al 5% en peso de hule.

Con este poliestireno, el efecto de la macroestructura fue notable sobre todo para las concentraciones mayores del 10% en peso de hule. Considerando que la morfología de las fases para estos materiales fue la existencia de partículas tipo salami de tamaño promedio entre 2 y 3 μm y de partículas pequeñas y amorfas formadas por el mezclado en la extrusora de tamaño promedio menor de 1 μm , la macroestructura afectó estas partículas haciéndolas más o menos compatibles con la matriz plástica



ASTM D256-Método A, 1/2" X 1/8"

Figura 4.27 Efecto de la macroestructura en la resistencia al impacto Izod ranurado usando PS 3.

De acuerdo a los resultados mostrados se tiene que generalmente los SBR's con estructura lineal presentaron partículas de hule con mejor adhesión entre ellas y la matriz plástica, produciendo por lo tanto, HIPS's con mejor resistencia al impacto Izod ranurado que aquellos hechos con SBR's de estructura tipo estrella de cuatro ramas.

IV.4.4.2 Efecto de la macroestructura en la resistencia a la tensión.

El análisis de este efecto para los HIPS's obtenidos con PS 3 se puede realizar a partir de la figura 4.28 donde se presentan los esfuerzos de cedencia y de ruptura de tensión en función de la concentración de SBR adicionado. Para los HIPS's obtenidos con SBR's de entre 210-220 000 g/gmol, la influencia de la macroestructura fue casi nula en todo el intervalo de concentración de SBR investigado; mostrando que la estructura lineal impartió un poco menos carácter flexible al HIPS que la estructura estrella de cuatro ramas.

Así también para los HIPS's obtenidos con SBR's de entre 330-350 000 g/gmol, los SBR's lineales impartieron menos carácter flexible al HIPS que SBR's estrella de cuatro ramas. Por lo que los esfuerzos de cedencia y de ruptura, cuando se emplearon SBR's lineales, disminuyeron menos con respecto al poliestireno PS 3 concordando con resultados anteriores

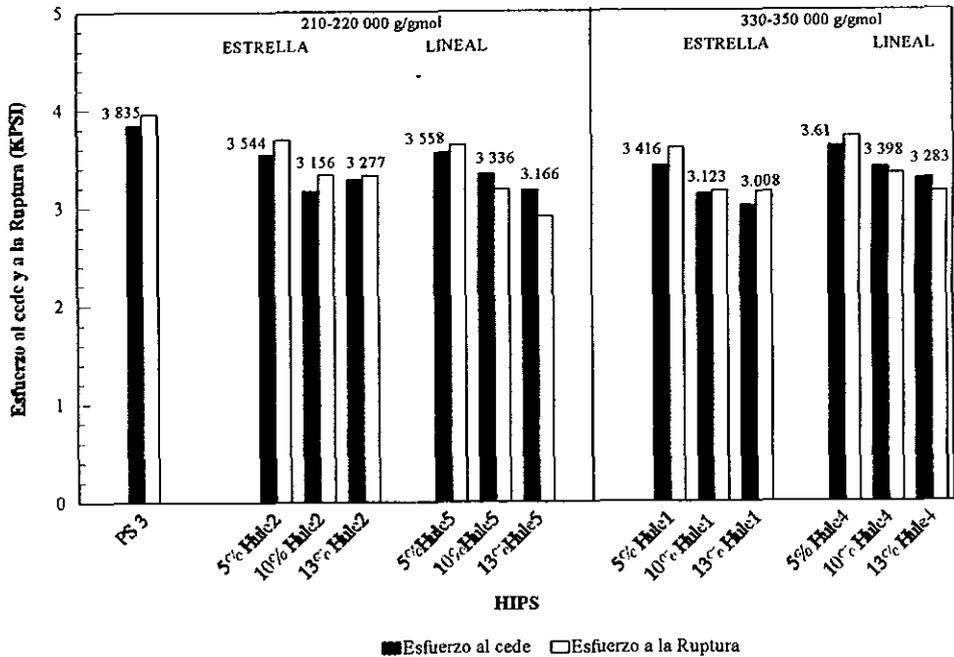


Figura 4.28 Efecto de la macroestructura en la resistencia a la tensión usando PS 3.

IV.4.4.3 Efecto de la macroestructura en el índice de flujo en fundido (MFI).

El efecto que tiene la macroestructura del SBR en la forma como los HIPS's se comportan durante el procesamiento resulta de interés para poder dilucidar sobre que tipo de estructura no disminuye en demasía el índice de flujo en fundido, MFI, ya que este parámetro es relevante desde el punto de vista técnico y sirve de referencia para la comercialización de los materiales poliméricos a escala industrial

El análisis de la macroestructura del SBR en el MFI de HIPS's obtenidos usando el poliestireno alto impacto PS 3 fue posible realizarlo empleando la figura 4.29 la cual presenta los valores del MFI en función de la concentración de SBR adicionado. En el caso de los HIPS's hechos con SBR's de entre 210-220 000 g/gmol se observa que al 5 y 10% en peso de hule, la macroestructura no tuvo ningún efecto ya que ambos valores fueron muy similares, aunque al 13% se observa que un HIPS hecho con SBR estrella de cuatro ramas fluyó menos que el HIPS hecho con SBR lineal. En este caso el resultado fue congruente con lo esperado, ya que como se ha mencionado en las secciones anteriores y debido a las características de un SBR estrella se puede contar con mayor cantidad de enredamientos físicos y mayor reticulación provocando que este SBR presente mayor carácter flexible que uno lineal. En vista de que el SBR estrella de cuatro ramas fue más flexible, el HIPS obtenido con esta estructura fluyó menos que un HIPS hecho con SBR lineal.

Para los HIPS's obtenidos con SBR's de entre 330-350 000 g/gmol, se observó que en todo el intervalo de concentración investigado el HIPS con SBR estrella disminuyó más el MFI que el HIPS hecho con SBR lineal, confirmando las tendencias anteriores.

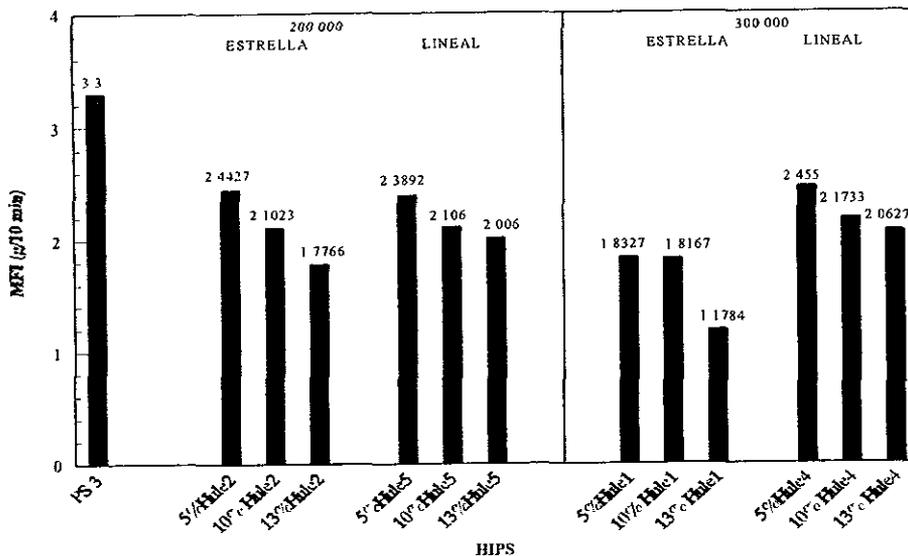


Figura 4.29 Efecto de la macroestructura en el índice de flujo en fundido usando PS 3.

En general, los SBR's con estructura radial o estrella de cuatro ramas presentaron mayor carácter flexible que SBR's lineales, produciendo por lo tanto materiales reforzados (en este caso poliestireno alto impacto, HIPS) con mayor resistencia al flujo y con menor índice de flujo en fundido.

IV.4.4.4 Efecto de la macroestructura en el brillo.

De los parámetros de apariencia que más se deben cuidar en la obtención de HIPS es el brillo, el cual depende de la compatibilidad del material elastomérico dispersado en la matriz rígida o plástica. Los análisis que se realizan en este trabajo se basaron en los resultados obtenidos en el ángulo de 60° por ser el ángulo que mostró mayores diferencias en brillo.

Para este poliestireno, el efecto de la macroestructura de los SBR's en el brillo de HIPS se muestra en la figura 4.30 en donde se presentan los valores de brillo de cada HIPS en función de la concentración de SBR adicionado. Un análisis de los HIPS's hechos con SBR's de entre 210-220 000 g/gmol mostró que los SBR's de estructura lineal impartieron al HIPS mayor brillo que SBR's estrella de cuatro ramas.

Para los HIPS's hechos con SBR's de entre 330-350 000 g/gmol se observa que la estructura lineal produjo HIPS's con mayor brillo que la estructura estrella; sin embargo, en este intervalo de M_w existieron tendencias diferentes dependiendo de la concentración de SBR empleada

De manera general, los SBR's de estructura lineal produjeron HIPS con mayor brillo que los SBR's estrella de cuatro ramas.

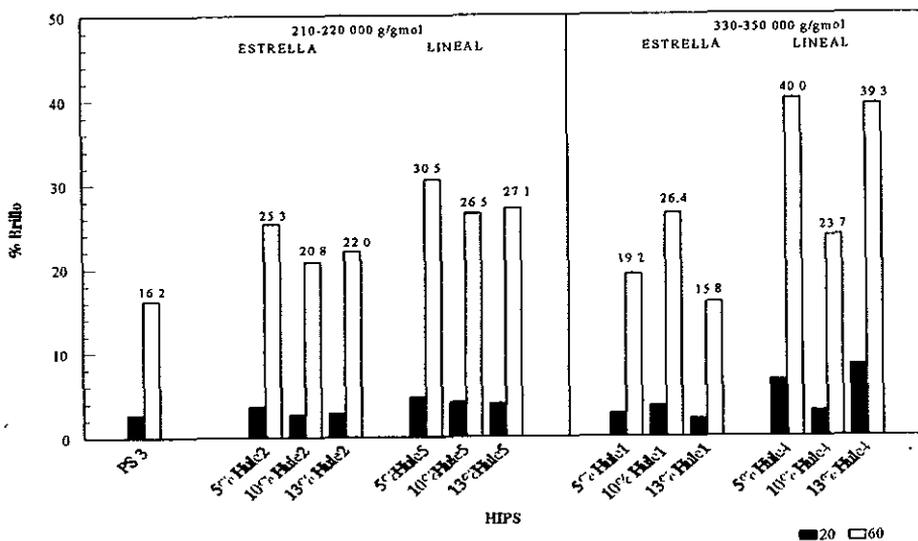


Figura 4.30 Efecto de la macroestructura en el brillo usando PS 3.

IV.4.4.5 Efecto de la macroestructura en el amarillamiento.

El efecto de la macroestructura de los SBR's en el amarillamiento de los HIPS's se muestra en la figura 4.31 presentando el amarillamiento de cada HIPS en función de la concentración de SBR adicionado. Para los HIPS's hechos con SBR's de entre 210-220 000 g/gmol se mostró que SBR's lineales dieron mayor amarillamiento que SBR's estrella de cuatro ramas, excepto para el 13% en peso de hule. Además, para los HIPS's hechos con SBR's de entre 330-350 000 g/gmol se observó la misma tendencia, es decir, los SBR's lineales produjeron mayor amarillamiento en los HIPS's que los SBR's estrella de cuatro ramas.

De lo anterior se puede concluir que los SBR's lineales si bien produjeron HIPS con mayor brillo también provocaron mayor amarillamiento que los SBR's estrella de cuatro ramas.

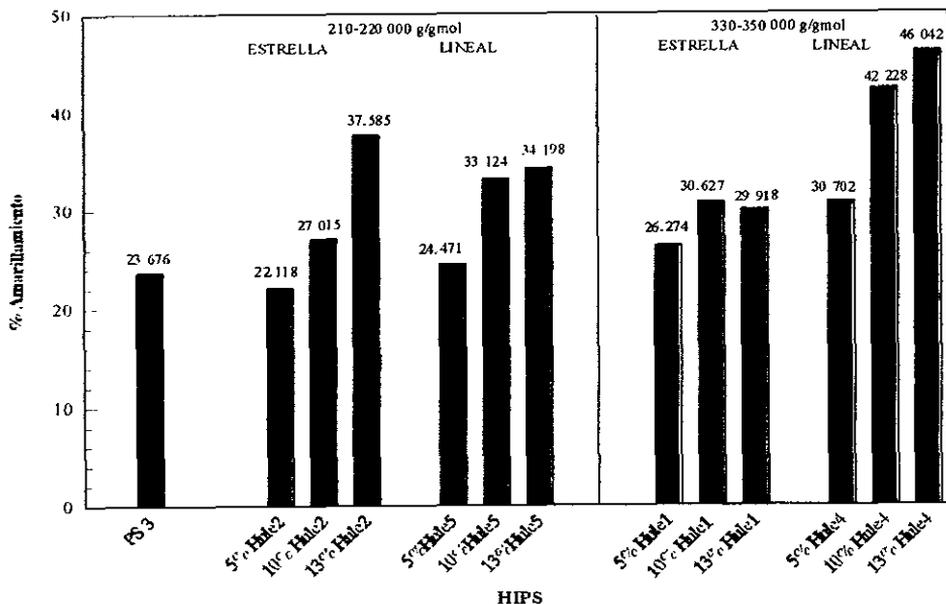


Figura 4.31 Efecto de la macroestructura en el amarillamiento usando PS 3.

IV.4.5 Efecto del contenido de estireno y su arreglo dentro del SBR en los HIPS.

El contenido de estireno en un copolímero de estireno-butadieno, SBR, es crítico para el comportamiento flexible del material; y por lo tanto, para la capacidad de modificar un material rígido. Un SBR con menor contenido de estireno presentará mayor capacidad de concentrar esfuerzos y por consiguiente mejorará el reforzamiento en un material rígido; sin embargo, la forma como el estireno está arreglado dentro de la estructura del SBR es de igual importancia ya que un SBR modificará de manera diferente si se encuentra el estireno al azar o

en bloques. En los SBR's empleados para este trabajo la estructura fue en bloque, pero dentro de este grupo se tienen estructuras como: dibloque (SB), tribloque (SBS) o multibloque (SBSBS) Para dilucidar sobre este efecto se seleccionaron los hules 3 y 6 puesto que ambos son lineales, de peso molecular M_w más o menos similar, pero con diferente contenido de estireno en bloque y total.

IV.4.5.1 Efecto del contenido de estireno en la resistencia al impacto Izod ranurado.

Para los HIPS's obtenidos con el poliestireno alto impacto, PS 3, el efecto del contenido de estireno se puede analizar con la figura 4.32 la cual muestra los valores de impacto Izod ranurado en función del contenido de SBR adicionado.

Se puede observar que resultó más crítico el contenido de estireno que se encuentra presente en el SBR que la diferencia de como el estireno se encuentra dispuesto dentro de la cadena del copolímero, es decir, el HIPS con hule 3 tuvo menor resistencia al impacto Izod ranurado que con hule 6.

De manera general, con el incremento en el contenido de estireno en el SBR, el carácter flexible de este tipo de hule disminuyó, dando por lo tanto un menor reforzamiento del poliestireno

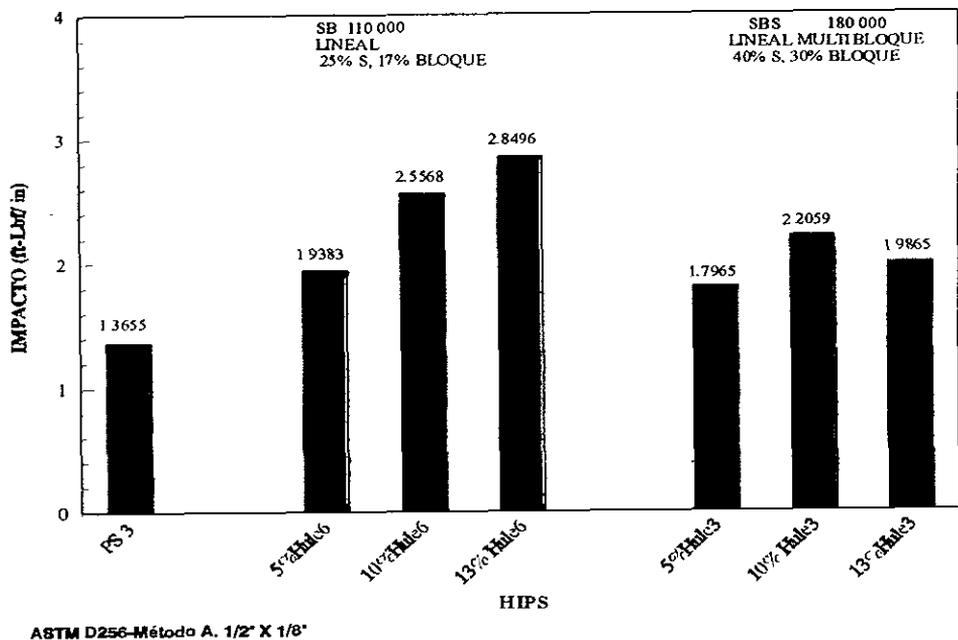


Figura 4.32 Efecto del contenido de estireno en la resistencia al impacto Izod ranurado utilizando PS 3.

IV.4.5.2 Efecto del contenido de estireno en la resistencia a la tensión.

El efecto del contenido de estireno del SBR en estos HIPS's se observa en la figura 4 33 la cual presenta los esfuerzos de cedencia y de ruptura en tensión en función de la concentración de SBR. A partir de esta figura, se puede observar que en ambos esfuerzos no se observó ningún efecto, por ejemplo, para el 5% en peso de SBR, el esfuerzo de cedencia los HIPS's tuvieron valores muy similares, es decir, el HIPS hecho con hule 3 tuvo un valor de 3 182 KPSI y el HIPS hecho con hule 6 dio 3 034 KPSI

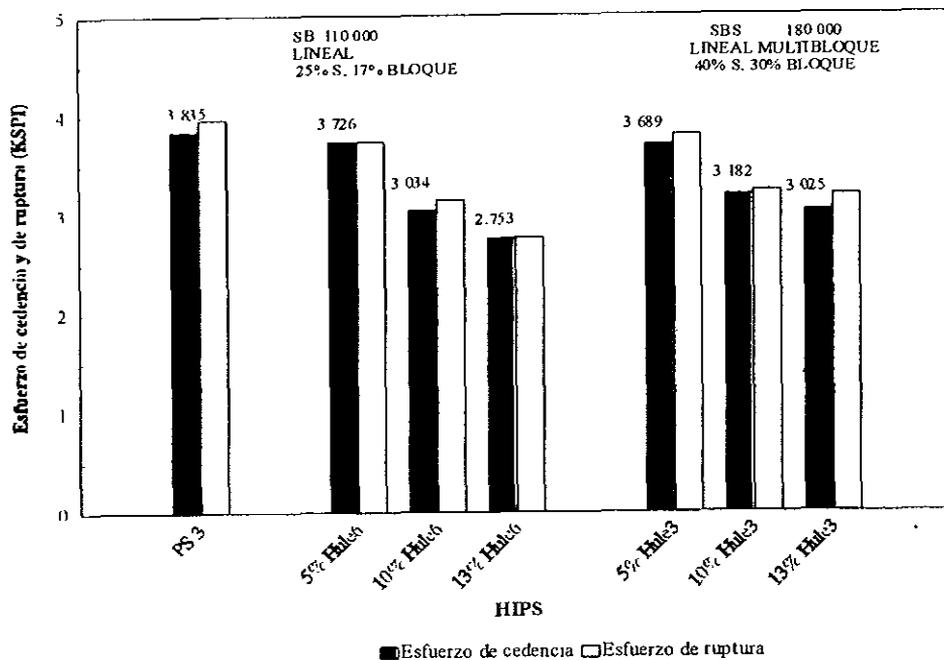
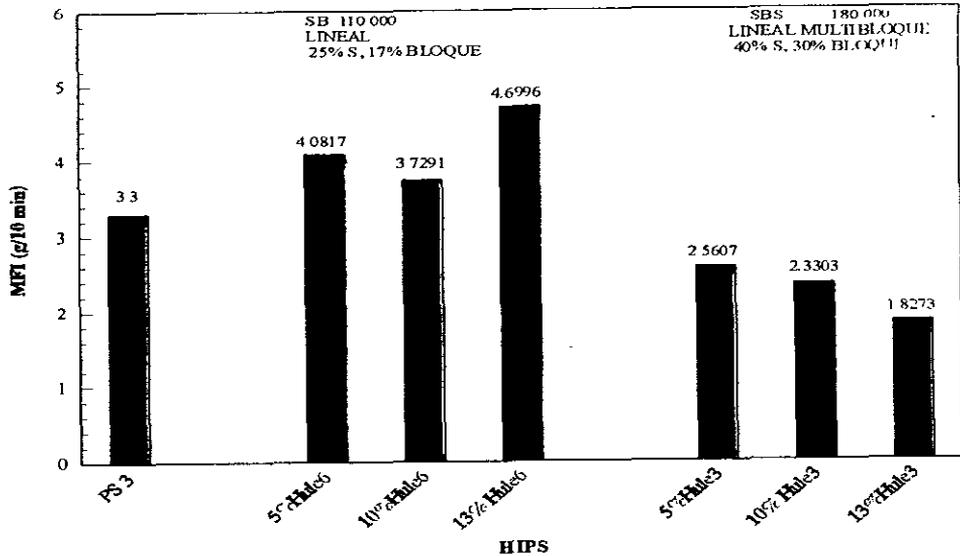


Figura 4.33 Efecto del contenido de estireno en la resistencia a la tensión utilizando PS 3.

IV.4.5.3 Efecto del contenido de estireno en el índice de flujo en fundido (MFI).

La figura 4 34 muestra los valores de MFI de HIPS's obtenidos con SBR's de diferente contenido de estireno en función de la concentración de SBR adicionado. Se tiene que un 25% de estireno total en el SBR produjo que los HIPS's tuvieran mayor MFI que HIPS's hechos con 40% de estireno. Este resultado puede estar influenciado con la diferencia en peso molecular y por el arreglo de estireno en la cadena polimérica de los SBR's, ya que lo esperado era que el incremento en el contenido de estireno disminuyera el carácter flexible y por lo tanto la viscosidad, así entonces tuviera mayor capacidad a fluir o mayor índice de flujo en fundido.



ASTM D1238- Condición G

Figura 4.34 Efecto del contenido de estireno en el índice de flujo en fundido utilizando PS 3.

IV.4.5.4 Efecto del contenido de estireno en el brillo.

Para los HIPS's hechos con poliestireno alto impacto, PS 3, el efecto del contenido de estireno en el SBR sobre el brillo de HIPS's se muestra en la figura 4.35 donde se ilustra el porcentaje de brillo de cada HIPS en función de la concentración de SBR adicionado. Al igual que con el poliestireno anterior, en este caso SBR's con un contenido de estireno total del 40% produjeron HIPS's con mayor brillo que aquellos HIPS's obtenidos a partir de SBR's con 25% de estireno total.

Generalmente el incremento de estireno en los copolímeros de estireno-butadieno SBR's produjo incremento en el brillo de HIPS.

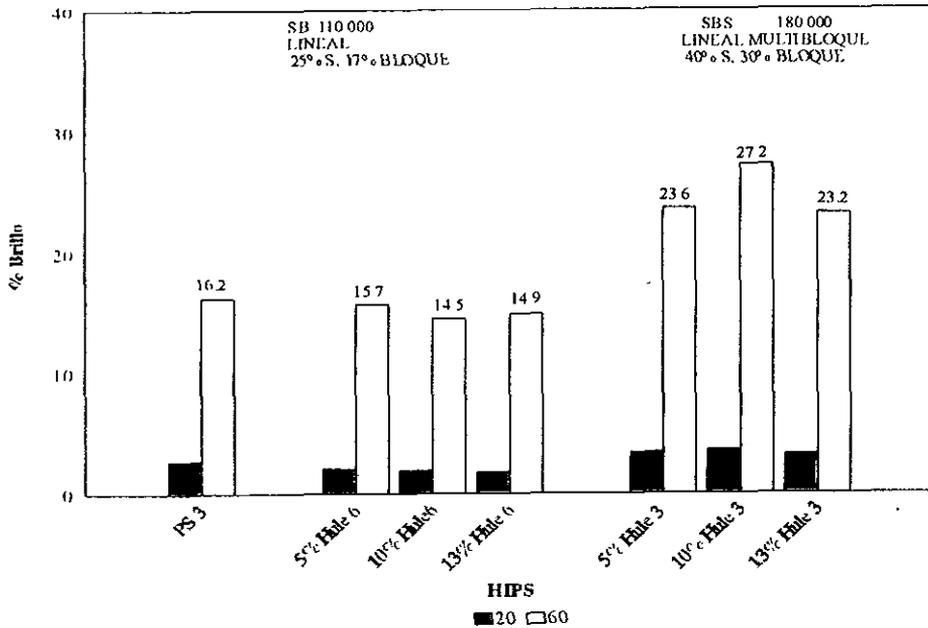


Figura 4.35 Efecto del contenido de estireno en el brillo utilizando PS 3.

IV.4.5.5 Efecto del contenido de estireno en el amarillamiento.

Para los HIPS's hechos con PS 3, el efecto del contenido de estireno en el SBR sobre el amarillamiento se muestra en la figura 4.36, la cual presenta el amarillamiento de cada HIPS en función de la concentración de SBR

En la figura 4.36 se observa que el incremento del contenido de estireno en el SBR produjo que el amarillamiento en los HIPS's aumentara, por ejemplo, al 10% en peso de SBR, este efecto fue más crítico que al 5% en peso, pero al 13% en peso este efecto desapareció.

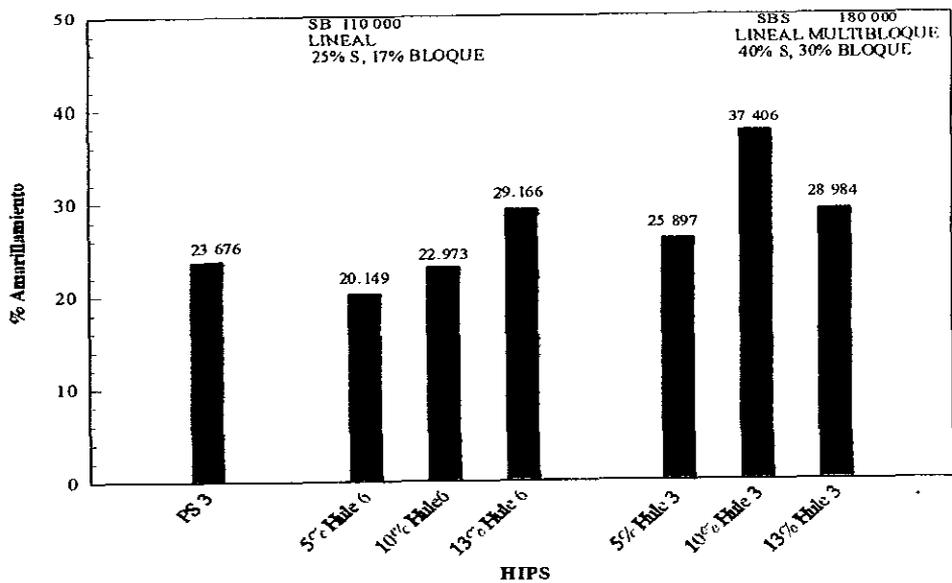


Figura 4.36 Efecto del contenido de estireno en el amarillamiento utilizando PS 3.

IV.5 Conclusiones.

En esta última matriz plástica empleada, es decir, un poliestireno alto impacto (HIPS con 8% de hule injertado via un proceso de masa), los efectos que se tuvieron con la adición de copolímeros de estireno-butadieno SBR fueron los siguientes:

En la prueba de resistencia a la tensión, de acuerdo a las curvas esfuerzo - deformación, el módulo elástico y los esfuerzos tanto de cedencia como de ruptura disminuyeron, sin embargo, la capacidad del material a soportar mayores deformaciones después del punto de cede aumentó, es decir, la elongación de ruptura se mejoró, haciendo al material más dúctil. En la prueba de resistencia a la flexión como en los resultados de tensión, el módulo elástico y el esfuerzo de cedencia disminuyeron con el incremento en el contenido de SBR

La resistencia al impacto Izod ranurado aumentó y los mejores modificadores fueron los copolímeros lineales de mediano y alto peso molecular (hules 4 y 5) a concentraciones mayores del 10% en peso, aunque a altos contenidos de SBR (25% en peso) tal impacto tendió a permanecer constante.

La temperatura de deflexión HDT mostró una dependencia del tipo de SBR empleado, presentando un máximo al 10% en peso de SBR en el caso de los SBR's estrella de cuatro ramas y del SBR lineal multibloque. La HDT aumentó con el SBR lineal de bajo peso molecular y disminuyó con SBR's lineales de mediano y alto peso molecular.

Los HIPS's mostraron una disminución significativa en el índice de flujo en fundido, MFI, excepto para el hule 6 (SBR lineal de bajo peso molecular) en donde actuó como lubricante incrementando o manteniendo igual esta propiedad.

El brillo aumentó con respecto al poliestireno PS 3 dependiendo del tipo de SBR empleado, por lo que a bajos contenidos de SBR adicionado se tuvo altos brillos en cada HIPS. Para el SBR estrella de alto peso molecular (hule 1) y para el SBR lineal multibloque (hule 3) se encontró un máximo al 10% en peso de SBR adicionado. El SBR lineal de bajo peso molecular (hule 6) tuvo poco efecto en esta propiedad manteniéndola prácticamente similar a la del PS 3. A bajos contenidos de SBR, los SBR's estrella y lineal de mediano peso molecular (hules 2 y 5) el brillo aumentó aunque éste disminuyó con el incremento en la concentración de SBR. Por último, con el SBR lineal de alto peso molecular (hule 4) se encontró un mínimo al 10% en peso de SBR.

En el amarillamiento, los resultados no mostraron una tendencia única sino que fue función del tipo de SBR adicionado, por lo que para el SBR estrella de alto peso molecular (hule 1) y para el SBR lineal multibloque (hule 3) se presentó un máximo al 10% en peso. Los SBR's estrella de mediano peso molecular y los demás SBR's lineales aumentaron el amarillamiento con el incremento en el contenido de SBR.

La morfología obtenida en estas mezclas fue un sistema de dos fases bien definidas, es decir, una formada por la matriz poliestirénica y otra formada por partículas de hule. En adición, dentro de la fase dispersa se tuvieron dos tipos de partículas. El primer tipo de partículas fueron aquellas obtenidas del proceso de masa durante la polimerización del PS 3, en donde estas partículas mostraron oclusiones de poliestireno y presentaron un tamaño promedio de 2-3 μm con una distribución amplia en el tamaño de partícula predominando las de 3 μm . El segundo tipo de partículas fueron aquellas obtenidas del mezclado del PS 3 y los copolímeros SBR's aniónicos, las cuales tuvieron tamaños de hasta 1 μm y mostraron la presencia de microdominios de poliestireno característicos de los copolímeros de estireno-butadieno. Estas últimas partículas funcionaron como rellenos mejorando la resistencia al impacto. Se supone que las crazes fueron frenadas o cambiaron de dirección a una partícula de mayor tamaño para terminar de manera efectiva tal craze. Esta sinergia entre las partículas se dio mayormente a concentraciones mayores del 10% en peso de SBR en donde el impacto se mejoró notablemente.

Efecto del peso molecular M_w . En la resistencia al impacto Izod ranurado, el incremento en el peso molecular del SBR utilizado produjo HIPS's con mayor impacto. Se concluyó también que para HIPS's hechos con SBR's lineales el incremento en su peso molecular produjo resistencia al impacto más crítica que para HIPS's con SBR's estrella de cuatro ramas. El incremento en el M_w produjo que disminuyeran los esfuerzos de cedencia en tensión y en flexión, así como el esfuerzo de ruptura en tensión. El MFI disminuyó drásticamente con el incremento de esta variable. En este poliestireno no se tuvo un efecto del M_w lo suficientemente claro del comportamiento del brillo. El amarillamiento presentó tendencia a incrementarse con el aumento en el M_w del SBR empleado.

Efecto de la macroestructura. La estructura lineal dio mejor resistencia al impacto Izod ranurado que la estructura estrella de cuatro ramas. La estructura lineal tuvo menor carácter flexible que la estructura estrella de cuatro ramas, por lo que los esfuerzos de cedencia de los HIPS's disminuyeron menos. Por esta misma razón, los SBR's estrella de cuatro ramas tuvieron mayor carácter flexible que SBR's de estructura lineal produciendo así, HIPS's con mayor resistencia al flujo o mayor viscosidad y en consecuencia con menor índice de flujo en fundido. Los SBR's lineales produjeron HIPS's con mayor brillo que los SBR's estrella de cuatro ramas. En el amarillamiento, el efecto de la estructura dependió también del peso molecular, ya que a mediano pesos moleculares (200 000 g/gmol) SBR's estrella produjeron mayor amarillamiento en los HIPS's que SBR's lineales, pero con altos pesos moleculares (300 000 g/gmol) esta tendencia se invirtió.

Efecto del contenido de estireno total. El incremento en el contenido de estireno en el SBR disminuyó el reforzamiento en los HIPS's dado que disminuyó el carácter flexible del SBR. Un mayor contenido de estireno en el SBR produjo HIPS's con mayor capacidad para soportar esfuerzos de cedencia y de ruptura. El aumento en el contenido de estireno en el SBR produjo que los HIPS's obtenidos presentaran menor índice de flujo en fundido, mayor brillo y amarillamiento.

CAPITULO V

MÓDIFICACIÓN QUÍMICA DE SBR's CON ANHÍDRIDO MALÉICO VÍA EXTRUSIÓN REACTIVA

CAPÍTULO V. MODIFICACIÓN QUÍMICA DE SBR's CON ANHÍDRIDO MALÉICO VÍA EXTRUSIÓN REACTIVA.

V.1 Objetivo general.

El principal objetivo de esta parte del trabajo es investigar la posibilidad de injertar grupos de anhídrido maléico en la parte butadiénica de copolímeros de estireno y butadieno via el proceso de mezclado reactivo empleando la extrusión para obtener SBR's funcionalizados.

V.2 Desarrollo experimental.

V.2.1 Descripción de los equipos empleados.

El presente trabajo se dividió en dos partes, la primera parte consistió en encontrar las condiciones de procesamiento reactivo de los SBR's tales como: la temperatura y la concentración inicial de anhídrido maléico (AM) en donde se lleva la reacción de injercción. En la segunda parte se realizaron las modificaciones químicas de injercción de grupos maléicos en la cadena del SBR usando la extrusión reactiva

Para llevar al cabo la experimentación de la primera parte, se empleó una cámara de mezclado Rheomix Haake-Buchler HBI, con sistema programable para control de temperatura y velocidad de los rotores SYSTEM 90. Este equipo consta de una cámara de mezclado modelo 600 dotada de rotores de alto esfuerzo cortante; su capacidad en la cámara es variable dependiendo del tipo de rotores seleccionados para el proceso. La cámara fue acondicionada para trabajar en atmósfera inerte y procurar así minimizar reacciones de oxidación o hidrólisis indeseables de AM, las cuales pueden presentarse por la presencia de oxígeno o humedad del ambiente; en la figura 5.1 se muestra un esquema de dicho equipo.

En la segunda parte se emplearon dos extrusoras con características de mezclado diferentes, para poder establecer un criterio de procesabilidad de los SBR's y de factibilidad de la reacción de injercción. La primera extrusora fue monohusillo, modelo Polytect 30P mostrada en la figura 5.2, con una relación longitud - diámetro, L/D , de 25, y con un diámetro de 30 mm, el equipo también cuenta con un sistema para el control de la temperatura y de la velocidad del husillo

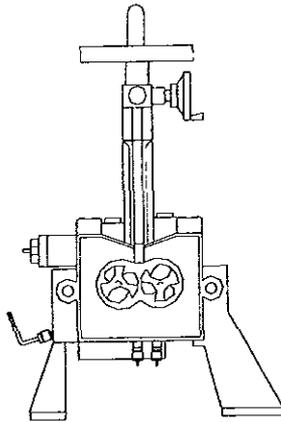


Figura 5.1 Vista frontal de la cámara de mezclado.

La segunda extrusora es doble husillo contra-rotacional cónica, marca Haake modelo TW-100 presentada en la figura 2.1. La diferencia principal con la primera extrusora es el mezclado más intenso y su similitud radica en el hecho de que ambas cuentan con una relación longitud - diámetro similar, siendo en este caso de 20, por lo que es posible establecer criterios de procesabilidad en ambos equipos atendiendo principalmente a las condiciones de mezclado.

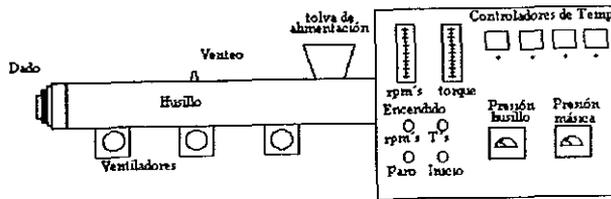


Figura 5.2 Extrusora simple.

V.2.2 Materiales empleados.

Básicamente se emplearon SBR's obtenidos vía la polimerización aniónica en solución, anhídrido maléico (AM); lubricantes y antioxidantes comerciales, estos últimos para evitar la degradación excesiva del SBR durante el proceso.

A) Los **Copolímeros de estireno-butadieno**, SBR's, fueron de peso molecular promedio en un intervalo de 210 000 a 250 000; hule 2 y hule 5, en la tabla 2.2 se presentan las características de dichos SBR's.

B) El **Anhídrido maléico**, AM, para síntesis. $C_4H_2O_3$ fue de una pureza mayor de 99% producido por Merck (clave: 800408.0100)

C) Antioxidantes:

Irganox 1010 Tetrakis (metileno(3,5-di-terbutil-4-hidroxi hidro cinamato))metano $C_{73}H_{108}O_{12}$, fabricado por Ciba-Geigy.

Irganox 1076 Octadecil 3,5-di-terbutil-4- hidroxihidrocinnamato, fabricado por Ciba-Geigy

BHT 2,6 diterbutil-p-cresol $C_{14}H_{20}O$, fabricado por Ciba-Geigy.

TNPP Trisnonylphenilfosfito $(C_9H_{19}C_6H_4O)_3P$, producido por Aldrich (clave 44180-5)

Fenotiocina, $C_{12}H_9NS$, producida por Merck (clave: 820975.0100)

D) Lubricantes:

Estearato de butilo $C_{22}H_{44}O_2$, producido por Merck (clave: 821070.0100).

E) Disolventes:

Tolueno grado analítico C_7H_8 , producido por Aldrich

Cloroformo $CHCl_3$, producido por Aldrich.

F) **Reactivos para la titulación química** de los grupos maléicos injertados en la parte butadiénica del SBR⁽⁴¹⁾

Hidróxido de potasio KOH 0.1M, fabricado por Merck

Acido clorhídrico HCl 0.05M, producido por Merck.

V.2.3 Estrategia experimental.

Como se mencionó anteriormente este trabajo se dividió en dos partes 1) **obtención de las condiciones injercción** de grupos maléico en el SBR usando una cámara de mezclado y 2) **extrusiones reactivas**, para la obtención de los SBR's modificados utilizando las extrusoras antes mencionadas. En ambos casos se efectuaron varios experimentos para observar la influencia de la temperatura, velocidad de rotación del o los husillos (es decir, se varió el tiempo de residencia) y la concentración inicial de anhídrido maléico (AM).

En la tabla 5.1 se resumen los experimentos realizados para observar los dos efectos más importantes en el procesamiento de los polímeros. Para el primer efecto se realizaron experimentos sin y con antioxidantes variando además la temperatura y manteniendo la velocidad de rotación de los rotores constante (75 r.p.m.). A partir de los resultados de estos experimentos se determinó el tiempo más adecuado para la adición del AM. Para el segundo efecto, se adicionaron los antioxidantes seleccionados y se varió el modo de adición del AM durante el mezclado, en esta parte también se mantuvo constante la velocidad de los rotores a 75 r p m. y la concentración inicial de AM a 1.0 phr (1.0 g de AM/ 100 g de SBR) y se varió la temperatura de reacción en la cámara de mezclado.

TABLA 5.1 EXPERIMENTOS EN LA CÁMARA DE MEZCLADO USANDO HULE Y AM

Experimento:	Condiciones:	
	I. Efecto de los antioxidantes adicionados:	
MR-1	140°C sin antioxidante.	
MR-2	160°C sin antioxidante	
MR-3	180°C sin antioxidante.	
MR-4	140°C con antioxidante	
MR-5	160°C con antioxidante	
MR-6	180°C con antioxidante	
II. Efecto del modo de adición del anhídrido maléico en la reacción de injercción.		
MR-7	140°C adición en polvo.	
MR-8	160°C adición en polvo.	
MR-9	180°C adición en polvo.	
MR-10	140°C adición en sol. de cloroformo.	
MR-11	160°C adición en sol. de cloroformo.	
MR-12	180°C adición en sol. de cloroformo.	

Los experimentos para extrusión reactiva (tabla 5.2), se hicieron para observar la cantidad de injerto en función de: i) la temperatura de mezclado, la cual se varió de 170° a 220°C; ii) la velocidad de los husillos usando 30 y 75 r.p.m., y iii) la concentración inicial de AM: de 1.0 phr a 3.0 phr de AM. Para establecer una comparación de una extrusora monohusillo a una extrusora doble husillo contra-rotacional, se realizaron los experimentos ER-10 y ER-12 (ambos a 170°C, 2.0 phr de AM y 30 r p m.).

TABLA 5.2 EXPERIMENTOS PARA EXTRUSIÓN REACTIVA USANDO HULE2 Y AM

Experimento:	Condiciones:			
	Temperatura (°C)	Vel. husillo (r.p.m.)	Conc. AM (phr)	Aditivos
Extrusora monohusillo Schwabenthan				
ER-1	220	75	1.0	Si
ER-2	220	75	2.0	Si
ER-3	220	75	3.0	Si
ER-4	200	75	1.0	Si
ER-5	200	75	2.0	Si
ER-6	200	75	3.0	Si
ER-7	180	75	1.0	Si
ER-8	180	75	2.0	Si
ER-9	180	75	3.0	Si
ER-10	170	30	2.0	No
Extrusora doble husillo contra-rotacional Haake				
ER-11	170	30	1.0	No
ER-12	170	30	2.0	No
ER-13	170	30	3.0	No
ER-14	200	75	2.0	No
ER-15	185	30	2.0	No
ER-16+	200	75	2.0	Si
ER-17*	200	75	2.0	Si

+ Experimento con antioxidantes: 0.2 phr de Irganox 1010 y 0.2 phr de BHT.

* Experimento con el doble de antioxidantes: 0.4 phr de Irganox 1010 y 0.4 phr de BHT

V.2.3.1 Procedimiento general para la extrusión reactiva de SBR's.

El procedimiento que se siguió para la obtención de los SBR's modificados consistió fundamentalmente de dos etapas

A) **Purificación de los materiales.** Se realizaron tres recristalizaciones del anhídrido maléico, empleando como solvente cloroformo, y secándolo a 85°C posteriormente. El SBR y los demás componentes de la formulación se secaron durante 24 horas a una temperatura de 90°C, para evitar la presencia de agua en el sistema, ya que el anhídrido maléico es susceptible de hidrolizarse, lo cual afecta la eficiencia de injercción.

B) La **Extrusión reactiva** llamada también en esta tesis como modificación química; consistió en realizar el mezclado o extrusión en condiciones tales que se diera la reacción entre el SBR y el AM

Cuando la modificación se hizo en la cámara de mezclado se procedió de la manera siguiente: el SBR y los demás componentes de la formulación (excepto el AM) fueron premezclados, para asegurar una buena dispersión de los mismos, la cámara de mezclado se acondicionó con un flujo continuo de nitrógeno para evitar la presencia de aire en la cámara y se fijó la temperatura de reacción y la velocidad de los rotores; enseguida se procedió a la dosificación de la mezcla conteniendo el SBR, esta dosificación se efectuó de tal manera que el SBR fundiera en un tiempo razonable, (de 15 a 20 minutos) para evitar que el material se degradara por trabajo mecánico.

Una vez que el material se fundió y se "bandeó" en los rotores, el AM fue adicionado. También se estudió el modo de adición de AM, por lo que para el caso de la adición en polvo del AM se efectuó en una sola dosificación y para el caso de la adición del AM en solución de CHCl_3 , esta solución se fue adicionando gradualmente durante un minuto, una vez realizada la dosificación del AM se dejó reaccionar el sistema por 5 minutos, al término de los cuales se tomó una muestra para su caracterización.

La modificación química hecha en la extrusora doble husillo contra-rotacional se llevó al cabo de la siguiente manera: puesto que uno de los resultados de la cámara de mezclado fue que la adición en polvo produjo mayores injercciones de grupos maléicos en el SBR, se decidió efectuar las extrusiones premezclando el SBR, el AM y los demás componentes de la formulación. La extrusora se acondicionó fijando el perfil de temperatura y la velocidad de procesamiento en los valores deseados, así mismo se contó con una corriente de nitrógeno a un lado de la tolva de alimentación. Durante la extrusión, la premezcla se adicionó en cantidades pequeñas en la tolva para impedir que el material se atascara en la entrada o que la presión en el dado aumentara demasiado. El material extruido se recolectó en un recipiente con agua, para minimizar el sobrecalentamiento de la mezcla y que el AM sin reaccionar se hidrolizara, deteniendo por lo tanto la reacción de injercción de grupos maléicos en la cadena del copolímero, la muestra se tomó cuando el proceso de extrusión era estable, es decir, cuando el torque no variaba y el flujo de material era constante.

V.2.4. Caracterización de los SBR's modificados.

Con el propósito de determinar el efecto de las condiciones de procesamiento (formulación y condiciones de operación de la extrusora o mezclador) sobre los materiales modificados, dichos materiales se caracterizaron en términos de su contenido de gel y del anhídrido maléico injertado.

V.2.4.1 Determinación del contenido de gel.

En general, se considera que el gel es el material polimérico insoluble que resulta del tratamiento térmico y/o reactivo; y se identifica con un entrecruzamiento de las cadenas poliméricas precursoras. Debido a que en ambos procesos, ya sea mezclado o extrusión, el polímero es sometido a un fuerte trabajo mecánico y térmico es necesario evaluar el porcentaje de gel formado en cada experimento, el procedimiento que se siguió para poder evaluar este parámetro se describe a continuación: Se adicionó un gramo de muestra en 100 ml de tolueno grado reactivo a temperatura entre 40 y 50°C, agitando para asegurar la disolución de la muestra (se recomiendan tres horas); posteriormente, a la solución se le adicionaron 30 ml de agua destilada, para extraer el anhídrido maléico que no se injertó en el SBR y se refluxó la solución por tres horas. La solución así obtenida se filtró para separar la gel formada. La gel se secó durante 12 horas a 90°C. El porcentaje de gel se determinó dividiendo los gramos de material no disuelto entre los gramos de muestra inicial.

V.2.4.2 Determinación del contenido de anhídrido maléico.

La cantidad de anhídrido maléico, AM, que se logró injertar en las cadenas de SBR se determinó de acuerdo con el método desarrollado en el centro de investigación y desarrollo, CID⁽⁴¹⁾, el cual consiste básicamente en una valoración química por retroceso de dichos grupos maléicos, haciéndolos reaccionar con hidróxido de potasio, KOH, en fase orgánica (tolueno) y titulando el exceso de esta base con ácido clorhídrico, HCl. Las reacciones que ocurren se muestran en la figura 5.3.

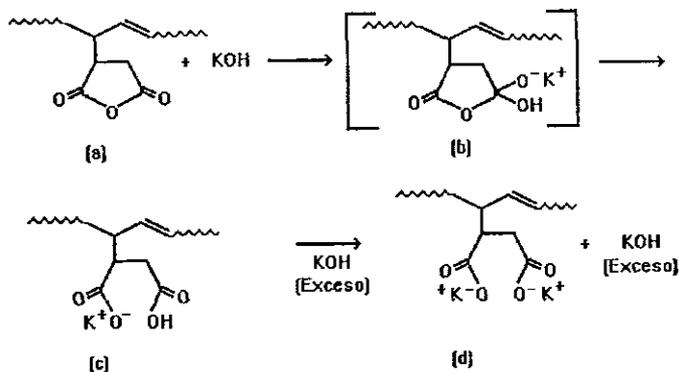


Figura 5.3 Reacciones que ocurren durante la titulación de grupos maléicos.

El procedimiento seguido para la titulación química se describe a continuación: se separaron las fases orgánica y acuosa obtenidas de la determinación del contenido de gel. Las fases se separaron para su posterior titulación, la cual se realizó de la siguiente manera:

- A) Se tomó una alícuota de 10 ml de solución;
- B) se adicionó azul de timol como indicador;
- C) se tituló con KOH 0.1 N hasta el vire a violeta;
- D) se agregó un exceso de 0.5 ml de KOH 0.1 N y,
- E) se tituló con HCl 0.05 N hasta el vire a amarillo.

Para realizar el cálculo del porcentaje de injercción de AM en el SBR, una mol de AM es neutralizada por dos equivalentes de KOH, siempre y cuando se realice el reflujo del polímero en tolueno y agua, esto con el fin de encontrar el AM en su forma ácida, titulado por consiguiente los dos equivalentes ácidos por cada mol de AM. El porcentaje de injercción de AM en el SBR se calculó de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \text{g polímero disuelto} &= \frac{\text{g polímero}}{\text{totales}} - \frac{\text{g polímero}}{\text{no disueltos}} \\ \text{eq KOH consumidos} &= \frac{(\text{ml KOH} \cdot \text{N KOH}) - (\text{ml HCl} \cdot \text{N HCl})}{1000} \\ \% \text{ AM} &= \frac{\text{eq KOH} \cdot \frac{1 \text{ mol AM}}{2 \text{ eq KOH}} \cdot \frac{98.06 \text{ g AM}}{1 \text{ mol AM}}}{\text{g polímero disuelto}} \cdot 100 \end{aligned}$$

V.3 Presentación y análisis de resultados.

En esta parte se presentan los resultados de los experimentos realizados para obtener SBR's funcionalizados con anhídrido maléico.

En primer término se hace referencia a las pruebas en la cámara de mezclado, en donde el objetivo principal fue determinar las condiciones de operación (temperatura, aditivos empleados y el modo de adición del AM) bajo las cuales se dio la reacción de injercción y fue mínima la formación de gel.

Habiéndose establecido la posibilidad de funcionalizar los SBR's con AM en una extrusora "suave" como lo es la cámara de mezclado, se procedió a investigar dicha extrusión reactiva en dos extrusoras diferentes: una de monohusillo y otra de doble husillo contrarrotacional para conocer el comportamiento del sistema SBR-AM en condiciones más cercanas a un proceso comercial.

V.3.1 Resultados para los casos usando la cámara de mezclado.

Los resultados del mezclado reactivo del hule 5 y el AM en la cámara Haake se muestran en la tabla 5.3, en donde se enlistan las condiciones de procesamiento, el porcentaje de gel y el de injercción de grupos maléicos obtenidos para cada caso, separando la tabla en dos partes. En la primera se resumen los resultados para estudiar el efecto de los antioxidantes adicionados y en la segunda, los resultados para el estudio del efecto del modo de adición

TABLA 5.3 RESULTADOS PARA EL HULE 5 USANDO LA CÁMARA DE MEZCLADO.

Experimento:	Condiciones:	% Gel:	% de injercción:
I. Efecto de los antioxidantes adicionados:			
MR-1	140°C, sin antioxidante	0.00	---
MR-2	160°C, sin antioxidante	30.30	---
MR-3	180°C, sin antioxidante	100.0*	---
MR-4	140°C, con antioxidante	0.00	---
MR-5	160°C, con antioxidante	3.36	---
MR-6	180°C, con antioxidante	58.33	---
II. Efecto del modo de adición			
MR-7	140°C, adición del AM en polvo	0.00	54.90
MR-8	160°C, adición del AM en polvo	12.78	33.47
MR-9	180°C, adición del AM en polvo	62.98	29.51
MR-10	140°C, adición del AM en solución	0.00	37.73
MR-11	160°C, adición del AM en solución	31.85	40.86
MR-12	160°C, adición del AM en solución	51.19	27.64

* En este experimento el SBR se quemó en el tiempo de mezclado dado.

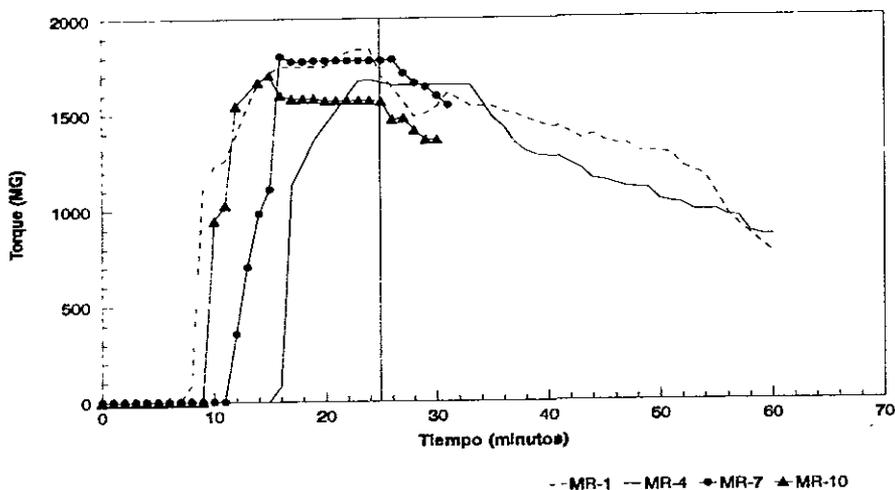
Para tratar de establecer el comportamiento del SBR durante su procesamiento reactivo con AM, se investigaron curvas de torque en función del tiempo de procesamiento generadas durante cada experimento. En la figura 5.4 se muestra una serie de curvas de torque en función del tiempo de mezclado para los experimentos a 140°C, con el fin de verificar la zona donde se adicionó el AM, de investigar el efecto de los antioxidantes en el sistema sin la presencia del AM y de investigar el modo más adecuado de adición del AM (ya sea en polvo o en solución). De la misma figura se ve que durante los primeros 10 minutos corresponden a la parte donde el SBR se encontró en proceso de fundir a partir del cual el torque empezó a incrementarse alcanzando un máximo para después estabilizarse siempre y cuando el polímero no se degradara o entrecruzara.

Analizando la curva del experimento MR-1; que fue realizado sin antioxidantes ni AM, se observa que el torque permaneció estable del minuto 18 al 22 alcanzando su máximo valor (1800 MG) al minuto 24, para posteriormente disminuir en el intervalo de 30 a 50 minutos en forma continua y constante.

Con la adición de antioxidantes (experimento MR-4), el polímero tardó un poco más en fundir con relación al experimento anterior, puesto que fundió hasta el minuto 16. El polímero alcanzó un valor de 1650 MG como máximo y permaneció estable del minuto 23 al 34. A partir de estos resultados se decidió efectuar la adición de AM a partir del minuto 25.

Cuando el AM se adicionó en polvo (MR-7), el torque máximo fue prácticamente igual al alcanzado cuando no se usó antioxidante (MR-1) y disminuyó después de los 25 minutos, con una rapidez semejante al MR-1. En cambio, cuando el AM se adicionó disuelto en cloroformo (MR-10) el torque máximo fue menor, inclusive en el caso donde se puso antioxidante (MR-4), y disminuyó con una rapidez mayor que dicho MR-4.

Estas tendencias pueden deberse a que la presencia del AM produjo que el número de radicales formados debido al trabajo mecánico y térmico se incrementara lográndose, por lo tanto, injertar grupos maléicos en el SBR; sin embargo, esto también favoreció la degradación por rompimiento de cadena. Por lo que este comportamiento se reflejó en los resultados de injercción mostrados en la tabla 5.3 indicando que se produjo una mayor injercción de grupos maléicos con la adición del AM en polvo (54.90%) que con la adición del AM en solución (37.73%). Cabe mencionar que en ambos casos el contenido de gel fue despreciable.



Adición de AM al minuto 25-26.

Figura 5.4 Curva de torque en función del tiempo para el mezclado a 140°C.

Se cambió únicamente la temperatura de mezclado a 160°C para observar el efecto de las variables descritas en los experimentos anteriores, de manera que realizando un análisis de su comportamiento a partir de la figura 5.5 se observa que el experimento MR-2 (sin antioxidantes, ni AM) presentó dos picos de torque máximo (uno al minuto 13 y el otro al minuto 25) comenzando a disminuir este parámetro debido a la degradación del polímero a partir del minuto 44, por lo que fue importante adicionar antioxidantes para los experimentos usando esta temperatura.

Comparando los resultados en las figuras 5.4 y 5.5 se observa que generalmente el aumento en la temperatura disminuye el tiempo en que aumenta el torque para todo caso; sin embargo, el torque máximo no cambia apreciablemente de un experimento a otro.

En el experimento MR-5 (con antioxidantes y sin AM) se observaron tres zonas de estabilidad del torque, la primera entre los minutos 18 a 23, disminuyendo posteriormente, la segunda entre los minutos 30 a 47; y por último, la tercera entre los minutos 53 a 60. Este comportamiento se podría explicar sobre la base de que el material presentó degradaciones sucesivas con periodos donde el efecto del antioxidante permitió que el torque se mantuviera constante, por lo que se prefirió adicionar el AM en la primera zona de estabilidad, es decir, se inyectó el AM a partir del minuto 20.

Para el experimento MR-8 (adición del AM en polvo) se observa que cuando se adicionó el AM, el torque se incrementó considerablemente, posiblemente debido a reacciones de entrecruzamiento de las cadenas del SBR, para posteriormente disminuir.

En el experimento MR-11 (adición del AM en solución) el torque disminuyó desde la adición del AM debido a posibles rompimientos de cadena hasta el minuto 3 donde comenzó a recuperar su valor posiblemente a reacciones de entrecruzamiento en las cadenas del SBR. De estos comportamientos y de acuerdo a los resultados enlistados en la tabla 5.3 se tiene que la adición del AM en polvo se produjo una injercción del 33.47% y un contenido de gel del 12.78%; y la adición del AM en solución una injercción del 40.86% y un contenido de gel del 31.85%. Es claro que a pesar de que la adición en solución del AM produjo una mayor injercción del AM en el SBR, el contenido de gel formado en este caso es alto comparado con el caso de la adición en polvo.

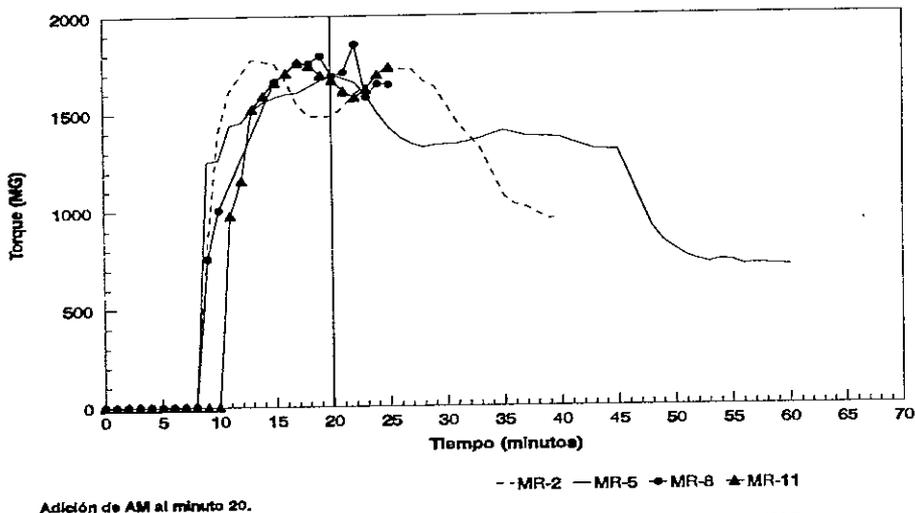


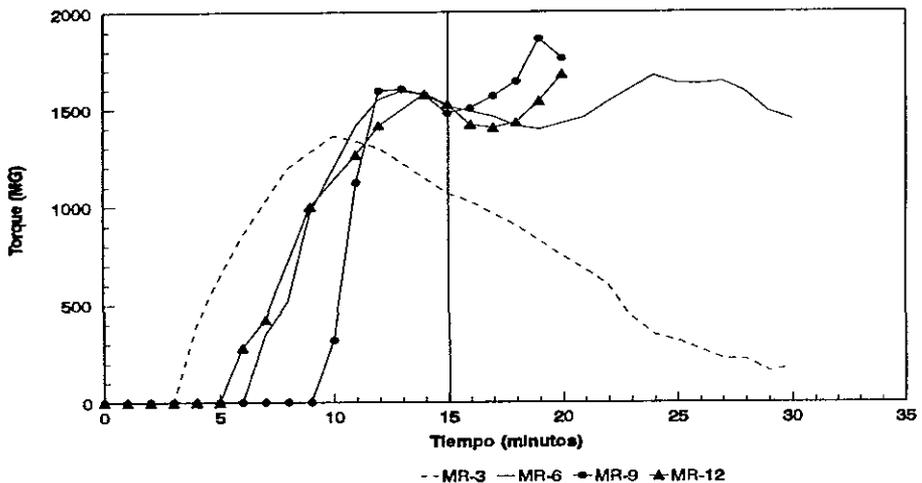
Figura 5.5. Curva de torque en función del tiempo para el mezclado a 160°C.

Empleando una temperatura alta para la cámara de mezclado (180°C), el comportamiento del torque en función del tiempo se muestra en la figura 5.6 observando que en el experimento MR-3 (sin antioxidantes ni AM), el SBR fundió más rápidamente

(aproximadamente entre 4 a 5 minutos) alcanzando un torque máximo (1350 MG) a los 10 minutos, sin embargo, a partir del cual el torque disminuyó bruscamente degradándose el polímero rápidamente debido a las reacciones de ruptura de las cadenas poliméricas, por lo que a los 30 minutos de mezclado, el SBR se encontró completamente degradado (quemado) Resultó entonces más evidente la necesidad de emplear antioxidantes, puesto que a esta temperatura el material se hizo más susceptible a degradación por rompimiento de cadenas.

En el experimento MR-6 (con antioxidantes, sin AM) se tuvo la presencia de dos zonas de estabilidad La primera entre los minutos 13 a 16 y la segunda entre el minuto 25 a 28, por lo que se prefirió como en el caso anterior la primera zona, así, el AM fue adicionado en el minuto 15.

Para el experimento MR-9 (adición del AM en polvo), el torque aumentó rápidamente con la adición del AM hasta un punto máximo (1860 MG) en el minuto 4 de reacción disminuyendo al final del tiempo de reacción. Esto puede deberse a que el SBR debido a la alta temperatura y a la presencia del AM presentó mayor cantidad de entrecruzamientos lo que hizo que el torque aumentara mientras el AM reaccionó, comenzando a ser más significativas las reacciones de degradación o rompimiento de cadena a partir del minuto 4, por lo que se esperaba que este SBR modificado presentara alto contenido de gel



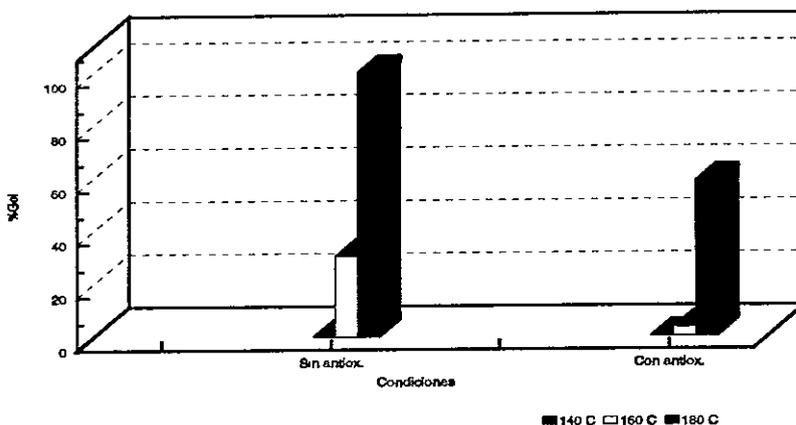
Adición de AM al minuto 15.

Figura 5.6 Curva de torque en función del tiempo para el mezclado a 180°C.

Para el experimento MR-12 (adición de AM en solución), el torque primero disminuyó, por lo tanto, debido a que la caída del torque fue poca y por corto tiempo, las reacciones de degradación no fueron tan significativas, sin embargo, después la curva mostró un aumento rápido del torque debido a reacciones de entrecruzamiento del polímero, por consiguiente, se esperaba alto contenido de gel, pero un poco menor al del caso de la adición del AM en polvo.

Los resultados que se muestran en la tabla 5.3 indican que en el experimento MR-9 se tuvo 29.51% de injercción y 62.98% de gel formado, mientras que en el MR-12 se tuvo 27.64% de injercción y 51.19% de gel formado. Estos resultados verificaron las observaciones hechas durante el procesamiento reactivo. A esta temperatura resultó evidente que ambos tipos de adición produjeron injercciones similares, sin embargo, el contenido de gel formado fue alto.

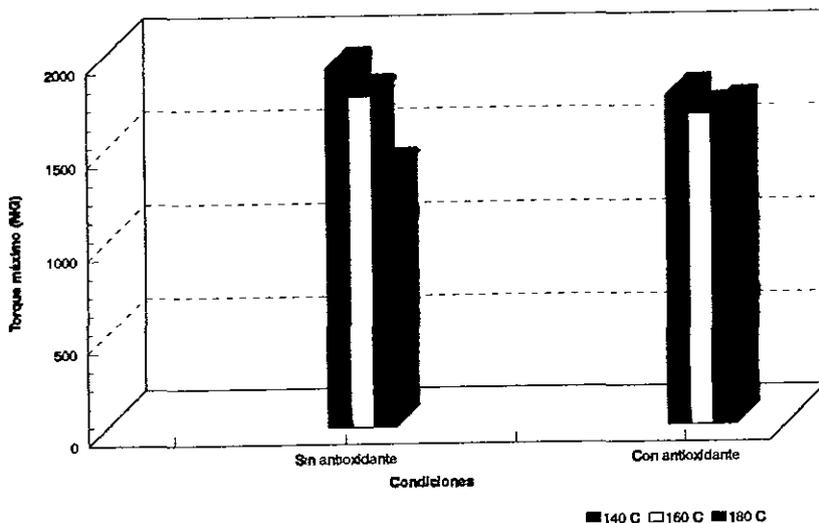
Para observar mejor la influencia de los antioxidantes en la formación del contenido de gel en el SBR, en la figura 5.7 se muestra el contenido de gel cuando se varió la temperatura para los experimentos sin la adición de antioxidantes y con la adición de los mismos. Se observa como era de esperarse, que conforme aumentó la temperatura el contenido de gel se incrementó, siendo más notorio en los casos sin antioxidantes. Se observan además los dos extremos del proceso: cuando el material esta libre de gel (140°C) y cuando está completamente degradado (180°C, sin antioxidantes).



Antiox. Irganox1010 e Irganox 1076.

Figura 5.7 Efecto de los antioxidantes en la formación de gel.

Otro efecto que se observó con la adición de los antioxidantes fue la modificación del torque máximo, el cual se relaciona con la resistencia máxima del material al trabajo mecánico y térmico. En la figura 5.8 se muestra la variación de este parámetro con respecto a las condiciones de procesamiento, en los casos cuando no se adicionaron antioxidantes y cuando se adicionaron, variando la temperatura de procesamiento de 140°C a 180°C; se deduce que en los casos cuando no se adicionaron los antioxidantes, el material sufrió una caída en el torque máximo indicando que tal material se degradó por efecto del incremento de la temperatura, puesto que su valor varió de 1923 MG a 140°C hasta 1380 MG a 180°C. Para los casos con adición de antioxidantes, el torque máximo se mantuvo más estable al incremento de la temperatura; es decir, su valor varió de 1759 MG a 140°C hasta 1659 MG a 160°C.



Antiox: Irganox1010 e Irganox 1076.

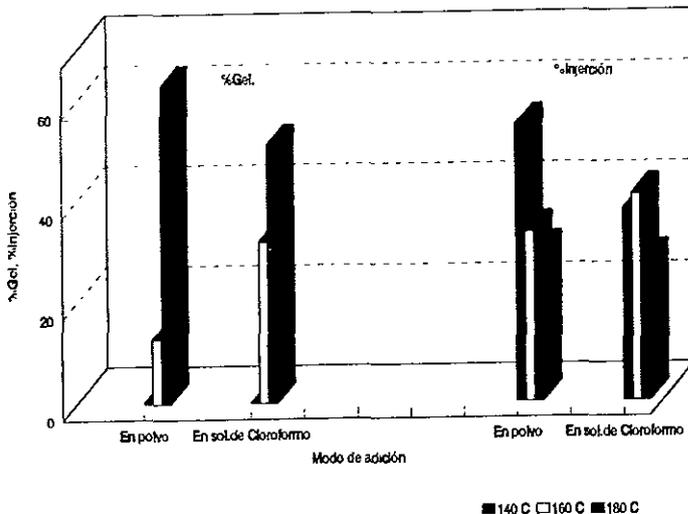
Figura 5.8 Efecto de los antioxidantes en el torque máximo.

Uno de los efectos importantes que se estudiaron fue la manera como se adicionó el AM a la cámara de mezclado, puesto que la difusión del AM dentro del SBR es muy lenta debido a la alta viscosidad del polímero fundido.

Para observar este efecto en la figura 5.9 se presentan el porcentaje de gel formado y el porcentaje de injercción en función del modo de adición del AM al sistema para cada temperatura de reacción. Se observa que adicionando el AM en polvo, el contenido de gel a 140°C fue nulo en ambos casos, a 160°C la adición del AM en solución provocó un mayor contenido de gel que para el caso de la adición en polvo y finalmente a 180°C ambos casos presentaron un contenido de gel mayor del 50% siendo mayor para el caso de la adición en polvo.

Respecto del porcentaje de injercción, la temperatura de 140°C en la cámara de mezclado resultó ser de mayor interés puesto que a esta temperatura el contenido de gel fue prácticamente nulo y el grado de injercción fue alto, por lo tanto, comparando la manera como se adicionó el AM, resultó evidente que la mejor injercción se logró con la adición en polvo (54.9%) que con la adición en solución (37.7%). Esto puede deberse a que la adición del AM en solución se realizó inyectando el AM en el transcurso de un minuto, la concentración de grupos maléicos fue baja en todo el tiempo de reacción comparada con la concentración de grupos maléicos para el caso de la adición en polvo, la cual se realizó en un solo paso, por lo que el grado de injercción que se alcanzó fue más bajo que con la adición en polvo, esto aunado al problema de difusión del AM en el SBR debido a la alta viscosidad del sistema.

Cuando se trabajó a temperaturas de 160°C y 180°C, el porcentaje de injercción fue similar no importando la manera como se adicionó el AM, esto puede explicarse considerando que en ese rango de temperatura, la viscosidad del material disminuyó, sin embargo, para estos casos el contenido de gel fue significativo, sobre todo a 180°C donde se alcanzó hasta un 63% de formación de gel.



5 minutos de reacción, 1%AM, 75 rpm's

Figura 5.9 Efecto del modo de adición del anhídrido maléico en el mezclado reactivo.

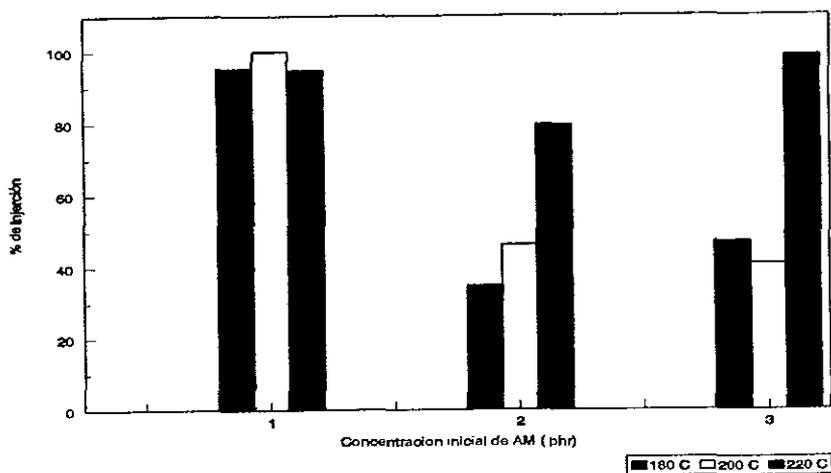
Los resultados obtenidos permiten concluir que es posible llevar a cabo el injerto de grupos de anhídrido maléico en las cadenas de SBR's, por ejemplo, a 140°C y adicionando el AM en polvo, el mezclado reactivo produjo un SBR con un porcentaje de injerto adecuado (54.90%) y libre de gel.

V.3.2 Resultados para los casos empleando la extrusora monohusillo Schwabenthan.

Una vez verificado el hecho de que es posible injertar grupos maléicos en la cadena de un SBR, mediante un procesamiento reactivo en una cámara de mezclado, se considero importante tratar de escalar a un proceso comercial, usando para ello el proceso continuo de extrusión reactiva. El tiempo de residencia en la cámara de reacción fue de 5 minutos, este tiempo es grande comparado con los tiempos de residencia que se presentan en una extrusora (de 1 a 2 minutos), por lo tanto, como en este tipo de procesos el grado de reacción es directamente a la temperatura e inversamente respecto del tiempo de reacción, se decidió incrementar el intervalo de temperatura (entre 180°C y 220°C) para los experimentos realizados en esta extrusora

De manera similar a los casos en la cámara de mezclado, las variables que se investigaron en este caso fueron el efecto de la concentración inicial del AM y el efecto de la temperatura de reacción en el porcentaje de injercción y del contenido de gel formado durante la extrusión.

Los resultados de dichas pruebas se presentan en la figura 5.10, la cual muestra el porcentaje de injercción en función de la concentración inicial de AM para cada temperatura empleada. Se observa que para una concentración inicial de 1.0 phr, el incremento de temperatura en el intervalo investigado (de 180°C a 220°C) no se tradujo en una variación en el porcentaje de injercción, siendo además siempre alto el porcentaje de injercción (alrededor del 94%). Para la concentración inicial de AM de 2.0 phr, se observa que el incremento en la temperatura produjo aumento en la injercción de 34.8% a 180°C hasta 80% a 220°C; y por último, para la concentración inicial de AM de 3.0 phr se observa que para 180° y 200° el porcentaje de injercción fue similar (aproximadamente 43%) no así a 220°C en donde se presentó un aumento en la injercción hasta el 98%.

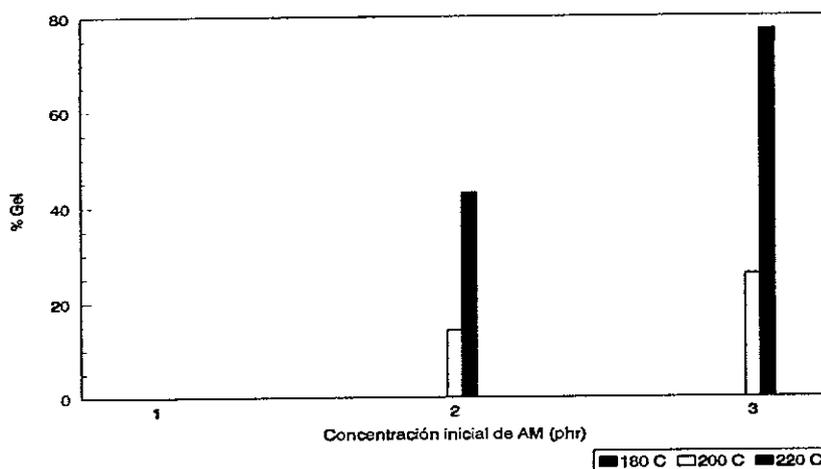


E. sample L/D=25, 75 rpm.

Figura 5.10 Porcentaje de injercción variando la concentración inicial de AM y la temperatura.

Tomando como referencia la concentración inicial de AM de 1.0 phr, se observa que el porcentaje de injercción fue siempre mayor que a concentraciones más altas (2 o 3 phr), sin embargo, es conveniente recordar que estos resultados de injercción son relativos puesto que este porcentaje está definido como la relación de AM consumido entre el AM inicial, por lo que un alto porcentaje de injercción no necesariamente quiere decir que exista mayor cantidad de AM en la cadena del SBR, ya que un alto porcentaje de injercción usando una baja concentración inicial de AM (1.0 phr) puede ser equivalente a un porcentaje de injercción moderado empleando una concentración inicial más alta de AM (por ejemplo, a 5 phr).

Para esta extrusora y con las condiciones de procesamiento investigadas resulta claro que las mejores condiciones de extrusión reactiva fueron aquellas donde no se presentó formación de gel y el porcentaje de injercción fuera satisfactorio. En la figura 5.11 se presentan el contenido de gel en función de la concentración inicial de AM para cada temperatura usada en los experimentos. Se muestra que a 1.0 phr el contenido de gel fue nulo para las tres temperaturas empleadas, para la concentración de 2.0 phr el incremento en el % gel fue moderado alcanzando hasta 26% de gel a 220°C; y para la concentración de 3.0 phr, el contenido de gel formado resultó significativo, sobre todo a 220°C donde alcanzó hasta el 77%.



E. Sample L/D = 25.75 rpm.

Figura 5.11 Contenido de gel formado durante la extrusión reactiva.

De los resultados presentados se concluyó que las mejores condiciones para una extrusora monohusillo fueron a temperatura de 180°C, con un tiempo de residencia de 1.17 minutos y con una concentración inicial de 1.0 phr, puesto que las injercciones logradas son satisfactorias y el polímero quedó libre de gel.

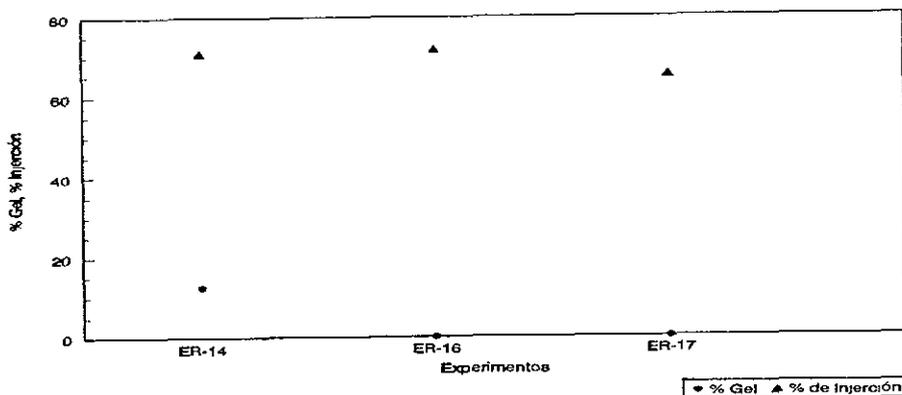
Los resultados para todos los experimentos realizados en esta extrusora se encuentran enlistados en la tabla 5.4 en donde se tienen los tiempos de residencia empleados, los resultados de contenido de gel y del porcentaje de injercción logrado durante el procesamiento del SBR.

TABLA 5.4 RESULTADOS PARA EL HULE 2 USANDO LA EXTRUSORA MONOHUSILLO

Experimento:	Resultados:		
	Tiempo de residencia (min.)	% gel	% de injercción
ER-1	1.17	0.0	94.78
ER-2	1.17	42.87	79.35
ER-3	1.17	77.15	98.58
ER-4	1.17	0.0	100
ER-5	1.17	14.20	46.14
ER-6	1.17	25.91	40.80
ER-7	1.17	0.0	95.32
ER-8	1.17	0.0	34.80
ER-9	1.17	0.0	46.89
ER-10	3.42	0.0	31.28

V.3.3 Efecto de los antioxidantes.

Para verificar que los antioxidantes empleados no afectaran la injercción de los grupos maléico se realizaron experimentos sin y con antioxidantes. Los resultados se muestran en la figura 5.12, en la cual se presenta el contenido de gel y el porcentaje de injercción logrado para los experimentos realizados. Se tiene que para el experimento ER-14 (sin adición de antioxidantes) que el SBR empleado presentó un porcentaje de injercción del 70.8% y un contenido de gel del 12%. Para el experimento ER-16 (se usó una proporción de 0.2 phr de cada antioxidante empleado) el porcentaje de injercción casi no varió (71.7%) y se logró eliminar el contenido de gel formado



E. Contrarrotacional L/D=20, 200 C, 75 rpm, 2.0 phr AM.

Figura 5.12 Efecto de los antioxidantes adicionados.

Por último, para el experimento ER-17 (se usó una proporción de 0.4 phr de cada antioxidante empleado) resultó similar al anterior, pero a pesar de que también se logró eliminar la formación de gel, el porcentaje de injercción resultó un poco menor a los casos anteriores, siendo en este caso de 65%, esto posiblemente a que la cantidad de antioxidante empleada fue excesiva disminuyendo mayormente el número de radicales donde los grupos maléico pudieran reaccionar. De ahí entonces, en la mayoría de los experimentos se empleó la primera proporción de antioxidantes (0.2 phr), ya que como se vio produjo la misma cantidad de injercción que en el experimento sin antioxidantes con la ventaja de que el SBR modificado quedó libre de gel.

V.3.4 Resultados para los casos empleando la extrusora doble husillo contra-rotacional Haake.

Para determinar las condiciones necesarias donde la reacción de injercción del AM en la cadena de un SBR se llevara al cabo, se realizaron los experimentos en una extrusora contra-rotacional, por presentar menor trabajo mecánico que una extrusora co-rotacional. En este caso el intervalo de temperatura empleado fue de 170°C hasta 200°C y variando la velocidad de rotación en 30 y 75 r.p.m. Se observaron los efectos de la temperatura y por la concentración inicial del AM sobre la cantidad de injerto en el SBR.

La tabla 5.5 presenta los resultados obtenidos en esta extrusora para la modificación de un SBR estrella de cuatro ramas de M_w promedio de aproximadamente 210 000 g/gmol tabulando el tiempo de residencia y, el porciento de gel y de injercción obtenidos.

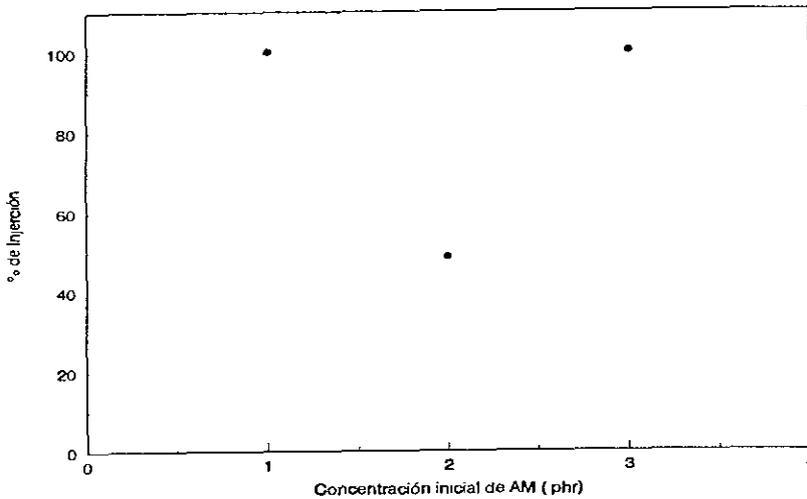
TABLA 5.5 RESULTADOS PARA EL HULE 2 USANDO LA EXTRUSORA CONTRA-ROTACIONAL

Experimento:	Resultados:		
	Tiempo de residencia (min.):	% gel:	% de injercción:
ER-11	3.83	0.0	100
ER-12	3.83	0.0	48.60
ER-13	3.83	0.0	100
ER-14	1.60	12.47	70.83
ER-15	3.83	0.0	69.76
ER-16	1.60	0.0	71.72
ER-17	1.60	0.0	65.16

V.3.4.1 Efecto de la concentración inicial de anhídrido maléico.

Al igual que en extrusora monohusillo, en esta extrusora se verificaron las tendencias encontradas, por lo que de la figura 5.13 donde se muestra el porciento de injercción en función de la concentración de AM a una temperatura de 170°C, 30 r.p.m. y sin el empleo de aditivos. Se observa que para una concentración inicial de AM de 1.0 phr el % de injercción resultó ser alto, para una concentración inicial de AM de 2.0 phr se observa una disminución del valor del % de injercción hasta 48.60% y finalmente a una concentración inicial de AM de 3.0 phr esta

variable presentó una recuperación corroborando la tendencia encontrada en la extrusora monohusillo



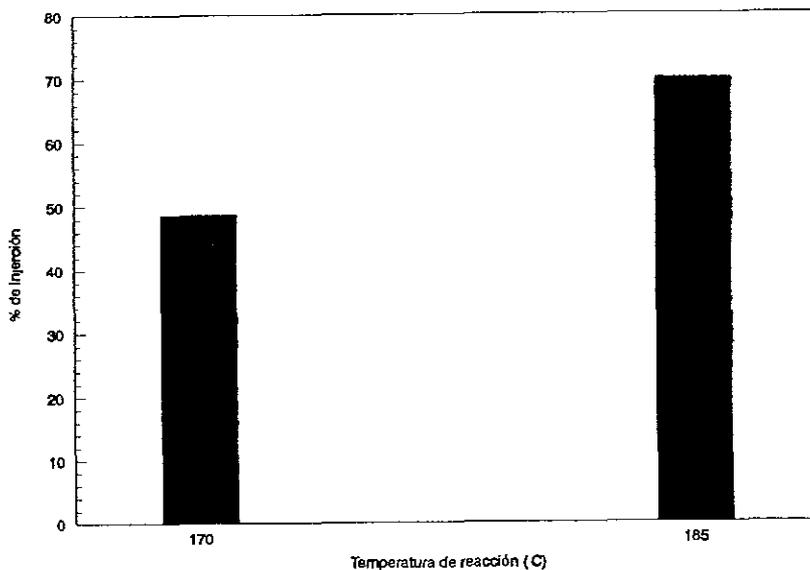
E contrarrotacional L/D=20, 170 C 30 rpm y sin aditivos

Figura 5.13 Efecto de la concentración inicial de anhídrido maléico.

V.3.4.2 Efecto de la temperatura de reacción.

Otro parámetro que se verificó en esta extrusora fue la temperatura, por lo que se realizaron dos experimentos a 170 y 185°C manteniendo constante la concentración inicial de AM a 2.0 phr y no se empleó ningún aditivo en el sistema. En la figura 5.14 se presenta el porcentaje de inyección en función de la temperatura en la extrusora. Se muestra que en este intervalo de temperatura el porcentaje de inyección aumentó sin el conocido incremento en el contenido de gel, ya que el intervalo de temperatura fue lo suficientemente bajo como para llevarse al cabo reacciones de entrecruzamiento que se presentaron en otros experimentos a temperaturas más altas.

Puesto que el gel es el material polimérico insoluble formado debido a la reticulación que se presenta en el proceso de extrusión reactiva, es claro que si este no existe y además se logra mejorar la inyección de grupos maléicos es debido a que la mayoría de los radicales formados se usaron para lograr la inyección del AM en la cadena del SBR siendo por lo tanto más eficiente la inyección.



E. contrarrotacional L/D=20, 30 rpm, 2.0phr AM y sin aditivos.

Figura 5.14 Efecto de la temperatura de reacción en la extrusora contra-rotacional.

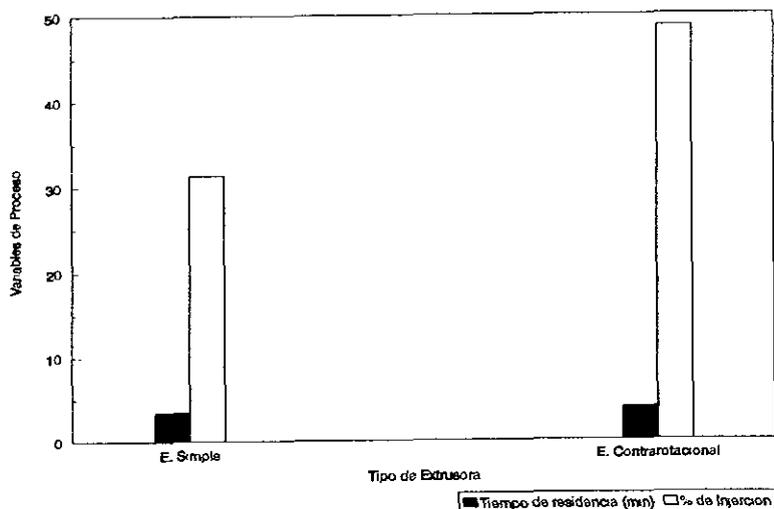
V.3.5 Efecto de la geometría de la extrusora.

Otro de los parámetros de relevancia es la geometría del sistema de extrusión empleado, puesto que los campos complejos de deformación para producir un mezclado que se realiza en una extrusora varían de acuerdo al tipo de husillo y al número de husillos que tenga la extrusora, así también en el caso de extrusoras doble husillo existe una dependencia de como giran los husillos, ya sea en el mismo sentido (co-rotacional) o en sentido inverso (contra-rotacional), por lo que para este trabajo se seleccionaron una extrusora monohusillo para evitar que el SBR empleado se degradara demasiado debido al trabajo mecánico y una extrusora doble husillo contra-rotacional la cual presenta mayor tiempo de residencia y un mezclado más intensivo pero aún menor que su contraparte co-rotacional.

Para observar la manera como afecta esta variable, se realizaron experimentos para poder comparar los resultados en ambas extrusoras empleando el hule 2 (SBR estrella de cuatro ramas de M_w de 210 000 g/gmol), éstos se realizaron a 170°C, a una velocidad de rotación de 30 r.p.m., a una concentración inicial de AM de 2 phr y sin aditivos.

En la figura 5.15 se muestra el tiempo de residencia dentro de la extrusora, así como el porcentaje de inyección para cada una de las extrusoras empleadas, observando que el tiempo de residencia en ambas extrusoras fue muy similar (alrededor de 3.5 minutos) por lo que fue posible establecer una comparación con el porcentaje de inyección. Se puede observar que el porcentaje de inyección logrado en la monohusillo resultó ser menor (31.3%) que en la contra-

rotacional (48.60%), el contenido de gel fue similar en ambos casos, siendo un poco mayor en la extrusora contra-rotacional que en la monohusillo y el porcentaje de injercción logrado fue mejor en la extrusora doble husillo contra-rotacional



170 C 30 rpm. 2.0 phr AM y sin aditivos

Figura 5.15 Efecto de la geometría de la extrusora.

V.4 Conclusiones.

En esta parte del trabajo se encontraron las condiciones adecuadas de mezclado reactivo para producir buenos niveles de injercción de grupos maléico sin producir gran cantidad de gel en el SBR. En las condiciones de procesamiento se tuvo lo siguiente: el incremento de la temperatura aumentó el contenido de gel considerablemente, disminuyendo el porcentaje de injercción en la parte libre de gel valorada y la adición en polvo del anhídrido maléico resultó más adecuada.

Debido a la alta viscosidad del SBR empleado en la cámara de mezclado (hule 5) no fue posible procesarlo vía extrusión; sin embargo, las condiciones obtenidas sirvieron como referencia para las extrusiones realizadas.

En las extrusiones reactivas del SBR estrella (hule 2) se encontró que el efecto de incrementar la temperatura de la extrusora condujo a una mayor injercción; la variación de la velocidad de los husillos (de una manera implícita, el tiempo de residencia) aparentemente no produjo grandes cambios en los resultados obtenidos y; el incremento de la concentración inicial de anhídrido maléico disminuyó el porcentaje de injercción.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Manson J.A y Sperling L H ; "polymer blends and composites", plenum press 1976
- 2 Donald A M. y Kramer E.J ; j. appl. polym sci., vol. 27, págs. 3279, 1982.
- 3 Turley S G. y Keskkula H.; polymer vol. 21, págs 466-468, 1980
- 4 Biesenberger J.A., Kumar R., polym. eng & sci., mid-april, vol. 25, no. 5, 1985.
- 5 Wu S , polymer eng & sci, vol 27, no. 5, 1987
- 6 Flaris V , Wasiak A y Wenig W., journal of materials sciences, vol. 28, 1993.
- 7 Cimmino S, polym. eng & sci , vol. 24, no. 1, 1984.
8. Shaw S y Singh R P ; eur. polym j., vol. 25, no. 5, 1989
- 9 Shaw S y Singh R P ; journal of applied polym. & sci , vol 40, 1990.
- 10 Dumoulin M M., polym eng & sci , mid-dec., vol. 24, no. 17, 1984
- 11 Bucknall C.B in polymer blends; Paul D R.; Newman S.; editors academic, vol. 2, págs. 99, New York 1978.
- 12 Keskkula H, Schwarz M y Paul D.R., polymer vol. 27, págs. 211-216, 1986
- 13 Hull D , j. polym sci , vol. 5, págs. 357-363, 1970.
- 14 Murray J y Hull D , polymer, vol. 10, págs. 451-465, 1969.
- 15 Kramer E J y Berger L L ; adv polym. sci. 91/92, págs. 1-68, 1990.
- 16 Keskkula H ; adv in chem series, vol. 222, págs 289-299, 1989
- 17 Park I , Keskkula H. y Paul D.R. ; j. appl. polym sci., vol 45, págs. 1313-1328, 1992.
- 18 Bucknall C.B ; "toughened plastics", applied science publishers, London 1977.
- 19 Grocela T.A y Nauman E.B.; polymer, vol. 34, no. 11, págs 2315-2319, 1993.
- 20 Okamoto Y , Miyagi H y Mitsui S.; macromolecules, vol. 26, págs. 6547-6551, 1993.
- 21 Dompas D. y Groeninckx; polymer, vol 35, no. 22, págs. 4743-4749, 1994
- 22 Bucknall C B., Karpodinis A. y Zhang X.C.; j of mat. sci., vol 29, págs. 3377-3383, 1994.
- 23 Gaylord N G y Mishra M.K.; j. polym sci.; polym. letters ed., vol. 21, 1983.
- 24 Gaylord N.G. y Mehta M.J ; j. polym. sci., polym. letters ed., vol. 20, 1989.
- 25 Ganzeveld K J. y Janssen L.P.B.M., polym eng & sci., vol 32, no. 7, 1992.
- 26 Callais P A y Kazmierczak R T.; proceedings ANTEC 89, 1989.
27. Thaler W.A , Brois S.J. y Ferrara F W.; macromolecules, vol. 20, 1987.
- 28 Sheng J., Long Lu X y De Yao K.; j. makromol. sci., A27, no. 2, 1990
- 29 Olabisi O., Robeson L.M. y Shaw M.T.; "polymer-polymer miscibility", academic press 1979.
30. Olabisi O.; macromolecules, vol. 8, págs 316, 1975.
- 31 Ocampo-Tapia J.L. y Herrera-Nájera R., Tesis de maestría en elaboración, UNAM 1998.
- 32 Molau C. E. y Keskkula H.; appl. polym symposia, no. 7, págs. 35-40, 1968.
33. Keskkula H., plastics and rubber: materials and applications, vol. 16, no 5, págs. 66-71, may 1979.
- 34 Moore J D ; polymer, vol. 12, págs. 478, 1971.
- 35 Hobbs S Y.; polym. eng. sci., vol. 26, págs. 74, 1986
- 36 Molau G E y Keskkula; j. polym. sci parte A-s, vol. 4, págs. 1595, 1966
37. Keskkula H.; (Editor K. Solc) MMI symposium series, Harwood Academic Publishers, New York 1991.

38. Matsuo M, Wang T.T y Kwei T. K.; *j. polym. sci.*, A-2, vol 10, págs. 1085, 1972
39. Schmitt J. A.; *j appl polym sci*, vol. 12, 1968.
40. Keskkula H, *polymer*, vol. 27, págs. 211-216, 1986.
41. Ibarra-Montañó E.L.; Tesis Profesional UNAM 1995.
42. Quirk R y Zhu L., *makromol. chem.*, vol. 190, págs 487-493, 1989.
43. Rempp K y Lutz P., *makromol. chem., macromol symp.*, vol. 67, 1993.
44. Young R y Flettes L., *macromolecules*, vol 11, 1978.
45. Hadjichristidis N, Guyot A y Fletters L; *macromolecules*, vol. 11, 1978
46. Chung T, Raate M., Berluche E. y Schultz D.; *macromol*, vol. 21, 1988
47. Schultz D, Sanda J y Willboughby B.; *anionic polymerization. Kinetics, mechanisms and synthesis*", American Chemical Society 1987.
48. Quirk R., Takizawa T., Lizarraga G. y Zhu L.; *j. of applied polym. sci.*, vol. 50, 1992
49. Nagata N, Kobatake T., Watanabe H., Veda A. y Yoshioka A; *rubber chem.& tech.*, vol. 60, 1987.
50. Xanthos M; "Reactive extrusion", Hanser publishers
51. Trivedi B.C. y Culbertson B.M; "Maleic anhydride", plenum press, 1982
52. Koch H.P.; *j. chem soc*, vol. 1111, 1948.
53. Arnold R T. y Dowdell R W.; *j am. chem. soc.*, Vol. 70, págs 2590, 1948.
54. Saito A., Yamori A e Ibarra T; US4 292 414; Asahi 1981.
55. Bicerano J, "Prediction of polymer properties", Marcel Dekker 1993.
56. Allen G.y Bucknall C B.; "Comprehensive polymer science. The synthesis, characterization, reactions and applications of polymers", Pergamon Press
57. Tzoganakis C; "Reactive extrusion of polymers. A review"; *Advances in polymer technology*, vol 9, no. 4, 1989.