



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"MONTAJE Y PRUEBA DE UN SISTEMA DE
REACCION PARA PRODUCIR POLIESTIRENO DE ALTO
IMPACTO (HIPS) A TRAVES DE POLIMERIZACION
POR RADICALES LIBRES USANDO UN PROCESO
EN MASA-SUSPENSION"

299731

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

LUIS EDMUNDO LUGO URIBE



MEXICO, D.F.



2001

EXAMEN DE PROFESION: I. Q.
FACULTAD DE QUIMICA



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.

Jurado asignado:

Presidente: Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado

Vocal: Prof. Rafael Herrera Nájera

Secretario : Prof. Rodolfo Ruiz Trejo

1er Suplente: Prof. Minerva Estela Téllez Ortiz

2do Suplente: Prof. Eduardo Vivaldo Lima

Sitio donde se desarrolló el tema:

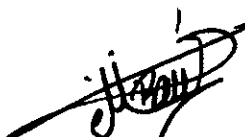
Facultad de Química, Laboratorio de Polímeros, L-213, Conjunto "E"

Asesor del tema:



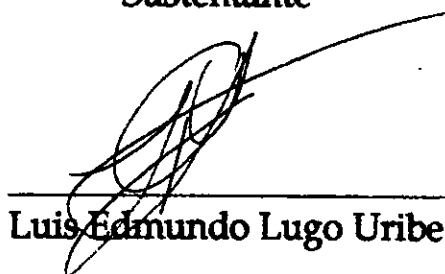
Dr. Rafael Herrera Nájera

Supervisor Técnico



I.Q. Marvin Raúl Rivera Castro

Sustentante



Luis Edmundo Lugo Uribe

Y con todo sabemos
que también el odio contra la opresión
deforma los rasgos.
También la ira contra la injusticia
enronquece la voz. Ah!, nosotros,
los que queríamos preparar el terreno para la afabilidad,
no pudimos ser afables nosotros mismos.
Pero vosotros, cuando llegue a suceder
que el hombre sea un aliado para el hombre,
pensad en nosotros
con indulgencia.

Bertolt Brecht

DEDICATORIA

A mis Padres, Miguel y Carlota:
mi boca es un océano de gratitud
que parece inagotable.

A mis hermanos Germán y Edgar:
no todos los espejos
nos reflejan a nosotros mismos,
pero que grato es encontrar
coincidencias donde parece haber
sólo contrastes.

A mi abuela Magdalena (†) :
porque jamás habrá una mujer
más fuerte que tú.

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a los miembros del H. Jurado por el tiempo invertido en la revisión de este trabajo.

A los proyectos del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) No. 27981-U y DGAPA-PAPIIT No. IN 104 500 F.Q. por los fondos otorgados para la realización de este trabajo.

Al Programa de Becas para Tesis de Licenciatura (PROBETEL) por el apoyo otorgado durante la realización de esta tesis.

Al Centro de Investigación y Desarrollo (CID-GIRSA), y a las industrias Dynasol por la realización de las pruebas de cromatografía de permeación en gel.

Al Ing. Ernesto Sánchez del Instituto de Materiales por el apoyo brindado en el procesamiento de los materiales.

Al M.C. Alfredo Maciel por su ayuda en la realización de las pruebas mecánicas para la caracterización de los materiales.

Quiero agradecer especialmente a las siguientes personas, que de una u otra forma han colaborado para la culminación de mi carrera:

Primeramente, quiero agradecer al Doc. Rafael Herrera por ser más que un asesor, pues no cabe duda que las enseñanzas comienzan con los principio más básicos, y ¿qué sería de nosotros si nuestra conciencia estuviera muerta?, gracias Doc.

A Marvin Rivera, por ser un excelente guía, por las observaciones y por los consejos dados.

A la Maestra María Eugenia Ceballos; le agradezco profundamente por su preocupación por nosotros, sus alumnos, por la ayuda que me brindo a lo largo de la carrera, y sobre todo, por su amistad.

A los compañeros del UNIPOL, Paola, Ethel, Itzé, Tenorio, Juan José, Abigail, Nydia, Pedro, Octavio, Ángeles, Adán, Toño, Mario y Yenín.

INDICE

	Página
Resumen _____	1
Introducción _____	2
Objetivos _____	4
Capítulo I. Antecedentes. _____	5
1.1 Generalidades. _____	5
1.2 Polimerización por radicales libres. _____	17
1.2.1 Mecanismo de polimerización. _____	17
1.2.2 Cinética de polimerización. _____	22
1.3 Procesos en masa y suspensión. _____	27
1.3.1 Proceso en masa. _____	27
1.3.2 Proceso en suspensión. _____	28
1.4 Poliestireno de alto impacto. _____	32
1.4.1 Producción de HIPS. _____	32
1.4.2 Parámetros relevantes en la síntesis de HIPS. _____	34
1.4.3 Tamaño de partícula de hule. _____	36
1.4.4 Aspectos finales. _____	38
1.5 Técnicas de caracterización. _____	39
1.5.1 Cromatografía de permeación en gel. _____	39
1.5.2 Espectroscopía de infrarrojo. _____	42
1.5.3 Resonancia magnética nuclear. _____	46
1.5.4 Calorimetría de barrido diferencial. _____	50
1.5.5 Impacto Izod ranurado. _____	53
1.5.6 Tensión. _____	58
1.5.7 Microscopía electrónica de transmisión. _____	61
Capítulo II. Desarrollo Experimental. _____	64
2.1 Diseño y montaje del sistema de reacción. _____	64
2.1.1 Investigación bibliográfica. _____	64
2.1.2 Configuración del sistema de agitación. _____	65

2.1.3	Diseño del sistema de reacción.	66
2.1.4	Montaje del sistema de reacción.	66
2.2.	Síntesis de poliestireno de alto impacto.	68
2.2.1	Polimerización en masa.	70
2.2.2	Polimerización en suspensión.	71
2.2.3	Etapas de agotamiento.	72
2.3	Caracterización de copolímeros de estireno - butadieno.	72
2.3.1	Cromatografía de permeación en gel.	72
2.3.2	Infrarrojo.	73
2.3.3	Resonancia magnética nuclear.	73
2.3.4	Calorimetría de barrido diferencial.	73
2.3.5	Determinación de PS en bloque.	74
2.4	Caracterización de HIPS.	74
2.4.1	Cromatografía de permeación en gel.	74
2.4.2	Calorimetría de barrido diferencial.	74
2.4.3	Procesamiento: Inyección.	75
2.4.4	Impacto Izod ranurado.	75
2.4.5	Análisis de tensión.	77
2.4.6	Microscopía electrónica de transmisión.	77
2.4.7	Distribución del tamaño de perla.	78
Capítulo III. Presentación y discusión de resultados.		79
3.1	Sistema de reacción.	79
3.2	Síntesis de HIPS.	83
3.3	Caracterización de SBR's.	89
3.3.1	Cromatografía de permeación en gel.	89
3.3.2	Calorimetría de barrido diferencial.	91
3.3.3	Determinación de PS en bloque.	94
3.3.4	Microestructura de PB por infrarrojo.	95
3.3.5	Análisis por RMN.	98
3.4	Caracterización de los HIPS.	100
3.4.1	Cromatografía de permeación en gel.	100
3.4.2	Calorimetría de barrido diferencial.	103

3.4.3	Determinación de tamaño de perla.	105
3.4.4	Impacto Izod ranurado.	108
3.4.5	Prueba de tensión.	111
3.4.6	Microscopía electrónica de transmisión.	113
Conclusiones.		120
Bibliografía.		122
Referencias.		123
Apéndice A	Cromatogramas de GPC	A-1
Apéndice B	Espectros de Infrarrojo	B-1
Apéndice C	Termogramas de calorimetría de barrido diferencial	C-1
Apéndice D	Espectros de resonancia magnética nuclear (RMN)	D-1
Apéndice E	Pruebas de tensión	E-1
Apéndice F	Micrografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM)	F-1
Apéndice G	Distribución de tamaño de perlas	G-1
Apéndice H	Pruebas de impacto	H-1

RESUMEN

Se realizó el dimensionamiento, el montaje y las pruebas de arranque de un sistema de reacción para producir poliestireno de alto impacto (HIPS) a través de una polimerización por radicales libres en masa-suspensión. Tomando como punto de partida las necesidades inherentes a las variables que serían controladas con el fin de poder estudiar el efecto de los factores de interés sobre las propiedades mecánicas de los HIPS. Estas variables son específicamente la velocidad de agitación, la temperatura y la presión. Controlando estas variables fue posible llevar a cabo las primeras pruebas de síntesis con el fin de conocer el sistema y deducir las mejores condiciones para que su funcionamiento fuera lo más adecuado posible. Una vez que se logró sintetizar HIPS de una forma sistemática, entonces se llevaron a cabo diversas síntesis utilizando un elastómero comercial como agente modificante y distintos copolímeros de estireno-butadieno (SBR) en bloque y con estructura lineal de diferente peso molecular y microestructura como agentes compatibilizantes. La microestructura, el peso molecular y el tamaño del bloque de poliestireno del copolímero fueron determinados con el fin de realizar algunos análisis cualitativos sobre las propiedades mecánicas de los HIPS. Para ello, se caracterizaron los copolímeros a través de análisis infrarrojo (IR), cromatografía de permeación en gel (GPC), análisis térmico por calorimetría de barrido diferencial (DSC) y análisis químico. A los polímeros compatibilizantes se les determinaron el porcentaje de enlaces 1,2 vinilos, 1,4 trans y 1,4 cis en el bloque de polibutadieno del copolímero, la distribución de pesos moleculares, la temperatura de transición vítrea y el porcentaje de poliestireno total en bloque. También se realizaron pruebas de caracterización a los HIPS, como son DSC, GPC y se hicieron pruebas de impacto Izod ranurado y pruebas de tensión. Para llevar a cabo las pruebas mecánicas de impacto y tensión se procesaron los HIPS a través de un inyector obteniendo probetas y barras de medida estándar del HIPS las cuales fueron usadas para el análisis mecánico. Además de estas pruebas, se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) para observar la distribución del tamaño de partícula del hule dentro de la red de poliestireno y la forma de estas partículas así como su tamaño. Una prueba más que se realizó fue la determinación de la distribución del tamaño de perla de los HIPS que se obtuvo de la polimerización en masa-suspensión.

INTRODUCCIÓN

Las expectativas dentro del campo de los materiales se han diversificado constantemente a lo largo de los últimos años, debido a los avances alcanzados por el estudio y la investigación de nuevos materiales. Se busca que éstos sean capaces de satisfacer las necesidades que hoy en día son más específicas para los diferentes campos de la vida en donde son requeridos. Los plásticos son un ejemplo característico de la industria de los materiales que han destacado por su gran diversidad de aplicación y uso, así como, por la gran cantidad de recursos destinados a su desarrollo.

Dentro del amplio campo de los plásticos sobresale el poliestireno debido a que es relativamente barato y sencillo de producir así como a las diferentes aplicaciones que se le pueden dar, de ahí su importancia comercial. Sin embargo, no podemos englobar esta producción a un mismo producto sino que el poliestireno puede clasificarse en diversos tipos, desde el GPPS (General Purpose PolyStyrene) o poliestireno cristal, pasando por poliestireno expandible o EPS y por último el poliestireno de alto impacto o HIPS (High Impact PolyStyrene) el cual es poliestireno reforzado por alguna clase de elastómero.

La demanda de los HIPS es muy grande y se deriva de su versatilidad como material estructural conjugado con su bajo costo de producción. Dentro de las múltiples aplicaciones de los HIPS entre otras se pueden mencionar el moldeo por inyección de gabinetes para computadora, televisores, teléfonos, juguetes, empaques, aparatos electrodomésticos, aparatos electrónicos, etc.; la extrusión de láminas para termoformado de envases, empaques de alimentos, vasos, señales luminosas, etc. Destaca entre las aplicaciones su empleo en el recubrimiento interno de refrigeradores ya que este material por sus características es capaz de mantener sus propiedades mecánica a temperaturas bajas como las de operación de refrigeradores domésticos.

Los Hips presentan un excelente balance entre su precio y sus propiedades, sin embargo, aún es posible mejorar algunas de sus propiedades para convertirlo en un material más competitivo frente a otros materiales con excelentes propiedades pero que son más caros.

El proceso que se seleccionó para sintetizar los HIPS es la polimerización en masa - suspensión, pues con él era más fácil controlar las variables de síntesis. Este proceso se lleva a cabo por lotes y en dos etapas. La primera etapa es el proceso en masa, en la cual se define la morfología y tamaño de la partícula, pero tiene el inconveniente de alcanzar valores muy altos de viscosidad y tener problemas de disipación de calor. Por ello, cuando se alcanza cierta conversión, se realiza la segunda etapa con el proceso de suspensión, pues se tiene un mejor control térmico y la viscosidad se reduce debido a la presencia de la fase acuosa. Además, el proceso en masa-suspensión tiene la ventaja de ser más barato que el proceso en masa continuo.

El reforzamiento del HIPS se debe a la presencia de las partículas de elastómero dispersas en la matriz de PS pues funcionan como concentradores de esfuerzos, y actúan como nucleadores de grietas dentro de la matriz. Empleando copolímeros de estireno y butadieno (SBR) en teoría es posible reducir la tensión interfacial entre las partículas de elastómero y la matriz de PS y promover la adhesión de las fases pues las cadenas de este copolímero se colocaran entre ambas ^{17, 24}. Es importante investigar este aspecto para obtener conocimiento de primera mano que permita obtener HIPS con propiedades mejoradas, además de conseguir información acerca de las características que deben reunir los modificadores de impacto y los compatibilizantes para poder diseñarlos adecuadamente.

El presente trabajo tiene como objetivo la instalación de un sistema de reacción para producir HIPS a través de un proceso de masa - suspensión y la realización de las pruebas de arranque. Con este sistema se producirán HIPS para realizar investigaciones acerca de los parámetros que influyen en las propiedades mecánicas, como la resistencia al impacto, y en las propiedades ópticas, como el brillo, del poliestireno de alto impacto.

OBJETIVOS

Objetivos Generales:

- Instalar un sistema de reacción para producir poliestireno de alto impacto (HIPS) a través de una polimerización por radicales libres empleando un proceso en masa-suspensión en el que se pueda controlar la temperatura, la presión y la velocidad de agitación.
- Probar el sistema de reacción a través de la síntesis de HIPS empleando polibutadieno como agente modificador y copolímeros lineales de butadieno y estireno en bloque (SBR) como agentes compatibilizantes.
- Caracterizar los materiales para evaluar el control que se tiene sobre las condiciones de síntesis.

Objetivos particulares:

- Caracterizar los copolímeros lineales de estireno y butadieno en bloque (SBR) para conocer sus propiedades morfológicas a través de diferentes técnicas de análisis.
- Caracterizar los HIPS para conocer su morfología y sus propiedades mecánicas.
- Realizar análisis cualitativos que permita establecer conclusiones preliminares acerca de las relaciones estructura - propiedad de los HIPS.

Capítulo I

ANTECEDENTES

1.1 GENERALIDADES.

Si se buscara a nuestro alrededor y se comenzara a hacer una lista de objetos con el fin de conocer cuál o cuáles materiales son más comunes en la vida cotidiana, entonces se encontraría que los plásticos son de los de mayor importancia. Ahora bien, sería lógico que ante tal hallazgo nos preguntáramos qué razón podría sostener semejante hecho, pues es muy claro que no siempre se tiene plena conciencia de esos pequeños detalles que en el fondo encierran grandes descubrimientos, y sería conveniente entonces reflexionar acerca del origen de esto. La respuesta se puede hallar fácilmente al observar las ventajas que ofrecen las propiedades de los plásticos sobre la de otros materiales como son la madera, los metales, el cemento, el vidrio, entre otros. En cada uno de estos es posible hallar diversas particularidades que los hacen atractivos, destacando entre las propiedades más importantes la flexibilidad, calidad de aislante, resistencia al impacto, buenas características ópticas, etc. Es aquí en donde destacan los plásticos, pues estos se pueden diseñar para cubrir un amplio conjunto de propiedades a un costo relativamente más bajo.

Pero para entender adecuadamente el funcionamiento y las propiedades de los plásticos se debe partir de lo general para poder particularizar. En principio de cuentas, hay que saber que los plásticos son una clase de polímeros o, como se conocen también, de macromoléculas. El término polímero (del griego *πολυ* -muchos y *μερο*-parte) refiere a una larga molécula que se obtiene de la unión de unidades repetitivas constitucionales, que por su tamaño se conoce como macromolécula y cuya estructura depende del monómero o monómeros usados en su preparación. Si únicamente unos pocos monómeros son unidos (~ 10), el resultado es un polímero de bajo peso molecular llamado oligómero (del griego *ολιγο*-pocos). La palabra polímero fue usada por primera vez por el químico sueco Berzelius en 1833.

Hasta el siglo XIX, el uso de los polímeros era limitado debido al poco desarrollo que había en las investigaciones relacionadas con sus propiedades y procesos de síntesis. No es sino hasta las primeras décadas del siglo XX, que el estudio de los polímeros comenzara a florecer como un campo que auguraba éxitos futuros. Así, gracias a las investigaciones de Hermann Staudinger, se obtuvo evidencia que apoyaba la idea de que existían moléculas enormemente grandes constituidas por miles de unidades semejantes. Staudinger atribuyó las extraordinarias propiedades de los polímeros a fuerzas intermoleculares ordinarias entre moléculas de muy alto peso molecular. Además, sugirió estructuras de cadenas lineales para el paraformaldehído y el poliestireno e introdujo también el término macromolécula (*makromolekül*), obteniendo por sus investigaciones el premio Nobel en 1953, con lo cual contribuyó de manera muy importante al desarrollo de la investigación en polímeros.

Más tarde, al término de la segunda Guerra Mundial se desarrollaron nuevos mecanismos de catálisis de compuestos de coordinación para la iniciación de reacciones de polimerización; estas investigaciones fueron desarrolladas por Ziegler¹ en Alemania en 1955, teniendo aplicación gracias a los estudios de control estereoespecífico de la reacción catalítica realizados por Natta², por lo que ambos recibieron el premio Nobel en 1963. Otro trabajo significativo fue el de Paul Flory (Premio Nobel 1974) pues estableció las bases cualitativas para el análisis de las propiedades de polímeros en solución o en masa y definió fenómenos químicos como el entrecruzamiento y la transferencia de cadena. También se han desarrollado plásticos de ingeniería (diseñados para reemplazar a los metales), polímeros no inflamables que emitan un mínimo de humo o vapores tóxicos, polímeros biodegradables para disminuir el volumen de desperdicios y para controlar los químicos en los productos agrícolas y polímeros con amplias aplicaciones médicas, desde suturas biodegradables hasta órganos artificiales. Otro campo de investigación que se ha desarrollado en los últimos años es el de los polímeros conductores, los cuales tienen una amplia aplicación en electrónica y computación, y que ha significado el premio Nobel de química del año 2000.

Ya que se ha expuesto un breve resumen acerca del marco histórico de los polímeros, se puede comenzar a relatar las formas en que se clasifican. Existen diversas formas de

clasificar a los polímeros dependiendo desde el punto de vista del que se quiera analizar, así por ejemplo, se pueden dividir en polímeros **naturales** y **sintéticos**, teniendo origen está división del hecho de que existen diversos polímeros en la naturaleza y hay otros que se deben obtener mediante procedimientos inventados por el hombre. De igual manera, con base en el número de monómeros que lo conforman se pueden clasificar en **homopolímeros** (sólo se compone de un tipo de monómero) y **copolímeros** (se compone de dos o más monómeros diferentes). A su vez, los copolímeros se dividen en **copolímeros en bloque**, **copolímeros alternados** y **copolímeros aleatorios**. Otra posible clasificación es dividir los polímeros en **lineales**, **ramificados** y **reticulados**. Los polímeros ramificados pueden ser de tipo **estrella**, **peine**, **escalera** y **semiescalera**. Los llamados reticulados tienen la característica de ser polímeros **entrecruzados**, es decir, materiales en los que hay uniones químicas entre cadenas diferentes; mientras que los ramificados pueden ser del tipo polímeros **injertados**, como en el caso de los del tipo **peine**.

Conforme al efecto que produce sobre de ellos el calor, los polímeros se pueden dividir en dos grandes grupos: **termofijos** y **termoplásticos**. Los termofijos son aquellos que durante su procesamiento se entrecruzan, y logran con ello el grado de plasticidad deseado, sin embargo no pueden volver a fundirse para reprocesarse, es decir, no se ablandan ni fluyen, tampoco pueden disolverse con facilidad. Por el contrario, los termoplásticos pueden ser fundidos y moldeados varias veces además de que son solubles en diversos solventes. Otra posibilidad de clasificación resulta del tipo de reacción de polimerización, las cuales pueden ser por **adición** o por **condensación**. Esta clasificación fue propuesta por Carothers en 1928, explicando que un polímero de adición tiene el mismo tipo de átomos en su unidad repetitiva que en el monómero que le dio origen; por el contrario, un polímero de condensación tiene menos átomos que la simple suma de monómeros debido a que hay subproductos producidos en la reacción. Asimismo, se pueden separar los polímeros de acuerdo al proceso de polimerización por medio del cual se produjo, encontrando que dichos procesos pueden ser **masa** (sin solvente), **solución**, **suspensión**, **emulsión** y algunas combinaciones entre ellos. Finalmente, se puede dividir a los polímeros en **hules** (naturales y sintéticos, estos últimos conocidos como elastómeros), **fibras**, **películas** (recubrimiento), **adhesivos** y **plásticos**.

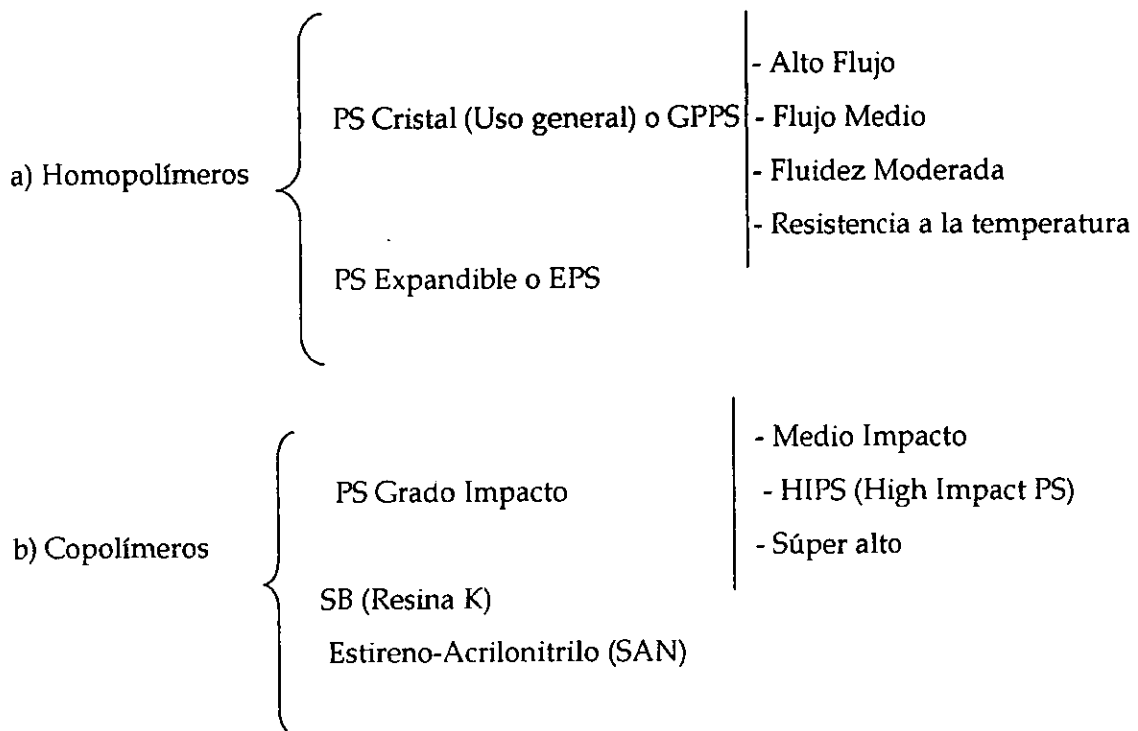
Ahora es conveniente introducir algunas ideas generales acerca de los plásticos. En el diccionario definen a un plástico de la siguiente manera: "Dícese del material que, mediante una compresión más o menos prolongada, puede cambiar de forma y conservar ésta de modo permanente, a diferencia de los cuerpos elásticos". Desde el punto de vista de los polímeros, un plástico es un material sintético constituido por macromoléculas obtenidas por polimerización y que tiene la propiedad de ser fácilmente moldeable, además de que puede tomar una forma determinada por medios mecánicos únicamente o auxiliados con una elevación de la temperatura. El calificativo de sintético aplicado a los plásticos según la etimología griega significa que está fabricado por la reunión, mezcla o combinación de distintos productos.

El proceso de evolución de los plásticos inicia propiamente en Asia, pues como describen DuBois y John³, el primer material plástico moldeado fue hecho por los indios Malayos en 1843, ya que ellos lograron moldear cuchillos de la proteína vegetal conocida como gutta-percha. Los indígenas americanos usaban el caucho en el juego de pelota, en uno de los altares recientemente descubierto en el centro histórico se halló una pelota de poliisopreno. Los primeros plásticos sintéticos comenzaron a idearse cuando al escasear el marfil, Phelon & Collender, fabricantes de bolas de billar de marfil, ofrecieron un premio de 10,000 dólares a quien inventase un marfil artificial. Así, dos jóvenes impresores, John e Isaías Hyatt, comenzaron a hacer experimentos en 1868 con algodón-pólvora (una forma de nitrato de celulosa) y alcanfor logrando patentar en julio de 1869 al celuloide, que obtuvieron de aquella mezcla. Tiempo después, el Dr. Leo Baekeland descubrió un camino para combinar fenol y formaldehído para producir un sustituto sintético del metal y la madera. Este sustituto es conocido como bakelita y su uso se ha extendido para producir utensilios eléctricos. En los años 20's, el Dr. Carrothers de DuPont descubrió la familia de los nylons; y en su primer trabajo descubrió el Neopreno. Otto Röhm desarrolló mecanismos de polimerización de acrilatos en 1901 y consiguió obtener el primer Plexiglas en 1935. Muchos plásticos fueron inventados o descubiertos en las últimas décadas, como son el PVC (Rusia, 1912), alcohol polivinílico (1924), poliuretanos (1937), epóxidos (Alemania, 1939), silicones (Dow Chemical Co., 1942), Teflón (1950), polipropileno (Italia, 1954), policarbonatos (Alemania, 1956), destacando que estos materiales representan más del 90% de los plásticos consumidos hoy en día.

Los plásticos se dividen generalmente en dos grandes grupos con base en consideraciones económicas y de uso: *commodity* (producto en español) y de *ingeniería*. Los *commodity* se caracterizan por su alto volumen de producción y su bajo costo, destacando el polietileno (de baja y de alta densidad), el poli(cloruro de vinilo) y el poliestireno. Los plásticos de ingeniería tienen un mayor costo y se producen en mucho menor volumen, pero tienen propiedades más específicas que hacen de ellos un material con un uso concreto.

Cuando una fuerza externa es aplicada a un termoplástico ocurre una deformación tanto plástica como elástica. La deformación es más complicada en los termoplásticos que en los metales o materiales cerámicos ya que en estos últimos la respuesta al esfuerzo aplicado es prácticamente elástico, en cambio el proceso de deformación de los plásticos depende del mismo modo del tiempo y de la cantidad de carga que le es aplicada. La deformación elástica en los plásticos es el resultado de dos mecanismos. Una fuerza aplicada provoca que los enlaces covalentes dentro de la cadena se alarguen y deformen, causando que las cadenas se alarguen elásticamente. Cuando la fuerza desaparece se recupera instantáneamente de esta deformación, sin embargo, algunos segmentos de la cadena sólo regresan a su posición original después de un largo periodo de tiempo. Este periodo depende de la viscoelasticidad del material y esta propiedad se traduce en un comportamiento que puede ser elástico no lineal. Los termoplásticos se deforman plásticamente cuando el esfuerzo excede la fuerza de cedencia. A diferencia de los metales, la deformación en un plástico no es consecuencia del movimiento de dislocaciones, sino que las cadenas se alargan, rotan y deslizan bajo el efecto de cargas que causan deformaciones permanentes. Cuando el esfuerzo es suficientemente grande, las cadenas comienzan a desenredarse y alargarse, pero eventualmente, si se sigue aplicando este esfuerzo las fuerzas de Van der Waals que unen a las moléculas del plástico ceden y éste se romperá concluyendo el proceso de deformación con la fractura. En los polímeros amorfos, como es el caso de muchos plásticos, la energía de activación y la viscosidad son bajas y el polímero se deforma con bajos esfuerzos. El comportamiento viscoelástico ayuda también a entender las propiedades de impacto de los polímeros. A muy altos porcentajes de tensión, como son las pruebas de impacto, el tiempo es insuficiente para que las cadenas se deslicen y provoquen una deformación plástica. En estas condiciones de prueba los termoplásticos pertenecen a un género quebradizo y tienen valores pobres de impacto.

Por sus cualidades y lo interesante que resulta su estudio desde el punto de vista académico, el plástico que se eligió para este trabajo es el poliestireno, que recibe el nombre de Poli(1-feniletileno) conforme a la nomenclatura IUPAC; es un polímero derivado del estireno y que ha resultado ser uno de los plásticos de mayor aplicación a lo largo del pasado siglo, y además, por sus características y por el desarrollo que se mantiene en la investigación para mejorar sus propiedades, promete seguir siéndolo en el presente siglo. La historia del poliestireno no es reciente; comienza en 1831 cuando Bonastre aisló al estireno por primera vez de la resina del árbol del ámbar. E. Simon observó en 1839 que el estireno se convertía lentamente en una solución viscosa bajo condiciones normales, así, pudo describir por vez primera al polímero del estireno. El desarrollo de la producción industrial de poliestireno inició alrededor de 1925, logrando sus primeros éxitos en 1930 en la planta de IG Farbenindustrie en Alemania, en donde se llevaron a cabo dos tipos de procesos⁴, ambos continuos, uno llamado método de torre y otro nombrado como método de secador de tambor; en Estados Unidos, en cambio, la primera producción a escala comercial se logró hasta 1938 por Dow Chemical Company. Existen diversas clases de poliestireno (PS) que conforman toda una familia de plásticos, diferenciándose entre ellos debido a los distintos elementos con el que el PS es modificado, ya sea por combinación con otros monómeros o incluso con otros polímeros. En el siguiente cuadro se puede apreciar una clasificación de la familia del poliestireno⁵.



- c) Terpolímeros { Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS)
- d) Aleación { ABS/PC ABS/PVC ABS/PA ABS/PSU

El poliestireno de alto impacto es un GPPS reforzado por la adición de un hule, otorgándole así ciertas ventajas en sus propiedades mecánicas que ha hecho posible un mayor crecimiento en la demanda de poliestireno. La primera invención de un HIPS fue realizada por Naugatuck⁶ en 1927, empero, los primeros procesos industriales se desarrollaron mucho después por Union Carbide⁷ y Dow Chemical Company⁸. Ahora bien, los dos procesos comerciales que encuentran mayor uso son dos, uno continuo y el otro discontinuo. Ambos procesos funcionan bajo el principio de ajustar los parámetros de reacción a las características que encierra el tipo de mezcla que se lleva a cabo entre el hule y el PS, pues están involucrados fenómenos como la inversión de fases, que será explicado más adelante, que obligan a mantener ciertas variables bajo control. El proceso discontinuo fue creado por Monsanto⁹ y consiste en tres etapas; la primera en que se realiza una proceso en masa a través de una polimerización por radicales libres, es decir, se realiza la reacción en presencia de un iniciador generador de centros activos, posteriormente la segunda etapa se lleva a cabo por una polimerización en suspensión para culminar con la última etapa que es de agotamiento. En la Figura 1.1.1 puede apreciarse el diagrama de flujo de un proceso en masa suspensión. El paso crítico de este proceso se encuentra en la primera etapa, es decir, en la polimerización en masa, pues es allí donde se lleva a cabo la inversión de fases, que al final determinará muchas de las propiedades del material, y después de esto es posible comenzar con la etapa de suspensión.

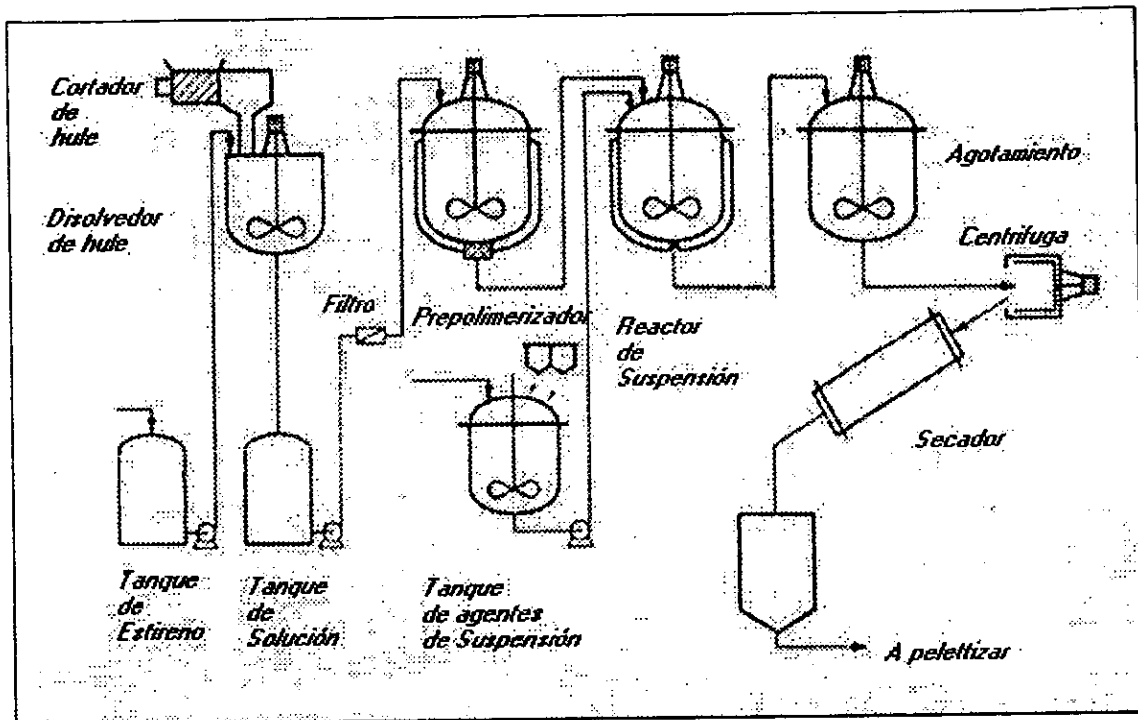


Figura 1.1.1 Proceso en masa - suspensión elaborado por Monsanto

El proceso continuo fue elaborado por Dow (Figura 1.1.2), mencionado anteriormente, consistiendo en una serie de reactores en torre que funcionan a través de una polimerización en masa. En el primer reactor ocurre la inversión de fases y el ajuste del tamaño de partícula; en la segunda y tercera torre se lleva la polimerización hasta una conversión entre el 80-85%, terminando con la eliminación de los residuos volátiles a través de un fuerte calentamiento en una cámara de vacío. Después, el polímero fundido es llevado a otros pasos de procesamiento. Existen muchas variantes de este proceso de tres reactores, con el fin de optimizar el tamaño de partícula, destacando el de Shell, Monsanto, Mitsui Toatsu, Basf y Dow (Figura 1.1.3).

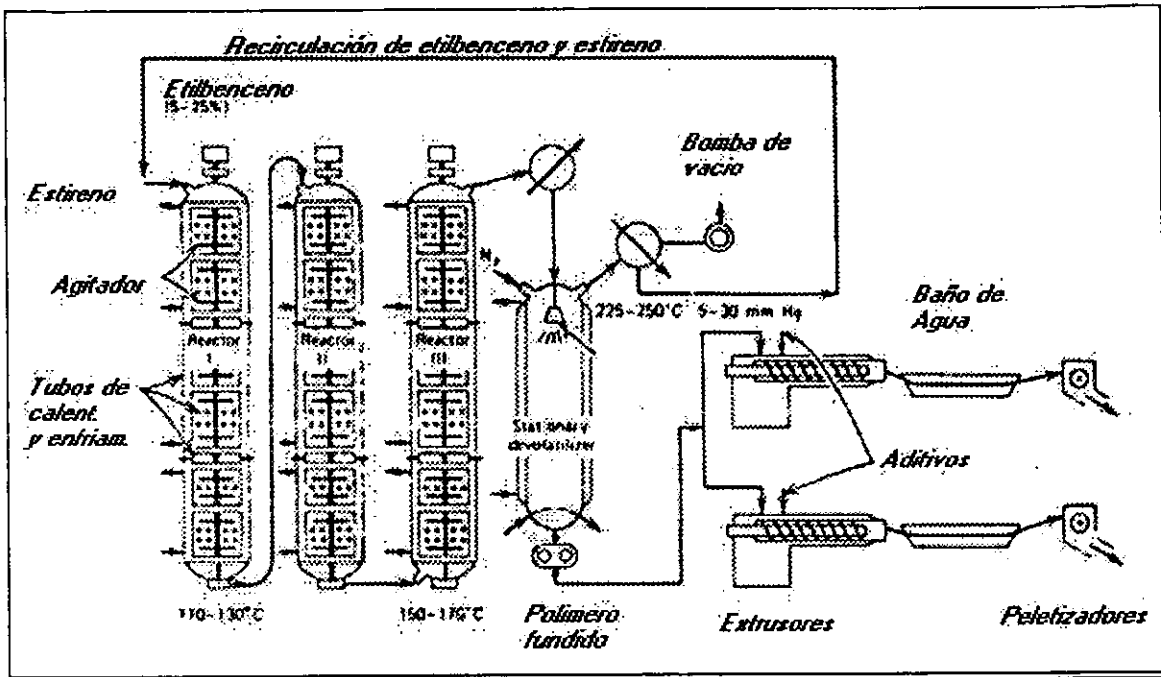


Figura 1. .1. 2 Proceso continuo en masa en una serie de torres elaborado por Dow Chemical

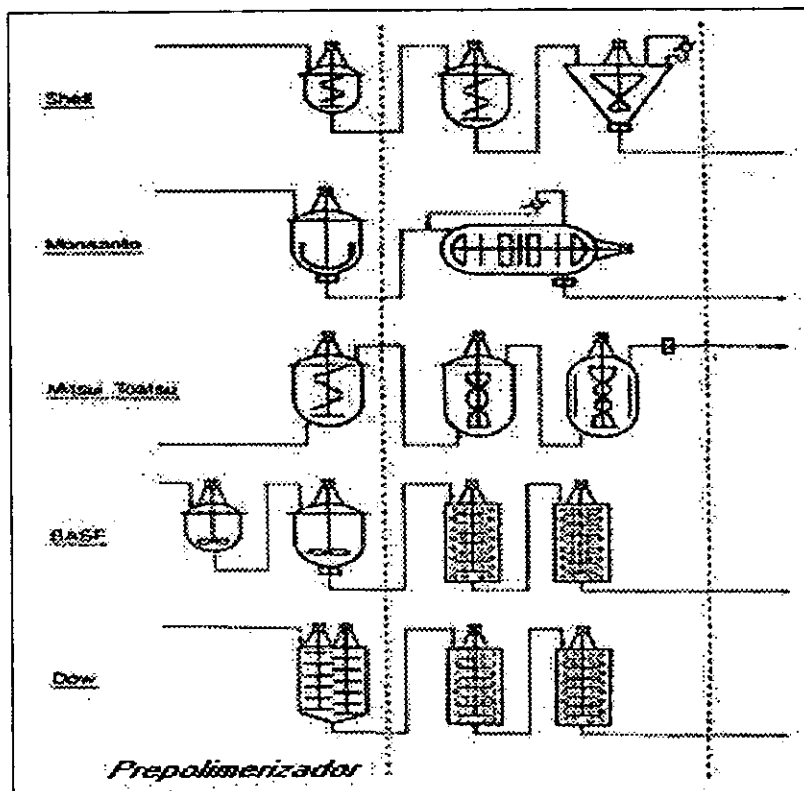


Figura 1. 1.3 Reactores en cascada para producción de HIPS

Es interesante conocer los datos de producción de poliestireno de alto impacto, pero se debe considerar que muchos de estos datos combinan la producción de GPPS y de HIPS. En la Tabla 1.1.1 se dan datos de capacidad de producción promedio anual en toneladas de diversas plantas en varios países.

Tabla 1.1.1

COMPañÍA	LUGAR	TIPO	1995	1996	1997	1998	1999	2000
CANADA								
Dow Canada	Sarnia, Ont.	(2)	100	135	135	135	135	135
	Montreal,	(2)	60	60	60	60	60	60
	Que							
TOTAL (2)			160	195	195	195	195	195
MÉXICO								
BASF	Altamira,	(2)	---	---	70	160	160	160
	Tam							
GIRSA	Xicohtzinco,	(2)	30	30	30	30	30	30
	Tlax							
Polidesa	Xalostoc, Mex	(2)	50	50	50	50	50	50
Polimeros	Cuatitlan,	(2)	21	21	21	21	21	21
Mex	Mex							
TOTAL (2)			101	101	101	171	261	261
E. U. A.								
A & E	Industry, CA	(2)	25	25	25	25	25	25
Plastics								
Amer.	Oxford, MA	(1)	18	18	18	18	18	18
Polymers								
BASF	Joliet, IL	(1)	---	---	---	27	109	109
		(2)	170	181	181	181	181	181
Chevron	Marietta, OH	(2)	222	250	335	363	363	363
Dart	Owensboro,	(2)	32	32	48	48	48	48
Container	KY							
Dow	Joliet, IL	(1)	118	127	127	127	127	127

	Midland, MI	(1)	122	160	160	160	160	160
	Torrance, CA	(1)	45	50	50	50	50	50
Fina	Carville, LA	(1)	163	166	166	166	166	166
		(1)	81	82	82	82	82	82
		(2)	81	82	82	82	82	82
GE Plastics	Selkirk, NY	(1)	45	45	45	45	45	45
Huntsman	Belpre, OH	(2)	204	204	204	172	172	172
	Chesapeake, VA	(2)	197	197	197	197	197	197
Nova	Decatur, AL	(2)	118	118	118	118	118	118
	Springfield, MA	(2)	91	104	125	125	188	188
Subtotal (1)			592	648	648	675	757	757
Subtotal (2)			1140	1193	1315	1311	1374	1374
TOTAL			1732	1841	1963	1986	2131	2131

(1) Poliestireno cristal.

(2) Poliestireno de alto impacto (HIPS).

Finalmente, los desechos de PS y de HIPS pueden ser reutilizados de varias formas. Por reciclaje físico los materiales moldeables pueden ser fragmentados en pequeñas piezas, fundidos y reprocesados para dar productos finales. El reciclaje químico conlleva la ruptura de las cadenas de polímero en componentes de menor masa molecular, los cuales pueden ser usados como materia prima para procesos químicos. A través de reciclaje térmico los plásticos se incineran liberando energía, la cual se puede usar, por ejemplo, en un proceso de transferencia de calor.

El reciclaje de desechos industriales como recortes o trozos de PS no es problemático, pues productos terminales de PS también pueden ser reciclados y clasificados en diferentes grados. Una posibilidad de reciclaje físico es recolectar y reutilizar vajilla y vasos desechables para producir empaques para los alimentos.

Para realizar reciclaje químico existen dos procesos: pirolisis y escisión por ruptura por hidrogenación. Ambos procesos pueden ser aplicados a fracciones de plásticos puros y mezclas de plásticos. La pirolisis involucra la escisión de cadenas largas a altas temperaturas (500-900 °C) con la exclusión de oxígeno. En la ruptura por hidrogenación las cadenas de polímero son partidas a altas presiones para convertirse en compuestos volátiles saturados.

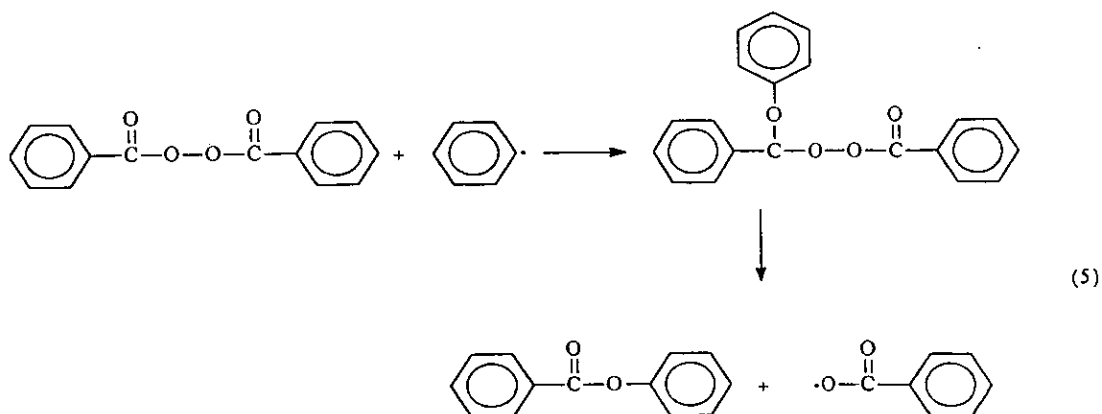
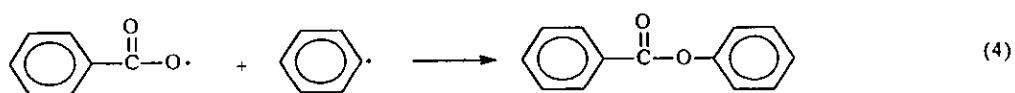
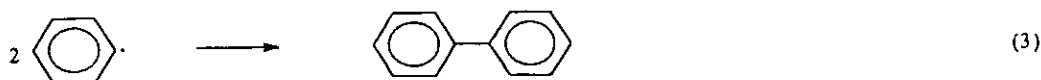
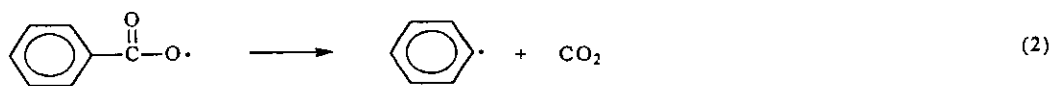
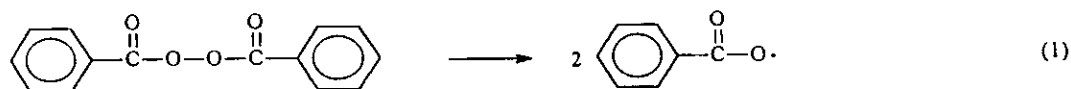
En presencia de suficiente oxígeno el poliestireno se quema generalmente para dar dióxido de carbono, agua y pequeñas cantidades de residuos no tóxicos. La entalpía de combustión (41 MJ/kg) es cercana al contenido energético de un combustible normal (43 MJ/kg). En las plantas modernas de incineración el poliestireno constituye una parte de la fracción de los desperdicios plásticos producidos en los hogares por lo que las condiciones de combustión necesarias están garantizadas.

El PS y el HIPS son insolubles en el agua; durante su transportación y almacenaje no se liberan componentes líquidos o gaseosos. Sin embargo, el estireno (líquido o gaseoso) debe contenerse de manera segura durante el proceso de producción. La polimerización es llevada a cabo en sistemas cerrados. La concentración máxima de estireno en un lugar de trabajo está entre 10 y 50 ppm (42 - 210 mg/m³) en todos los países productores importantes. En la polimerización en masa el producto únicamente está en contacto con agua durante el enfriamiento de las perlas de PS, por lo que no existe contaminación de agua por este proceso. En el proceso en suspensión la polimerización se lleva a cabo en un medio acuoso y los desechos de agua deben tratarse mediante técnicas de tratamiento de aguas residuales.

1.2 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES.

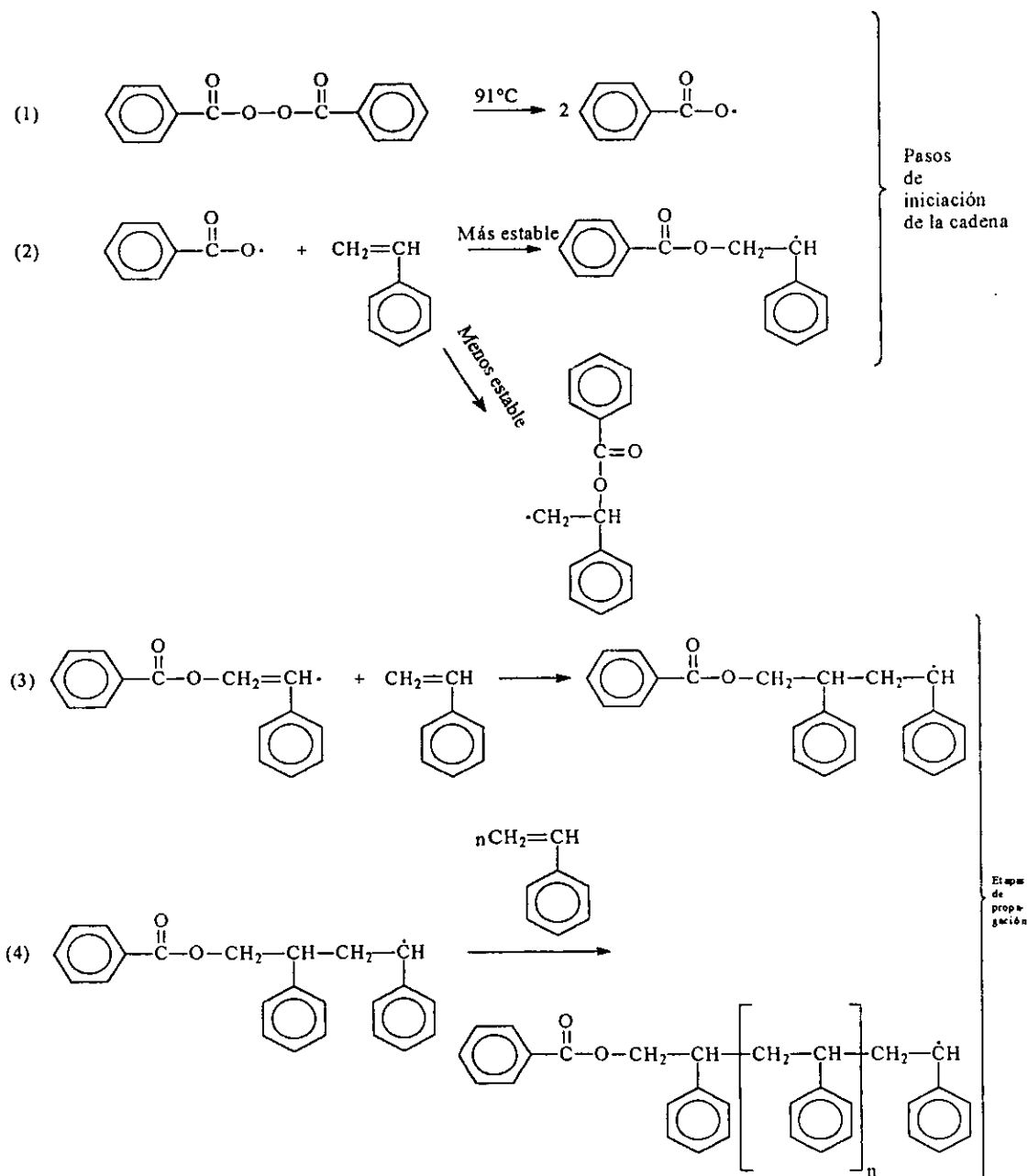
1.2.1 Mecanismo de polimerización.

Uno de los mecanismos por el cual se lleva a cabo la polimerización del estireno es a través de radicales libres formados a partir de un iniciador. Esta polimerización implica dos reacciones en la etapa de iniciación: la formación de radicales libres provenientes del iniciador y la adición del radical iniciador al monómero. Los iniciadores más usados para radicales libres son los peróxidos (ROOR) y los hidropéroxidos (ROOH). Estos presentan la cualidad de ser térmicamente inestables y por tanto se descomponen a una cierta temperatura y rapidez de reacción dependiendo de su estructura. El peróxido de dibenzoilo (BPO) es el iniciador que se emplea más frecuentemente. Primero ocurre una homólisis térmica que forma los radicales oxibenzoilo (1) ⁴⁷.

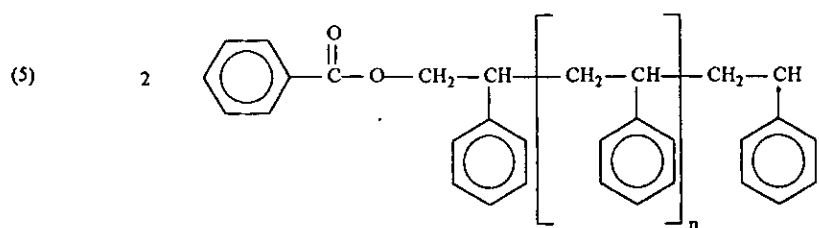


Los radicales oxibenzoilo pueden experimentar una variedad de reacciones además de la de adición al monómero; incluyendo la recombinación (inversa de (1)), la descomposición a radicales fenílicos y dióxido de carbono (2) y la combinación de radicales ((3) y (4)). Estas reacciones secundarias ocurren por causa del efecto de confinamiento de las moléculas radicales por parte de las moléculas solventes (efecto jaula) reduciendo así la concentración de radicales. También puede ocurrir otra reacción indeseable por efecto de una descomposición inducida (5).

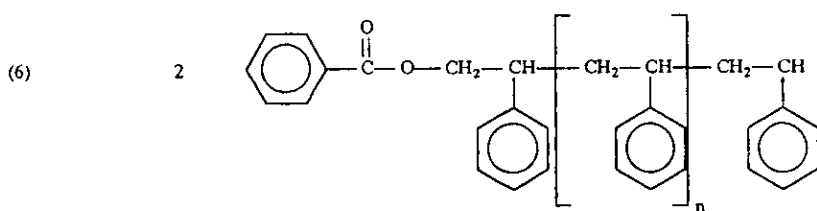
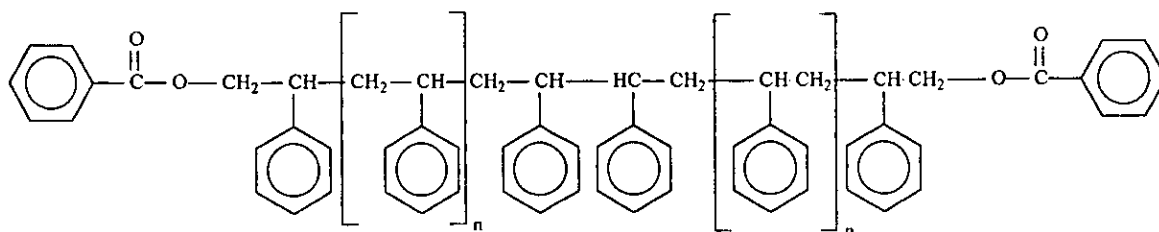
Como en la mayoría de las reacciones poliméricas, en la producción de poliestireno por radicales libres se presentan tres etapas principales: iniciación, propagación y terminación. La etapa de iniciación como se ha mencionado, comienza con la homólisis del iniciador formando radicales libres los cuales atacan al carbono vinílico del estireno (por lo que es llamada polimerización vinílica) rompiendo el doble enlace y formando así un radical monomérico o mero. Este radical monomérico se adiciona a otra molécula monomérica, siguiendo una adición sucesiva de radicales poliméricos a moléculas monoméricas, consistiendo esto en la etapa de propagación. En la siguiente figura se presentan las etapas de iniciación y propagación de la reacción de polimerización por radicales libres del poliestireno.



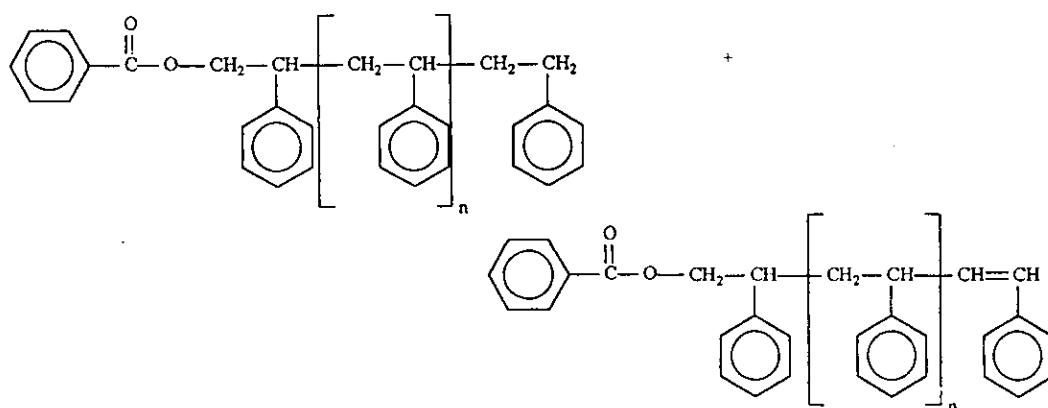
La propagación continúa hasta que ocurre una reacción de terminación. Las dos principales reacciones de terminación son la *combinación* y la *desproporción*; estas involucran la transferencia de un átomo, usualmente hidrógeno, desde el final de una cadena a otra. Estas reacciones se presentan en la siguiente figura.



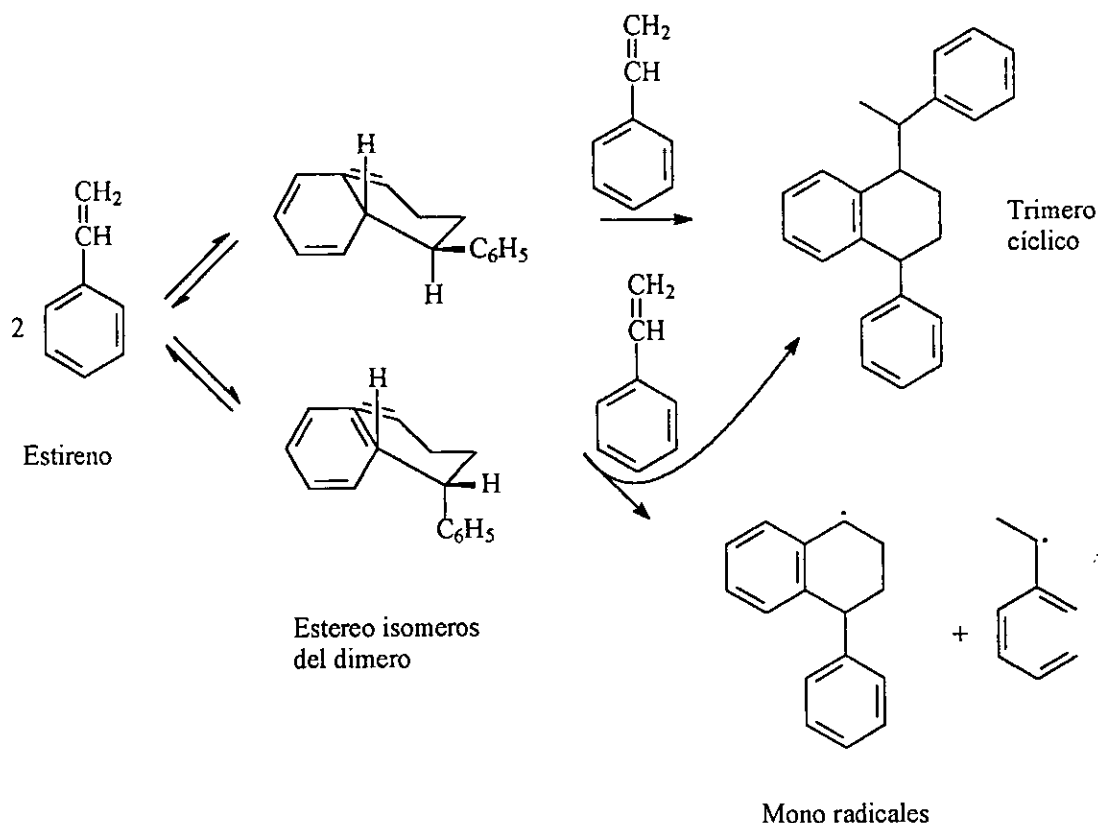
Combinación



Desproporcionación

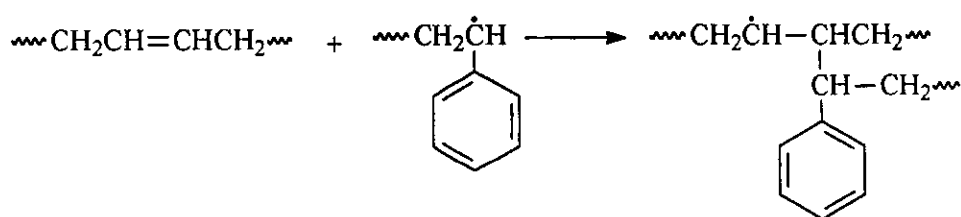
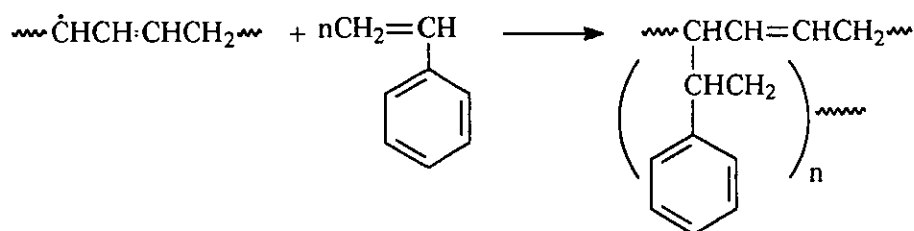
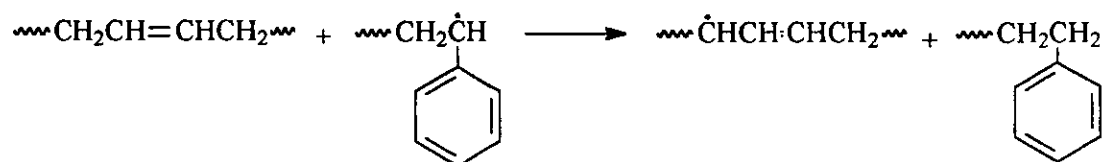


Por otro lado, se ha comprobado que la polimerización de estireno también puede iniciarse térmicamente. Al respecto, después de mucha controversia y de una exhaustiva acumulación de datos, se llegó a la conclusión de que la iniciación térmica se debe a la dimerización del estireno por un mecanismo de Diles - Alder, seguido por la subsecuente formación de radicales al combinarse con un tercer monómero⁵². El mecanismo de Mayo es uno de los más aceptados y se muestra a continuación.



Cuando se utiliza un iniciador como BPO puede provocar reacciones de injerto, debido a la formación de un radical en una de las unidades monoméricas dentro de la cadena. Es posible que los radicales poliméricos se formen por causa de una transferencia de cadena entre un radical que se está propagando y una cadena polimérica. Por ejemplo, las primeras dos reacciones que se incluyen a continuación muestran el injerto de estireno en 1,4-polibutadieno por causa de una transferencia de cadena. Existe otra posibilidad de formación de radicales poliméricos que consiste en el ataque a las cadenas por parte de radicales primarios originados directamente por el iniciador. Para polímeros que contienen dobles enlaces dentro de su cadena, como en el 1,4-

polibutadieno, la reacción de injerto involucra una copolimerización entre las cadenas que están propagándose y el polímero. La tercera reacción que se muestra es la de injerto de estireno al atacar el doble enlace del 1,4-polibutadieno.

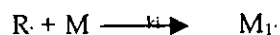
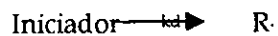


1.2.2 Cinética de polimerización ^{46, 47}.

El modelo cinético más sencillo que describe la polimerización por radicales libres asume que la rapidez de iniciación, propagación y terminación son todas diferentes, pero que cada paso de propagación es exclusivamente del tipo cabeza - a - cola y ocurren a la misma velocidad, independientemente del largo de la cadena. Esta última suposición es básicamente válida desde el momento en que la cadena ha crecido alrededor de cuatro unidades monoméricas, punto en el cual el efecto del grupo final se vuelve despreciable. Similarmente se asume que la rapidez de terminación ya sea por combinación o desproporción no depende del largo de la cadena.

Para describir el modelo cinético es conveniente partir de las reacciones químicas involucradas en la polimerización. Primero la descomposición del iniciador en radicales, $R\cdot$; seguido de la adición de $R\cdot$ al monómero, M , para dar un nuevo radical $M_1\cdot$.

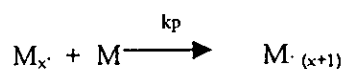
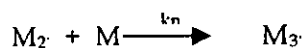
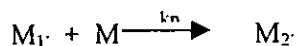
Iniciación



las constantes de rapidez de estas dos reacciones son k_d y k_i respectivamente.

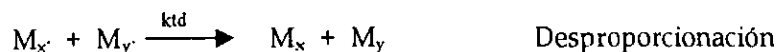
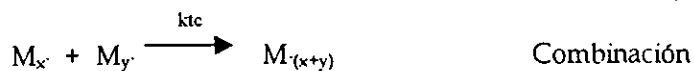
En el paso inicial de propagación (constante de rapidez k_p), $\text{M}_1\cdot$ se adiciona a otra molécula de monómero para formar un nuevo radical, $\text{M}_2\cdot$, el cual, en seguida, se adiciona a M para formar $\text{M}_3\cdot$, y así sucesivamente.

Propagación



Como se mencionó anteriormente, la terminación ocurre principalmente por combinación o desproporción, donde k_{tc} y k_{td} son sus respectivas constantes.

Terminación



El modelo cinético para el iniciador corresponde a una ecuación de primer orden respecto a la concentración del iniciador, presentando una constante de rapidez que está representada por un comportamiento tipo Arrhenius:

$$k_d = A \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right]$$

la ecuación cinética es la siguiente:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_d [I]$$

de ahí podemos determinar el tiempo de vida medio:

$$t_{1/2} = \frac{-\ln[0.5]}{k_d}$$

y la concentración residual del iniciador está expresada por:

$$[I] = [I]_0 \exp(-k_d t)$$

Asumiendo que la rapidez de descomposición del iniciador es relativamente más lenta que la de la adición del radical al monómero (esto es razonable debido a la alta reactividad de los radicales libres) y considerando que se forman dos radicales por cada descomposición, la expresión de para la rapidez de iniciación, R_i , está dada por:

$$R_i = \frac{-d[M\cdot]}{dt} = 2fk_d[I]$$

donde $[M\cdot]$ es la concentración total de cadenas radicales, $[I]$ es la concentración molar del iniciador, y f es la eficiencia del iniciador, la cual es la fracción de radicales que inician una cadena polimérica y no se han consumido en las reacciones indeseadas discutidas anteriormente. Esto es:

$$f = \frac{\text{radicales que iniciaron la cadena polimérica}}{\text{radicales formados por el iniciador}}$$

La eficiencia está determinada de mejor manera midiendo los grupos finales generados de la adición de radicales libres y comparando con la cantidad de iniciador que reaccionó. Para los más comunes procesos de polimerización por radicales libres, f está en el rango que va de 0.3 a 0.8.

Para la etapa de terminación la expresión de rapidez está dada por:

$$R_t = \frac{-d[M\cdot]}{dt} = 2k_t [M\cdot]^2$$

El factor 2 es debido a que en una reacción de terminación son consumidos dos radicales; la constante k_t es la suma de k_{tc} y k_{tp} .

Dado que las constantes de rapidez de la etapa de terminación son mucho más grandes que las de iniciación, se puede asumir que poco después de el inicio de la reacción ocurre la formación y destrucción de radicales a la misma rapidez, por tanto la concentración de radicales $[M\cdot]$ permanece constante. Esto se establece al asumir el estado estacionario, por tanto, $R_i = R_t$ o

$$2fk_d[I] = 2k_t[M\cdot]^2$$

resolviendo para $[M\cdot]$ obtenemos

$$[M\cdot] = \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}}$$

La expresión de rapidez de propagación es:

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p [M][M\cdot]$$

Substituyendo la expresión para $[M\cdot]$, se obtiene

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p [M] \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}}$$

Para el caso de la polimerización térmica del estireno según Mayo, la expresión es la siguiente:

$$r_i = \frac{k_2 M^3}{1 + k_1 M}$$

donde M es la concentración del estireno, k_1 y k_2 son constantes. La rapidez para la etapa de propagación y terminación se simplifica en la siguiente expresión:

$$r_p = k_p \left(\frac{r_i}{k_t} \right)^{1/2} M = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \left(\frac{k_2 M^3}{1 + k_1 M} \right)^{1/2} M$$

donde k_p y k_t son las constantes de rapidez de propagación y terminación, respectivamente.

1.3 PROCESOS EN MASA Y SUSPENSIÓN.

La mayoría de las polimerizaciones pueden llevarse a cabo a través de distintos procesos, tanto homogéneos como heterogéneos, entre los que se encuentran los procesos en masa, en suspensión, en solución y en emulsión. Para este trabajo son de interés los procesos en masa y en suspensión, pues el proceso empleado fue una combinación de ambos, obteniendo lo que se conoce como un proceso híbrido de masa-suspensión.

1.3.1 Proceso en Masa ⁵².

La polimerización en masa no requiere de solventes y usa cantidades muy pequeñas de iniciador y agente de transferencia, por lo que es el método más sencillo desde el punto de vista de la formulación y del equipo, además de que ofrece un mínimo de contaminación en el producto; pero también es el más difícil de controlar, particularmente porque la reacción de polimerización es exotérmica. Además hay que considerar el problema de transferencia de calor cuando la solución de polímero disuelto en monómero incrementa drásticamente su viscosidad, por lo que este proceso necesita un control de la temperatura muy eficiente y un sistema de agitación lo bastante fuerte como para soportar altas viscosidades. Estas dificultades conllevan una limitación en el uso de este proceso para producción comercial, aunado al hecho de que hoy en día existen procesos más fáciles de controlar.

En los casos en que el polímero es insoluble en el monómero, el polímero precipita y la viscosidad del medio no cambia apreciablemente. Para este caso los problemas surgen como un resultado de la presencia de radicales libres ocluidos en las gotas dispersas de polímero, pues esto puede traducirse en un efecto de autoaceleración. esto es, un rápido incremento en la rapidez de polimerización. Particularmente en la polimerización de dienos, este efecto de oclusión puede llevar a la formación de nódulos de polímero entrecruzado insolubles, fenómeno conocido como polimerización *popcorn*. Los nódulos entrecruzados generalmente son de bajo peso y ocupan considerablemente más volumen que el monómero del cual se derivan, lo que puede provocar una posible fractura en el equipo de polimerización debido a la expansión volumétrica.

El mayor uso comercial de la polimerización en masa es en la síntesis de polímeros de bajo peso molecular para producir adhesivos, plastificantes y lubricantes. Sin embargo, se emplea también en la polimerización de estireno y metacrilato de metilo. El mecanismo de polimerización a través del cual se producen en masa estos polímeros es la polimerización por radicales libres, mecanismo que se ha descrito en la sección 1.2.

En principio, el proceso consiste de un reactor de tanque agitado y una torre con un gradiente de temperatura longitudinal, logrando así conversiones de más del 95%. Es conveniente señalar que las variables más importantes que afectan las propiedades del HIPS se definen en la etapa en masa pues aquí es donde se generan las partículas de hule que quedan dispersas en la red de PS y que es uno de los factores más importantes en un HIPS, pero este aspecto se abordará en la siguiente sección.

1.3.2 Proceso en Suspensión ^{7,8}.

El proceso de polimerización en suspensión implica una dispersión mecánica del monómero en un líquido incompatible, por lo general agua, y las gotas de monómero resultantes polimerizan por el uso de un iniciador soluble en el monómero. El monómero se mantiene en suspensión por efecto de una agitación continua y por el uso de estabilizadores o agentes de suspensión, los cuales evitan la coalescencia de las partículas durante la reacción. Si el proceso es llevado a cabo cuidadosamente el polímero obtenido tendrá la forma de perlas granulares, las cuales son fácilmente transportables y pueden separarse por filtración, siendo esto una ventaja sobre la polimerización en emulsión. Su mayor ventaja es que la transferencia de calor es muy eficiente y por consecuencia la reacción es fácilmente controlada. La polimerización en suspensión no puede usarse en la producción de polímeros pegajosos como los elastómeros debido a la tendencia de éstos a la aglomeración de sus partículas. Desde el punto de vista de la cinética y mecanismo de polimerización, el proceso en suspensión es idéntico a la polimerización en masa. La diferencia es que la polimerización toma lugar en las gotas de monómero por un mecanismo de radicales libres. Como se mencionó, el iniciador es soluble en el monómero y algunas veces se usan dos iniciadores que se descomponen a diferentes temperaturas para reducir el contenido de monómero en las perlas. La polimerización debe llevarse a

cabo por debajo del punto de ebullición de la fase continua (a la presión del reactor). En reactores comerciales la relación agua : monómero va de 5:1 a 1:1. Usualmente, el tamaño final de las perlas varía de 0.01 a 5.0 mm de diámetro.

En la polimerización en suspensión, cada gota de monómero actúa como un pequeño reactor en masa. El mecanismo cinético es similar al de la polimerización en masa dado que la rapidez de reacción no se ve influenciada por el tamaño de la gota bajo condiciones típicas de polimerización. La cinética de polimerización en suspensión consiste de tres etapas. En la primera, la viscosidad de la fase orgánica es baja, el tamaño de las gotas es pequeño y la distribución del tamaño de partícula (DTP) es relativamente angosto, dependiendo de la agitación y la naturaleza de los agentes de suspensión. En esta etapa la suspensión es totalmente estable, la dinámica de población de gotas es rápida y la suposición de estado cuasi estacionario es válida. En la segunda etapa, la cual inicia entre el 20 y 35 % de conversión, las gotas tienen altas viscosidades y se comportan de manera viscoelástica y la rapidez de ruptura - coalescencia disminuye; sin embargo, la rapidez de ruptura disminuye más rápido por lo que el tamaño promedio de perla aumenta. Además, si la rapidez de coalescencia domina o si esta etapa se alarga ocurrirá que la DTP será más amplia o que las partículas se aglomeren. En la tercera etapa, las conversiones son altas, las partículas son totalmente sólidas y las moléculas de monómero comienzan a tener problemas difusionales y la rapidez de propagación disminuye, lo que puede originar la presencia de efecto Trommsdorf.

Las condiciones para una dispersión estable de gotas de líquido en un medio continuo líquido son tres: 1) debe estar presente una película protectora entre las gotas de agua y de sustancia orgánica para prevenir la coalescencia inmediata. Esta película es normalmente establecida por los surfactantes; 2) la agitación debe ser lo suficiente fuerte para dispersar las gotas. Para la dispersión de dos líquidos inmiscibles en un tanque con el diseño y la operación de un sistema de agitación específico, existe un tamaño de gota mínimo en el cual la estabilización por agitación es posible; si el tamaño promedio es menor que éste, las gotas coalescerán como una dispersión inestable; 3) la agitación debe ser suficiente para prevenir la separación de los componentes por efecto de la diferencia de gravedades específicas.

Los agentes de suspensión pueden ser polímeros solubles en agua o sales inorgánicas finamente divididas. En general se usan pequeñas cantidades (0.1 a 1% respecto al agua)

de compuestos inorgánicos como talco, carbonatos de calcio y magnesio, silicatos y fosfatos. Los polímeros solubles en agua, usados comúnmente como coloides protectores, que se emplean pueden ser biopolímeros (gelatina, proteínas y polisacáridos) o polímeros sintéticos (poli alcohol vinílico y otros copolímeros hidrófobos - hidrófilos).

El sistema de agitación es uno de los factores que tiene más influencia en la distribución de tamaños de partícula. El sistema de agitación óptimo debe ser capaz de controlar el fenómeno de coalescencia / dispersión, la suspensión de las partículas y la transferencia de calor. Se han realizado diversos estudios sobre los factores que afectan el tamaño de partícula ²⁰. Se ha propuesto que el diámetro de una partícula producida por un proceso en suspensión es una función de la relación de la viscosidad inicial del monómero con la viscosidad de la fase acuosa, la relación de las densidades de monómero y agua, el número de Reynolds, el número de Weber y la agitación. La mayoría de las estimaciones del tamaño promedio de partícula están basadas en correlaciones dependientes del número de Weber ($We = \rho v^2 L / \sigma$) ⁹, el cual es la relación de fuerzas inerciales y fuerzas de tensión superficial. En estudios de agitación es común usar la ecuación de Vermeulen-Williams-Langlois, que es una manera de aplicar el número de Weber y que ofrece una correlación para predecir el tamaño promedio de perla, esta es:

$$\frac{\phi}{f(\theta)L} = K \left(\frac{N^2 L^3 \rho}{\sigma} \right)^{-0.6}$$

donde ϕ es el diámetro promedio volumen a superficie (diámetro de Sauter), K es el factor de forma, L es el diámetro del agitador, N es la velocidad del agitador (en rpm), ρ es la densidad promedio de las fases, σ es la tensión superficial y $f(\theta)$ es una función de la fracción volumétrica de la fase (θ). El término entre paréntesis es el número de Weber modificado. Esta ecuación implica que el tamaño promedio de la partícula aumenta cuando We disminuye.

En el problema de diseñar un sistema de agitación para suspensión el tamaño del reactor se determina con el volumen equivalente (V_{eq}) y la dificultad surge de la velocidad de asentamiento de las partículas, u_d . ¹⁰ El volumen equivalente se define como:

$$V_{eq} = (S_g)_s V$$

donde V es el volumen de la suspensión a ser agitada y $(S_g)_s$ es la gravedad específica de la suspensión. La velocidad de asentamiento final, u_v , es una función del tamaño de

partícula y de la diferencia de las gravedades específicas del sólido y del líquido, $[(S_g)_s - (S_g)_L]$; y con esta se puede estimar la velocidad de asentamiento, u_d , multiplicándola por un factor de corrección f_w :

$$u_d = u f_w$$

El análisis del problema de suspensión de sólidos conlleva básicamente a la determinación de la velocidad de asentamiento de una partícula esférica de un diámetro igual a la dimensión máxima de el sólido a ser suspendido. No obstante se deben abordar otros aspectos que están relacionados intrínsecamente con el diseño dinámico y mecánico del sistema. Entre estos factores se encuentran la respuesta dinámica debido a la escala de agitación y el tipo y número de agitadores.

La respuesta dinámica se expresa adecuadamente con una escala de agitación que va de 1 a 10. Al incrementar el nivel de agitación aumenta la uniformidad de la partícula en la suspensión. Por otra parte, el sistema debe ser equipado con un adecuado sistema de agitadores; para ello se debe considerar el tipo, el número, la colocación en el reactor y el diámetro.

Finalmente, para establecer la velocidad de la flecha de agitación se puede utilizar alguna gráfica que involucre la escala de agitación, la relación entre el diámetro del agitador y el fondo del reactor (D/T), y una correlación que contenga a la velocidad de la flecha, al diámetro del agitador (D), y a la velocidad de asentamiento.

1.4 POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS).

El reforzamiento mediante el uso de hules ha sido una de las invenciones clave en el desarrollo de la industria de los plásticos. Es bien sabido que los plásticos quebradizos, como el poliestireno, pueden reforzarse mediante la dispersión de partículas de hule en la matriz continua que los constituye. El poliestireno de alto impacto es un plástico de este tipo pues se ha reforzado con partículas de hule dispersas en una red de poliestireno continua. No obstante, el primer plástico reforzado con hule fue el copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN), obteniéndose el copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). La principal característica de los plásticos reforzados con hule es el gran aumento en la resistencia a la fractura de su matriz sin perjudicar el resto de sus propiedades mecánicas.

1.4.1 Producción de HIPS.

Hay tres formas de preparar plásticos reforzados; la primera es por mezclado a través de procedimientos mecánicos; el segundo es mediante la polimerización en masa o en solución del monómero que formará al plástico en presencia del hule disuelto en el mismo monómero; y el tercero es en una polimerización es emulsión en la cual el componente plástico polimerizará a partir de semillas formadas por las partículas del componente elastomérico. Para la preparación de HIPS comúnmente se emplea el segundo método, produciéndose industrialmente a través de dos procesos, uno continuo en masa⁵ y otro discontinuo en masa-suspensión⁶, aunque también existen métodos de prepararlo a través de mezclado mecánico¹¹.

En general, el método estándar para producir HIPS consiste en disolver polibutadieno (no entrecruzado) en estireno, entre 3 y 20 % pero comúnmente es el 8%, entonces el poliestireno es formado en la solución homogénea de hule. Al alcanzar una conversión cercana al 1% el sistema se separa en dos fases (Figura 1.4.1) debido a que la solución de hule y la solución de poliestireno son incompatibles ¹² y por tanto el monómero se distribuye entre los dos solventes, hule y poliestireno. Kruse ha calculado los valores de los parámetros de interacción para el poliestireno en butadieno ($X_{12} = 0.49$) y para el polibutadieno en estireno ($X_{13} = 0.29$) correspondientes a este sistema¹³. En la Figura 1.4.1

se ve la evolución del sistema; el punto de inicio A, está presente el sistema homogéneo PB-S; en B ocurre la separación de fases y en C el estireno ha polimerizado por completo.

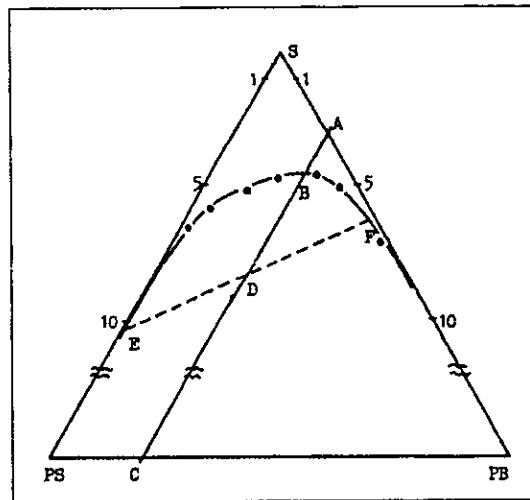


Figura 1.4. 1 Diagrama de fases PS-PB-S

Dado que la cantidad de poliestireno se incrementa con la conversión y la cantidad de hule permanece constante, el volumen de la fase de PS aumenta y el de la fase de PB disminuye; cuando la relación entre el volumen de las fases aproximadamente vale uno, entonces inicia la inversión de fases. Esto se puede entender de la siguiente manera; al principio de la polimerización la fase continua era la del PB y la fase del PS se encontraba dispersa, pero al igualarse el volumen de las fases hay un cambio súbito y la fase de PS pasa a ser la fase continua y la del PB será la fase dispersa. En la Figura 1.4.1 se puede apreciar el punto donde inicia la inversión de fases (punto D); el punto E da la composición de la fase de PS en la inversión de fases y el punto F da la composición de la fase de PB en la inversión de fases. La separación de las fases es muy importante pues un hule que se encuentre disuelto en la matriz del PS actúa como plastificante, reduciendo la temperatura de transición vítrea y la dureza de la matriz sin incrementar su resistencia¹⁴. La polimerización discontinua en masa-suspensión es la forma más común de producir HIPS. En este proceso la primera etapa se lleva a cabo en masa hasta una conversión del 30% y después se transfiere a un segundo reactor donde se realiza una polimerización en suspensión. Como un ejemplo de la formulación que se emplea en este proceso se presenta un ejemplo de la patente de Monsanto². Se prepara una solución de estireno con 6 partes

de un copolímero butadieno-estireno (SBR) disueltas en 94 partes de estireno, se realiza una prepolimerización en masa con 0.05 partes de un iniciador (BPO u otro dipéroxido), 0.3 partes de un antioxidante (Irganox o BHT), 0.1 partes de un mercaptano comercial como agente de transferencia (dodecil mercaptano), y dos partes de aceite mineral como lubricante. Se polimeriza hasta un 33%. Posteriormente se mezclan 100 partes de agua destilada y 100 partes de la solución prepolimerizada. Se mezclan bajo atmósfera inerte, con agitación y calentamiento a 110° C por 15 minutos; se agregan 20 partes de agua con los siguientes agentes disueltos para promover la suspensión: 0.25 partes de una sal de sodio de bis(sulfonaftilen) metano, 0.1 de cloruro de calcio y 0.13 partes de un copolímero de ácido acrílico y de acrilato de 2-etilhexil. La reacción se lleva a cabo a 130° C por tres horas y finalmente se realiza una etapa de agotamiento por cinco horas a 140° C.

1.4.2 Parámetros relevantes en la síntesis de HIPS.

El peso molecular de la matriz afecta las propiedades mecánicas y reológicas del HIPS, tales como la resistencia al impacto y la elongación a la ruptura en pruebas de tensión. Usualmente se regula por medio de las condiciones de proceso como son la temperatura, concentración de iniciador y contenido de solvente, si lo hay, y por la adición de algún agente de transferencia como el ter-dodecilmercaptano. Un incremento en el peso molecular de la matriz produce un aumento en la viscosidad del polímero fundido.

El tipo de hule es otro parámetro que ejerce un efecto fundamental en las propiedades del HIPS. En la mayoría de los casos se usa polibutadieno o copolímeros de butadieno - estireno (SBR) ¹⁵. Los SBR's fueron remplazados por el PB como agentes de reforzamiento debido a que este último tiene una temperatura de transición vítrea mucho menor (-90° C) que la de los SBR (-50° C, aunque se sabe que la Tg puede variar según la microestructura del copolímero¹⁶) y por lo tanto produce una mejor resistencia al impacto a bajas temperaturas. La viscosidad de la solución del hule usado es importante para el ajuste del tamaño de partícula en el curso de la reacción; esto depende del peso molecular del hule y del grado de ramificaciones. La mayoría de los polibutadienos usados comercialmente tienen pesos moleculares entre 180,000 y 260,000.

Un requerimiento importante para poder usar un hule como agente de reforzamiento es que la parte real de su módulo de relajación, esto es el módulo de almacenamiento G' , sea más bajo que el de la matriz para que así las partículas actúen como concentradores de esfuerzos (Figura 1.4.2)¹⁷. Además, se deben considerar otras propiedades para elegir un hule como son el comportamiento de relajación, la solubilidad, la reactividad química y el índice de refracción.

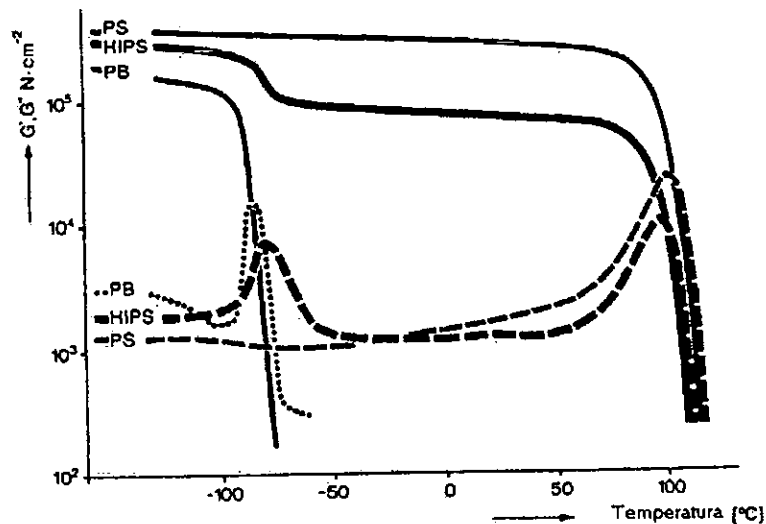


Figura 1.4. 2 Módulo de almacenamiento G' y módulo de pérdida G'' de HIPS y sus dos componentes

El PB puede entrecruzarse químicamente durante la reacción, permaneciendo las partículas que forma en la matriz después de una extracción con solvente (regularmente metil-etilcetona o tolueno), junto con partículas de PS ocluido e injertado en PB. Después de la inversión de fases una pequeña cantidad de PS queda atrapado en las partículas de PB, queda ocluido, debido a que se forma una emulsión de gotas de PS en la solución de hule (Esta emulsión es el origen de la estructura heterogénea de las partículas de hule). Este residuo es llamado "gel", cuya fracción volumétrica, diámetro y estructura son de los principales parámetros que caracterizan las propiedades del HIPS¹⁸. El entrecruzamiento del PB y del PI en el HIPS ha sido estudiado por Stein, Fahrback y Adler, concluyendo que los sitios de entrecruzamiento se dan en los enlaces 1,2 vinilos, por lo que la microestructura influirá en la fracción volumétrica del gel¹⁹.

La relación de los volúmenes de las fases es influenciado por el contenido de hule, por el número y tamaño de oclusiones y por el grado de injerto. La cantidad de injerto producida en las primeras etapas de la polimerización incrementa la relación de volúmenes de las fases. Muchas veces se prefiere analizar la fracción volumétrica de la fase del hule, pues se considera que existe una fracción crítica como criterio para un mejor reforzamiento.

1.4.3 Tamaño de partícula de hule.

El tamaño óptimo de la partícula es variable pero cae por lo general en un rango entre 0.1 y 10 μm ^{14, 26}. La distribución del tamaño de partícula reforzante se define dentro del pequeño rango de conversión del monómero entre la inversión de fases y la etapa de alta viscosidad. En este rango hay tres factores que influyen en el tamaño de partícula: el esfuerzo cortante producido por la velocidad de agitación; la relación de viscosidad entre las dos fases; y la tensión interfacial entre ellas. Esta dependencia se puede apreciar en la ecuación de Flumerfelt²⁰, la cual se derivó del análisis dimensional de fluidos viscoelásticos bajo esfuerzos cortantes, y que indica la existencia de un tamaño mínimo de partícula debajo del cual no hay ruptura de la gota:

$$D_c = \frac{K\lambda\sigma\eta_d^{\beta-1}}{\eta_c^\beta} = K' \frac{\sigma}{\tau} \left(\frac{\eta_d}{\eta_c} \right)^{\beta-1}$$

donde D_c es el diámetro crítico de ruptura; K , K' y β son constantes; λ es una constante relacionada al tiempo; σ es la tensión interfacial; η_d es la viscosidad de la fase dispersa; η_c es la viscosidad de la fase continua; y τ es el esfuerzo cortante.

El tamaño de partícula disminuye al incrementar la velocidad de agitación pues el esfuerzo cortante aumenta. Además, la agitación es importante pues en ausencia de ella la inversión de fases no ocurre, produciéndose una fase de hule continua que contiene partículas de PS de muy alta concentración. Una elevada rapidez de corte no sólo reduce el tamaño de partícula, sino que también libera parte del PS ocluido en las partículas de PB, reduciendo así la fracción volumétrica de gel en el producto final. Freeguard y Karmarkar demostraron que existe una rapidez de corte mínima para completar la inversión de fases

cuando no se ha podido alcanzar instantáneamente por efectos termodinámicos de incompatibilidad²¹.

La tensión interfacial puede ser variada por la presencia de copolímeros injertados y en bloque de estireno-butadieno dado que estos actúan como surfactantes entre ambas fases. A la vez, un incremento en la cantidad de injerto o la adición de copolímeros en bloque en las últimas etapas reduce el tamaño de partícula. Se considera que el injerto se produce de un ataque primario a los dobles enlaces del hule. La mayoría de los autores describe esta reacción como una abstracción de un hidrógeno de la posición alílica en la molécula de polibutadieno, pero argumentos recientes afirman que el injerto es una copolimerización. También se debe considerar que hay iniciadores que promueven la reacción de injerto, como el BPO, y hay otros que no lo hacen, como el AIBN.

Se han realizado estudios acerca del uso de compatibilizantes en la síntesis de HIPS. Por lo general se emplean copolímeros de estireno - butadieno en bloque para actuar como compatibilizantes^{22,23,24}, y funcionan bajo el mismo principio en que actúa el PS injertado en PB. Este principio consiste en que el HIPS es una mezcla de PS y un copolímero de PB y PS injertado (PBgS) que favorece la generación de morfologías como la de salami. Sobre esto Fischer y Hellmann encontraron que esta morfología se debe a que las cadenas de PBgS con dos injertos o más puede solubilizar el homopolímero PS; mientras que PBgS con únicamente un injerto no puede²⁵.

El tamaño de las partículas de hule no puede ser controlado independientemente sin afectar otras variables, como son la fracción volumétrica de la fase del hule, la morfología interna de la partícula, el peso molecular de la matriz y la compatibilidad de las partículas en la matriz. Para un reforzamiento satisfactorio del HIPS se requieren partículas de hule mayores a 1-2 μm ²⁶. Además, se ha probado el uso de distribuciones bimodales de tamaño de partícula de hule en HIPS^{18,27} para mejorar el reforzamiento. Esto es debido a que el reforzamiento en HIPS se debe a la creación de grietas que absorben los esfuerzos dentro de la matriz de poliestireno. Todas las partículas actúan como iniciadoras de grietas pues la probabilidad de iniciación es independiente del tamaño de partícula y únicamente las partículas grandes serán efectivas para la terminación de las grietas. Estas grietas causan un fenómeno de cavitación de las partículas de hule con "corazón" de hule y coraza sólida, provocando la desagregación de estas partículas²⁸.

1.4.4 Aspectos Finales.

Por último, es pertinente mencionar algunos de los enfoques que se han dado a las investigaciones que se realizan sobre HIPS. Se han encaminado a la simulación de los procesos de injerto, crecimiento de grietas, conformación de morfologías o topologías, propiedades mecánicas, mecanismos de fractura, predicción de mecanismos de reacción involucrados en su síntesis, etc. Por el lado de la síntesis un aspecto muy abordado es el uso de iniciadores bifuncionales como un intento de mejorar las características de la matriz de PS ^{29,30}. Muchos trabajos tratan de la simulación de mecanismos cinéticos para predecir distribuciones de pesos moleculares (DPM), distribución de tamaño de cadena (DTC) y grado de injerto ^{31,32}. Finalmente, los trabajos más recientes que preocupan en el estudio de los HIPS son los relacionados con la cinética de generación de grietas, con los procesos de deformación en la fractura del material ³³ y con los mecanismos que afectan las propiedades mecánicas, como la tensión o el comportamiento dinámico ³⁴.

1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Las técnicas de caracterización son métodos analíticos que tienen como objetivo el determinar las propiedades intrínsecas de los polímeros. Dentro de la ciencia de polímeros la caracterización tiene un papel fundamental, pues sirve como eje de unión entre el desarrollo de nuevos materiales y su aplicación. Conociendo las propiedades de los materiales es posible predecir su comportamiento mecánico, químico y eléctrico a través de relaciones sencillas que se han desarrollado a lo largo de los años.

1.5.1 Cromatografía de Permeación en Gel.

Una de las diferencias más significativas entre las moléculas pequeñas y los polímeros es el peso molecular. Las moléculas pequeñas presentan un peso molecular único y característico derivado de su conformación química, por lo que siempre presentan el mismo peso molecular. Los polímeros o macromoléculas, en cambio, no tienen un peso molecular único debido a que en realidad son una mezcla de moléculas con diferentes longitudes de cadena lo que provoca que su peso molecular sea un promedio y no un valor absoluto. Por esta razón, los polímeros presentan una distribución de pesos moleculares y la forma de esta distribución dependerá del tipo de proceso y del tipo de polimerización a través de los cuales se sintetizó el polímero. Se han desarrollado diferentes modelos para representar la distribución de pesos moleculares conforme a las características particulares de cada proceso³⁵; sin embargo, experimentalmente se pueden determinar algunos de los momentos de la distribución. Entre los más importantes de estos se encuentran el peso molecular numeral promedio (M_n), el cual determina un peso molecular al promediar el número de moléculas de cada peso molecular presentes en la muestra, y el peso molecular ponderal promedio (M_w), el cual considera el efecto de la masa de las cadenas en la medición. El M_n y el M_w se calculan con las siguientes fórmulas:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \qquad \bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i M_i}$$

Comercialmente no se necesita conocer toda la distribución y es suficiente con saber los valores de M_n y M_w , pues con estos es posible discernir algunas relaciones estructura - propiedad. La relación entre M_w y M_n se conoce como la polidispersidad, la cual da una representación del ancho de la distribución. Existen diversos métodos para obtener experimentalmente los pesos moleculares promedio. La cromatografía de permeación en gel es un método que permite valorar la distribución de pesos moleculares de forma rápida.

La cromatografía de permeación en gel o GPC también es conocida como cromatografía de exclusión de tamaño debido a que su principio es el de separar a las moléculas de acuerdo a su tamaño molecular en solución. Las muestras en solución se introducen en una columna empacada con un material poroso y fluye a través de ella por efecto de una fase móvil (solvente). El principio de la separación se basa en la diferencia de tamaño de las cadenas, pues las cadenas más pequeñas se alojaran en los poros del material de empaque y tardarán más tiempo en salir de la columna que las moléculas con cadenas más grandes, por lo que se puede decir que las columnas son selectivas en relación al tamaño y por consecuencia al peso molecular. Estrictamente hablando, la separación está basada en el volumen hidrodinámico de las moléculas, el cual es el tamaño resultante de las cadenas en la solución, más que en el peso molecular por sí mismo, pues las moléculas de polímero están solvatadas en el solvente lo que provoca que las moléculas pequeñas difunden a través de los poros de las partículas de gel y las más grandes difunden deficientemente y salen primero. La mayoría de las columnas utilizan como empaque partículas de gel de poliestireno - divinilbenceno entrecruzado las cuales funcionan para separar polímeros con pesos moleculares entre 10^3 y 10^7 . Acoplados al GPC se instalan diferentes detectores combinados para poder disponer de la información particular de las distintas clases de polímeros. Entre los más usados se encuentran el de dispersión de luz, el de ultravioleta y el de infrarrojo y seguido de estos se encuentra un integrador para calcular la curva de distribución. Un cromatograma típico se presenta en la Figura 1.5.1, en él se grafica la respuesta del detector contra el volumen de la solución de polímero que pasó a través de la columna (volumen de elusión, V_r). Para calibrar el GPC se emplean estándares de poliestireno, pues estos tienen índices de polidispersidad muy cercanos a uno. Si se realiza una determinación de un polímero que no es poliestireno se debe emplear la calibración universal. Esta última está basada en la observación de que el producto de la viscosidad intrínseca y el peso molecular es independiente del tipo de polímero. Se puede considerar que este producto, $[\eta]M$, es una constante para cualquier polímero para una

determinada columna, temperatura y volumen de elución. Si asumimos que el polímero de referencia es el polímero 1 y que el polímero a probar es el polímero 2, se sigue que $[\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2$ y de la ley de Mark-Houwink-Sakurada se tiene que:

$$K_1 M_1^a = K_2 M_2^a$$

y con esta relación se obtiene el peso molecular del polímero 2. Las constantes K y a se obtienen de tablas contenidas en libros de polímeros.

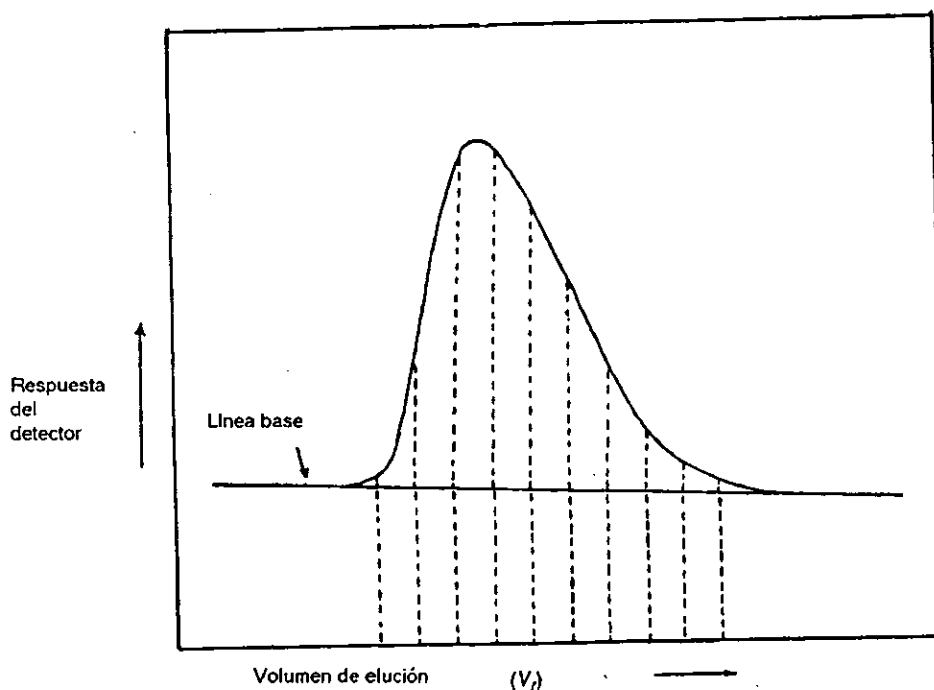


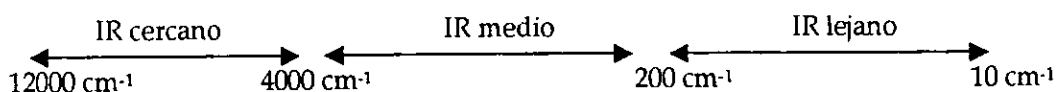
Figura 1.5. 1 Cromatograma de permeación en gel típico.

1.5.2 Espectroscopia de Infrarrojo.

Dentro de las técnicas de caracterización que se aplican frecuentemente en el estudio de los polímeros una de las más conocidas es la espectroscopia de infrarrojo. En general la espectroscopia trata de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. El espectro electromagnético completo se compone de distintas regiones de ondas electromagnéticas (OEM) con diferentes longitudes de onda, destacando las regiones de microondas, infrarrojo, rayos X y rayos gama. El fundamento de la espectroscopia está en la mecánica cuántica, pues mide las transiciones entre los niveles o estados de energía cuantizados. De este modo, la absorción o la emisión de fotones ocurre cuando un sistema atómico o molecular sufre una transición entre estados de energía. Cuando un fotón es absorbido su energía es utilizada para promover al sistema molecular a un estado de energía más alto; si el estado molecular tiene una energía elevada puede caer a un estado menor con la emisión de un fotón. El análisis espectroscópico de polímeros se interesa en los estados electrónicos, vibracionales y magnéticos, por lo que la energía total del sistema es la suma de varias contribuciones:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{mag}}$$

En IR el tipo de interacción que resulta entre las OEM y la materia es la absorción, correspondiente a la energía de transición entre varios estados vibracionales y rotacionales. El espectro de IR se divide en tres regiones:



Debido a la gran variedad de posibles vibraciones en la mayoría de las moléculas, es prácticamente imposible hallar dos compuestos que tengan un espectro vibracional - rotacional idéntico. Las vibraciones de un átomo se describen con tres grados de libertad; por tanto, para un sistema de N átomos la solución posee 3N valores de números de onda que satisfacen un conjunto de ecuaciones de movimiento y este número de grados de libertad es igual al número de modos normales de vibración. Para una molécula no-lineal, seis de los grados de libertad corresponden a translaciones y rotaciones de la molécula, por lo que el número total de modos normales de vibración es 3N-6.

Una condición básica para la absorción es que la frecuencia de la radiación absorbida debe corresponder a la frecuencia de un modo normal de vibración. Además, no todas las

vibraciones se pueden detectar en el espectro de IR, únicamente se detectan aquellas vibraciones que van acompañadas de un cambio en el momento dipolar, pues implica una absorción.

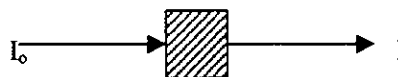
Existen dos tipos generales de vibraciones moleculares:

- Vibraciones de estiramiento: es un movimiento rítmico a lo largo del enlace que produce un incremento o una disminución en la distancia interatómica.
- Vibraciones de flexión: puede consistir de (a) un cambio en el ángulo de enlace entre enlaces con un átomo común, o (b) movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula sin movimiento de los átomos dentro del grupo con respecto uno del otro.

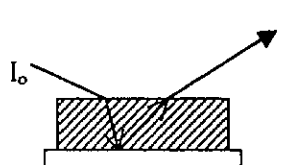
Para polímeros, cada macromolécula contiene grupos terminales y unidades repetitivas constitucionales. La concentración de los grupos terminales es relativamente más pequeña, por lo que sus señales son débiles; la mayor contribución en el espectro de absorción viene de las vibraciones de los átomos de la unidad repetitiva constitucional. Por esta razón, un espectro de infrarrojo es como la huella digital del polímero, pues no hay espectros que se puedan repetir y cada uno es característico del material.

Por otra parte, el espectro de absorción puede ser obtenido por tres métodos:

a) Transmisión



b) Reflexión



c) Reflectancia atenuada total



El más común de estos es el método de transmisión en el cual la fracción de la luz incidente que es absorbida (o transmitida) es la que es medida.

Hoy en día el método más usado es la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF), pues esta técnica permite grabar un espectro entero, computarizarlo y transformarlo en

pocos segundos. Una de las mayores ventajas que presenta es que elimina señales de ruido permitiendo la detección de señales débiles. Además se pueden realizar estudios con muestras a bajas concentraciones y análisis de monocapas y cristales.

Las aplicaciones de IR a la caracterización de polímeros incluyen la determinación de estructura a través de la identificación de grupos funcionales, la determinación de la secuencia de distribución en copolímeros y la determinación de la tacticidad; todas estas determinaciones son cualitativas.

El análisis cuantitativo en IR se basa en la ley de Beer-Lambert, la cual está dada por la siguiente expresión:

$$A = \log_{10}(I_0/I) = acl$$

donde:

A es la absorbancia, I_0 es la intensidad de la radiación incidente, I es la radiación transmitida a través de la muestra, a es el coeficiente de absorción, c es la concentración del soluto, l es la distancia path de la muestra.

Con esta ley es posible realizar análisis cuantitativos como son la determinación del grado de cristalinidad y la determinación de microestructura.

La mayor ventaja de la espectroscopia de IR para el análisis de polímeros es que es no destructiva y se puede usar en estado sólido. Es posible realizar análisis de IRTF para HIPS³⁶ para identificar la composición de PS y PB presentes en la muestra, aunque existe cierta dificultad debido a la sobreposición de las señales correspondientes al PB. Para evitar esta dificultad se considera que cada banda es el resultado de la contribución de las tres microestructuras (1,2 vinilos, 1,4 trans y 1,4 cis) y se propone que el contenido de 1,4 cis puede determinarse al sustraer la contribución de (1,4 trans + 1,2 vinilos) de la concentración total de PB.

Respecto a esto último, se incluye además la cuantificación de enlaces vinilos, y estructuras cis- y trans- en homopolímeros de polibutadieno y de poliisopreno. La técnica consiste en obtener a través de un patrón bien definido los valores de el coeficiente de absorción para cada señal de interés y con estos factores se pueden determinar los porcentajes de las unidades 1,2 vinilos, 1,4 cis- y 1,4 trans- para el polímero analizado. Del mismo modo se puede aplicar este análisis a copolímeros de butadieno y estireno.

Para copolímeros de butadieno y estireno a través de las siguientes ecuaciones se calculan los porcentajes de las unidades vinilos, trans- y cis-^{37, 38}:

$$\%Vinilos = \frac{F_V * A_V}{c * (\%PB)}$$

Eq. 1.5.1

$$\%Trans = \frac{F_T * A_T}{c * (\%PB)}$$

Eq. 1.5.2

$$\%Cis = 100 - (\%Trans + \%Vinilos)$$

Eq. 1.5.3

donde:

F_V es el coeficiente de absorción de la señal de vinilos, F_T es el coeficiente de absorción de la señal de trans, A_V es la absorción de la señal de vinilos, A_T es la absorción de la señal de trans, c es la concentración de la muestra, $\%PB$ es el porcentaje de polibutadieno en el copolímero.

Las señales características del enlace vinilos y de las unidades trans- se dan a 910 cm^{-1} y 962 cm^{-1} respectivamente ^{37,38}. En la Figura 1.5.2 se muestra el espectro de infrarrojo del polibutadieno estándar; en él se aprecian las señales para enlace 1,2 - vinilos y 1,4 - trans a las longitudes de onda mencionadas.

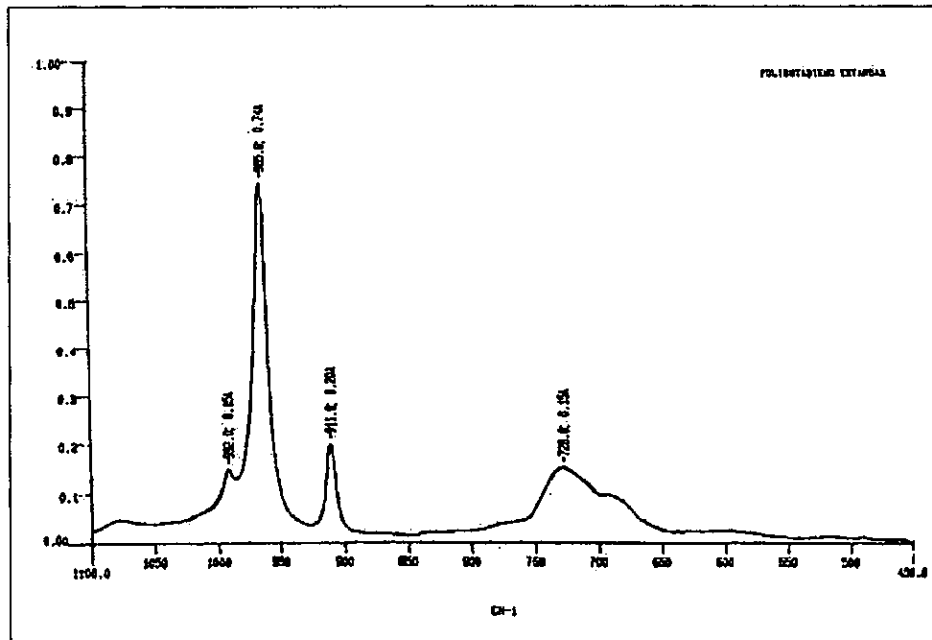


Figura 1.5. 2 Espectro de infrarrojo del polibutadieno de referencia.

1.5.3 Resonancia Magnética Nuclear.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es un importante método para la caracterización de materiales y para el estudio de relaciones estructura - propiedad de polímeros. La importancia de RMN como técnica surge en parte porque las señales pueden asignarse a átomos específicos a lo largo de la cadena del polímero. Las propiedades de las señales de RMN depende del ambiente magnético de los núcleos activos y de los campos locales que éstos experimentan. Dado que el espectro de RMN es determinado por fuerzas locales, este método provee información única e invaluable para los polímeros a una escala atómica.

La observación de las señales de RMN es posible porque el núcleo tiene un momento angular, que está caracterizado por el número cuántico I (spin), el cual viene de la mecánica cuántica. Aquellos núcleos que tienen $I \neq 0$ tienen momentos magnéticos y $2I + 1$ estados de spin. Estos estados se conocen como niveles de Zeeman y se dan normalmente como distribuciones de Boltzman. Las degeneraciones en los estados spin son aumentadas en el campo magnético y las transiciones entre los $2I$ niveles pueden ser observadas, como se muestra en la Figura 1.5.3 para $I = 1/2$ e $I = 1$.

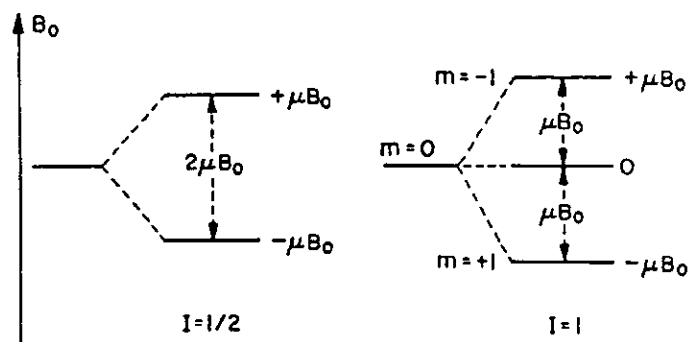


Figura 1.5. 3 Niveles de energía magnética para núcleos de spin $1/2$ y 1 .

La frecuencia de las señales depende del momento magnético y de la intensidad del campo magnético. La magnitud de los momentos magnéticos nucleares es definida como la relación de el momento magnético y el momento angular o radio giromagnético, γ , el cual se define como:

$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{Ih}$$

donde μ es el momento nuclear y h es la constante de Planck. La frecuencia de observación ω_0 depende de la intensidad del campo magnético B_0 mediante la relación

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

En la actualidad existen espectrómetros de RMN con intensidades de campos tan altas como 14.1 T (600 MHz para ^1H), pero las intensidades más altas no son requeridas para la mayoría de las aplicaciones. La sensibilidad del RMN depende del radio giromagnético y de la abundancia natural del núcleo activo. El protón y el flúor son los que tienen la mayor sensibilidad, pero a pesar de su baja abundancia, núcleos como el carbono, silicio y fósforo son ampliamente estudiados.

Los parámetros espectrales de la RMN proveen información detallada para la caracterización de polímeros. Son de importancia primaria la frecuencia (o cambio químico), intensidad, ancho de la línea, constante de acoplamiento (J) y rapidez de relajación. En la Figura 1.5.4 se especifican más claramente estos parámetros.

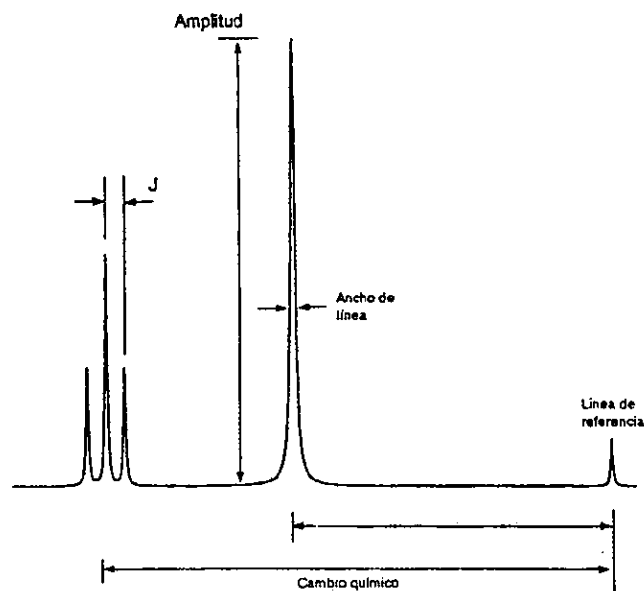


Figura 1.5. 4 Parámetros de la RMN usados en caracterización de polímeros.

Se obtienen espectros de alta resolución porque las frecuencias para los átomos de la columna vertebral de la cadena y de los grupos "colgantes" son extremadamente sensibles a el ambiente magnético local. Algunos polímeros con una microestructura compleja puede dar espectros de

RMN bastante complejos que pueden ser analizados cuantitativamente porque las intensidades de las líneas dependen del número de núcleos. La anchura de las líneas y los tiempos de relajación son determinados por fluctuaciones atómicas locales en los átomos de la cadena polimérica. La anchura de las líneas puede determinarse directamente del espectro, mientras que los tiempos de relajación son medidos por monitoreo del regreso del sistema de los spin al equilibrio siguiendo alguna perturbación. Los tiempos de relajación de los polímeros son del orden de milisegundos a segundos pero dependen de los movimientos moleculares que ocurren.

En ausencia de otras interacciones, para una frecuencia aplicada y spin nuclear dados, la RMN debería observarse únicamente a un valor de intensidad de campo y esto debería resultar en un solo pico de absorción. Dado que el campo experimentado por el núcleo es modificado debido al escudo magnético creado por los electrones alrededor del núcleo. Entonces, el campo efectivo experimentado por el núcleo está expresado por:

$$B_{ef} = B_0(1 - \sigma)$$

donde σ es la constante de apantallamiento. La magnitud de σ depende del ambiente químico que está dado por la densidad de electrones alrededor del núcleo. Como consecuencia, el efecto es referido como un cambio químico. Por lo general, los cambios químicos se refieren a sustancias estándares, siendo la más aceptada el tetrametilsilano (TMS). El procedimiento usado para la comparación trae consigo la definición de un parámetro adimensional llamado cambio químico (δ), tal que $\delta = (\sigma_{TMS} - \sigma) \cdot 10^6$ expresado en ppm, y el cual es independiente de las condiciones de operación. En la práctica, las mediciones realizadas son las frecuencias a las cuales los picos individuales ocurren y el cambio químico se expresa como:

$$\delta = \frac{\nu_{muestra} - \nu_{TMS}}{\nu_0}$$

donde ν_0 es la frecuencia de operación de el espectrómetro.

La RMN en solución para ^1H y ^{13}C es una de las herramientas más usadas para la caracterización de materiales. La importancia de este método es debido a la extrema sensibilidad de las señales de RMN con pequeños cambios en la estructura química de los polímeros, tal como aquellos que surgen de la estereoquímica, defectos y otros tipos de microestructura de polímeros.

Para el presente trabajo es de interés el análisis de la microestructura de copolímeros de estireno y butadieno. Existen algunas investigaciones sobre este tema que han desarrollado la

metodología para calcular los porcentajes de enlaces 1,2 vinilos, 1,4 trans, 1,4 cis y PS en bloque a través de RMN de ^1H . En poliestireno puro la intensidad de la resonancia se debe a los protones orto (H_o) produciendo un cambio químico a altos campos; pero en copolímeros de estireno aleatorios este cambio químico no se observa y todos los protones del anillo aromático son equivalentes. Esta observación sirve como base para la determinación de la cantidad de PS en bloque en copolímeros de butadieno y estireno. Los porcentajes de PS en bloque y aleatorio y la microestructura del bloque de PB se calculan por medio de las áreas bajo los picos, las cuales están relacionadas con el número de protones que contribuyen a esa señal. Se emplean el siguiente conjunto de ecuaciones³⁹:

$$5M_1 + 3M_2 = A_A \quad \text{Eq. 1.5.4}$$

$$2M_2 = A_B \quad \text{Eq. 1.5.5}$$

$$2M_3 = A_T \quad \text{Eq. 1.5.6}$$

$$2M_4 + M_3 = A_N \quad \text{Eq. 1.5.7}$$

$$4M_4 + M_2 + 4M_1 = A_M \quad \text{Eq. 1.5.8}$$

donde M_1 es el número relativo de moles de PS aleatorio, M_2 es el número relativo de moles de PS en bloque, M_3 es el número relativo de moles de 1,2-butadieno y M_4 es el número relativo de moles de 1,4 butadieno. A_A , A_B , A_T , y A_N y A_M son las áreas relativas bajo los picos A, B, T, N y M respectivamente que se aprecian en la Figura 1.5.5.

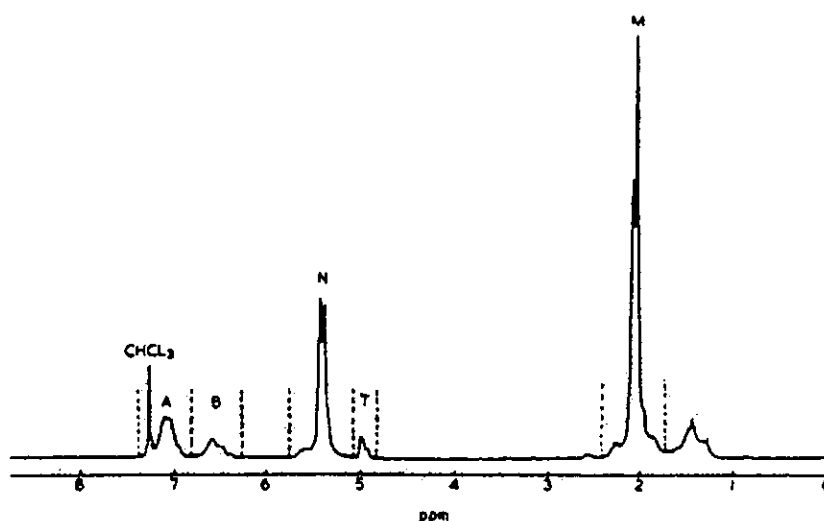


Figura 1.5. 5 Espectro de RMN ^1H para SBR. Áreas relativas.

Existen dos posibilidades de cálculo, una empleando las ecuaciones 1.5.4 a 1.5.7 (correspondientes a la región olefínica) y la otra utilizando las ecuaciones 1.5.4, 1.5.5, 1.5.6 y 1.5.8 (correspondientes a la región alifática). Los porcentajes de 1,4 cis y 1,4 trans se obtienen independientemente al expandir la región olefínica y empleando las siguientes ecuaciones:

$$\frac{c}{t} = \frac{C}{T - M_3} \quad \text{Eq. 1.5.9}$$

$$c + t = M_4 \quad \text{Eq. 1.5.10}$$

$$\frac{c}{t} = \frac{C - 2M_1}{T - (2M_1 + M_2)} \quad \text{Eq. 1.5.11}$$

Las ecuaciones anteriores no pueden emplearse para SBR's modificados con TMDA para obtener altos porcentajes de vinilos pues las señales de la región olefínica se superponen y no pueden determinarse las áreas C y T³⁷.

En el caso particular de aplicación a HIPS se pueden determinar los contenidos de 1,4 cis, 1,4 trans y 1,2 vinilos y la cantidad de PS, pero no es posible determinar el contenido de enlaces de injerto o compatibilización entre el PB y el PS ³⁶.

1.5.4 Calorimetría de Barrido Diferencial.

La calorimetría de barrido diferencial (DSC) es una técnica de análisis térmico frecuentemente usada en el estudio de los polímeros para determinar el comportamiento de éste como función de la temperatura. Además del DSC existen otras técnicas para realizar análisis térmico, entre las que se encuentran el análisis térmico diferencial (DTA), la termogravimetría, el análisis termomecánico (TMA) y el análisis mecánico dinámico (DMA). En el DSC la muestra y un material de referencia son mantenidos a la misma temperatura ($\Delta T = T_m - T_r = 0$) por medio de un programa computarizado de control de temperatura. Cualquier diferencia de energía (entalpía) entre la muestra y la referencia se registra en el programa, obteniendo así un termograma dH/dt versus temperatura como el que se muestra en la Figura 1.5.6.

Los eventos térmicos que suceden en la muestra aparecen como desviaciones en la línea base del DSC, ya sea en dirección endotérmica o exotérmica, dependiendo de si se ha administrado más o menos energía a la muestra en relación al material de referencia. En el DSC, las respuestas endotérmicas son usualmente representadas como positivas, es decir, por arriba de la línea base. Por desgracia, esta convención no se cumple siempre y existen equipos que funcionan de la manera opuesta. Es importante aclarar que la línea base no siempre es fácil de

establecer y de esto dependerá que los resultados sean lo más cercanos a la realidad. Las muestras se analizan colocándolas en paneles de aluminio (para temperaturas menores a 500°C), pudiendo ser analizadas de tres maneras: a panel abierto; a panel semihermético y a panel hermético.

Debido a que los polímeros presentan historia térmica es necesario que cuando se analicen se aplique el mismo tratamiento para que los resultados sean comparativos. Por ejemplo, la Tg obtenida por DSC depende de la rapidez de calentamiento pues la transición vítrea es un fenómeno de relajación.

Cuando se presentan cambios abruptos en la pendiente o posición de la línea base seguramente existe una transición de segundo orden. A este tipo de transiciones pertenece la temperatura de transición vítrea (Tg), la cual recibe este nombre debido a que a esta temperatura hay un cambio en el movimiento de las moléculas que provoca que el material pase de un estado elastomérico a otro vítreo. La transición vítrea es una transición cinética pues por debajo de esta temperatura el movimiento de las moléculas disminuye de tal manera que los grados de libertad de los movimientos traslacionales, rotacionales y de rotación de los enlaces de las cadena son cero, además de que los cambios de entropía son prácticamente nulos. Desde el punto de vista de la termodinámica la transición vítrea es una transición de segundo orden pues no existen transiciones abruptas de propiedades termodinámicas fundamentales como la entalpía o el volumen específico sino que las variaciones se dan en sus derivadas, como es la capacidad calorífica. No es una transición de fase ya que el polímero permanece como un material amorfo en estado sólido. Por el contrario, la temperatura de fusión cristalina, Tm, es una transición de fase pues a esta temperatura el polímero pasa de ser un material amorfo a uno cristalino. Muchos de los polímeros que conocemos presentan ambas transiciones, por lo que se conocen como materiales semicristalinos. Esto ocurre porque la mayoría de los polímeros presentan tanto dominios cristalinos como amorfos. Pueden existir polímeros que sean totalmente amorfos pero no hay polímeros totalmente cristalinos, entre otras razones porque en una muestra de polímero las cadenas son de diferentes tamaño por lo que no puede existir un ordenamiento total en el polímero.

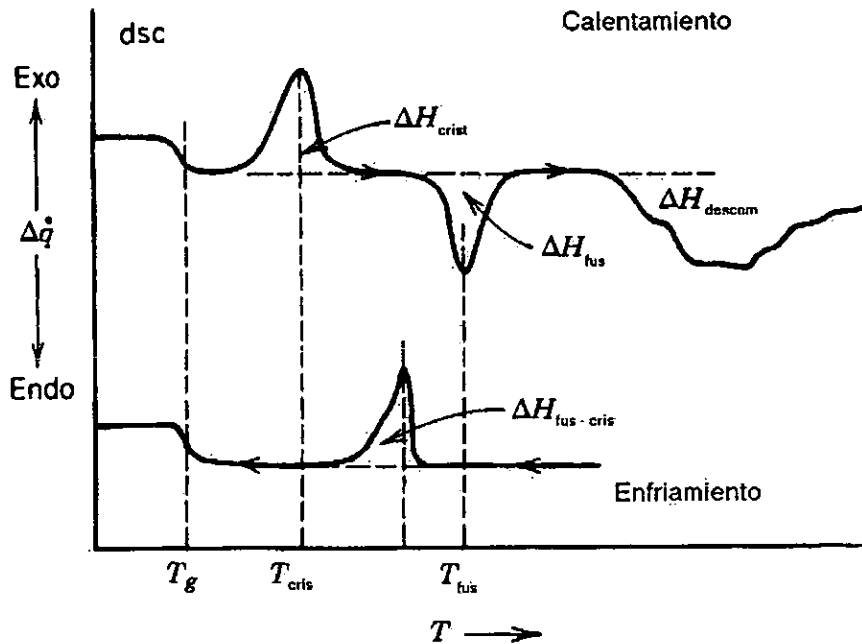


Figura 1.5. 6 Termograma característico obtenido por DSC.

Una de las principales razones por las que es importante conocer las temperaturas de transición características de cada polímero es debido a la dependencia de las propiedades mecánicas del material respecto a éstas. Por ejemplo, si la temperatura ambiente es mayor que la T_g de un polímero amorfo y la T_m es baja (cerca de la temperatura ambiente) entonces es probable que el comportamiento del material sea como un elastómero; por el contrario, si la temperatura ambiente es menor que la T_g del polímero el comportamiento seguramente será el de un plástico o una fibra, dependiendo de la combinación de el resto de las propiedades del polímero como son la cristalinidad y la microestructura.

Finalmente, desde el punto de vista de la reología, la T_g representa la temperatura en la que ocurre un cambio de comportamiento reológico. antes de la T_g el polímero se comporta como un material vítreo, después de la T_g el material comienza a comportarse como un material viscoelástico, es decir, como un elastómero. En la Figura 1.5.7 se puede observar una gráfica de $\log E$ (modulo de Young) versus temperatura; en ella se aprecian tres zonas del comportamiento reológico de los polímeros: zona vítrea, zona viscoelástica y zona viscosa.

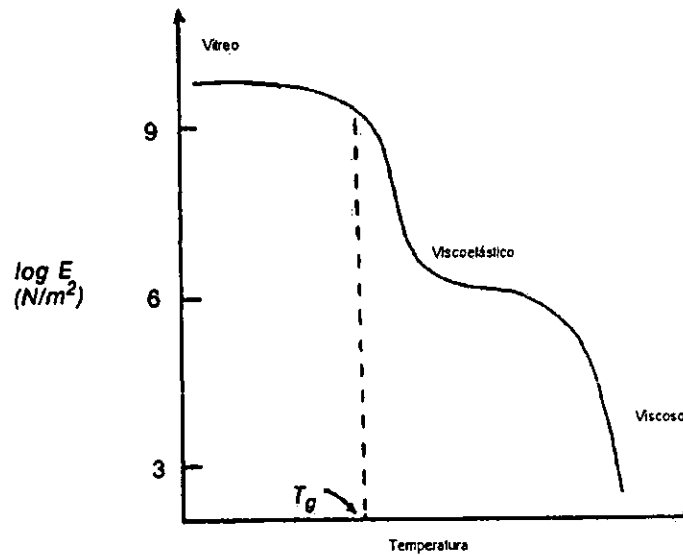


Figura 1.5. 7 Efecto de la temperatura en el módulo elástico.

1.5.5 Impacto Izod Ranurado.⁴⁰

La resistencia al impacto es una medida de la capacidad que tienen los materiales o estructuras para soportar la aplicación de una carga repentina. Esta resistencia es una función algo compleja de la geometría, tipo de carga, rapidez de aplicación de la carga, ambiente y propiedades del material. Se han creado una gran variedad de pruebas para determinar la resistencia al impacto pero los más empleados son aquellos que están lo suficientemente estandarizados para tener una designación ASTM. Una de las técnicas más utilizadas es la que emplea máquinas de tipo péndulo y especímenes ranurados, destacando la prueba de impacto Izod y la prueba Charpy.

La prueba de impacto Izod ranurado tiene como cometido la determinación de la resistencia de los plásticos al impacto. Para ello se emplean equipos estandarizados de tipo péndulo y muestras de plástico que cumplan con medidas específicas y a las que se les haya fabricado una ranura. Esta sirve para concentrar los esfuerzos, minimizar la deformación plástica, asegurar la fractura del espécimen y reducir la dispersión en la energía de fractura. Sin embargo, la respuesta a las características de la ranura depende del tipo de material, pues existen diferencias significativas en las propiedades elásticas y viscoelásticas entre los distintos plásticos. La norma que estandariza esta prueba es la ASTM D 256-97. En ella están contenidos

cuatro métodos que emplean el mismo equipo de prueba y especímenes con las mismas dimensiones. El método A es el más empleado y consiste en colocar el espécimen verticalmente quedando libre la mitad de la barra que está por arriba de la ranura, se sujeta por una prensa y es impactado con un solo golpe del péndulo. Una masa de peso conocido se coloca en el extremo del brazo, éste se posiciona en un punto de referencia que forma un ángulo entre el brazo y el eje imaginario formado por la vertical de la barra de tal forma que desde ahí es soltado para impactar la barra. En la Figura 1.5.8 se muestra un equipo tipo péndulo para pruebas de impacto Izod. La masa, la distancia del brazo y el ángulo formado determinan la cantidad de energía potencial disponible. La energía total debe ser de tal magnitud que permita una fractura total de la barra. Después del impacto, la barra continúa su giro hasta que toda la energía cinética es consumida. Por tanto, la energía absorbida por la barra E_b se calcula como:

$$E_b = E_I - E_R - E_F - E_W$$

donde E_I es la energía inicial disponible, E_R la energía asociada a la posición máxima alcanzada por el brazo, E_F la energía disipada por fricción y E_W la energía para remover la sección fracturada. El último término es usualmente pequeño mientras que E_F puede ser determinado al realizar pruebas sin colocar una barra pues ahora $E_F = E_I - E_R$.

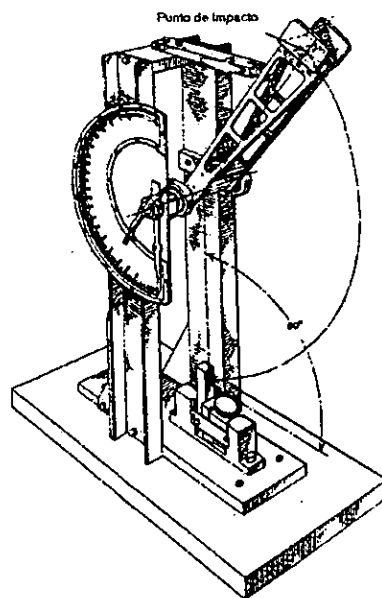


Figura 1.5. 8 Máquina de tipo péndulo para pruebas de impacto Izod

La energía total de ruptura que se mide por la prueba de impacto Izod comprende lo siguiente: energía para iniciar la fractura; energía para propagar la fractura a través del espécimen; energía para la deformación plástica; energía para separar el fragmento de la pieza de prueba y la energía perdida por efecto de la fricción y la vibración. La energía para iniciar y propagar la fractura depende de manera importante de la geometría de la ranura. La energía para separar el fragmento es importante en materiales de baja resistencia al impacto y alta densidad. La ruptura de la barra puede ser de cuatro categorías:

- C Ruptura completa: Una ruptura en donde el espécimen se separa completamente en dos partes.
- H Ruptura de bisagra: Una ruptura incompleta en donde una de las partes de la barra no puede mantenerse horizontalmente cuando la otra parte está en posición vertical.
- P Ruptura parcial.
- NB Sin ruptura.

Otro de los aspectos que deben cuidarse más en la prueba es el modo en que se sujeta la barra pues si se aprieta demasiado es probable que existan pequeñas deformaciones en la barra que afectaran los resultados, mientras que si no se sujeta bien entonces puede pasar que la barra no sufra fractura. La barra se sujeta con una prensa que tiene un brazo móvil y otro fijo y se coloca de tal manera que la ranura queda del lado donde se sufrirá el impacto. En la Figura 1.5.9 se muestra la posición que debe tener la barra en la prensa. La posición de la ranura debe cumplir con las especificaciones de la norma, colocándose en el borde de los brazos de la prensa y manteniendo las distancias que se muestran en la ilustración.

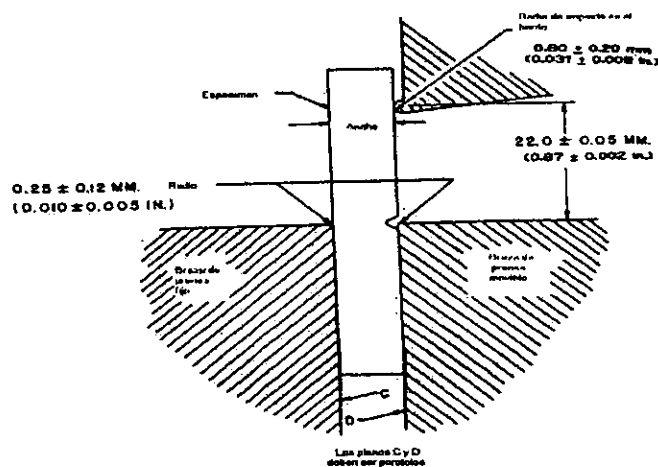


Figura 1.5. 9 Posición de la barra para la prueba

Las barras a probar deberán cumplir con las dimensiones y la geometría especificadas en la Figura 1.5.10. Tal vez lo más importante de estas especificaciones sea las dimensiones de la ranura. El corte de la ranura requiere un cuidado especial, particularmente con materiales muy sensibles a la forma de la ranura. Pequeñas variaciones en la ranura puede provocar desviaciones en los valores de impacto. Los especímenes pueden ser ranurados separadamente o en grupo, dependiendo del tipo de herramienta que se emplee. La mayoría de las veces se utilizan sierras dentadas que están calibradas para fabricar las ranuras con la profundidad y ángulo especificados en la norma. Es importante elegir una velocidad de corte entre 53 a 150 m/min para evitar posibles deformaciones térmicas en las muestras que puedan afectar la prueba.

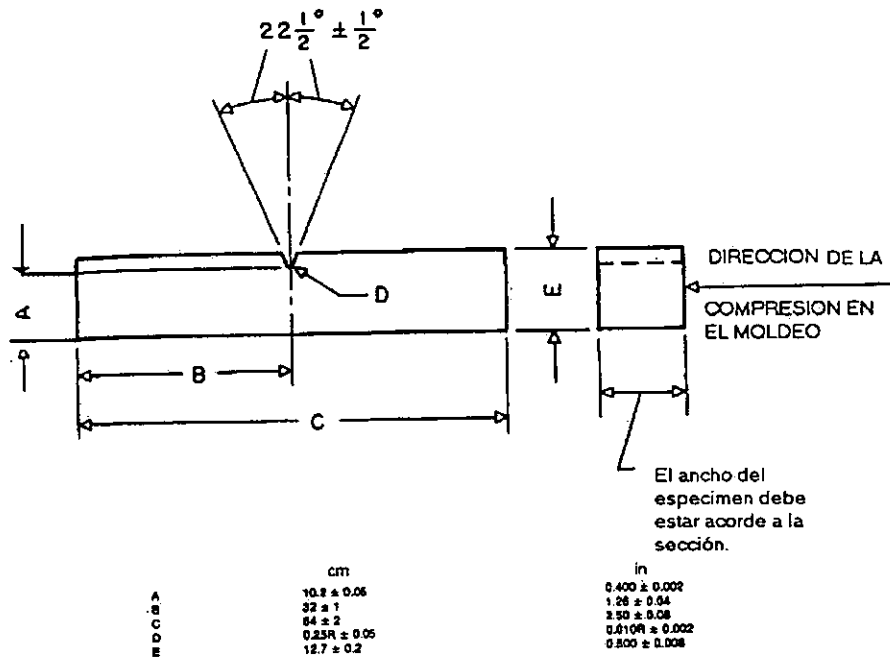


Figura 1.5. 10 Dimensiones y geometría de los especímenes de la prueba de impacto Izod

El golpeador del péndulo deberá ser de acero y deberá tener una superficie cilíndrica con un radio de curvatura de 0.8 ± 0.2 mm con su eje horizontal y perpendicular al plano de giro de el péndulo. La línea de contacto de el golpeador se localizará en el centro de percusión de el péndulo. La distancia desde el eje de soporte a el centro de percusión puede ser determinado experimentalmente empleando el periodo de oscilaciones de pequeña amplitud a través de la siguiente expresión:

$$L = (g/4\pi^2)p^2$$

donde:

L = distancia del eje de soporte a el centro de percusión, m.

g = aceleración de la gravedad local, m/s².

p = periodo, s, de un giro completo determinado por el promedio de 20 giros consecutivos y sin interrupción.

La posición de inicio del péndulo y el mecanismo de liberación deberán ser tales que la altura vertical de caída del golpeador sea de 610 ± 2 mm. Esta producirá una velocidad del golpeador al momento del impacto de aproximadamente 3.5 m/s. La velocidad se puede determinar experimentalmente a través de la siguiente expresión:

$$V = (2gh)^{0.5}$$

donde

V = la velocidad de el golpeador en el momento del impacto, m/s.

g = la aceleración local de la gravedad, m/s².

h = altura vertical de caída de el golpeador, m.

El mecanismo deberá ser construido y operado de tal forma que la liberación del péndulo no produzca alguna aceleración o vibración al brazo.

Las condiciones a las que debe realizarse la prueba consiste en una temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y una humedad relativa de $50 \pm 5\%$. El procedimiento consiste básicamente en realizar al menos cinco determinaciones de impacto, aunque es preferible que se hagan 10, por cada muestra a ser probada y bajo las condiciones mencionadas. Cada grupo deberá consistir de especímenes con el mismo ancho nominal (± 13 mm). El primer paso consiste en ajustar el equipo para incluir las pérdidas por fricción antes de cada determinación. Después debe medirse el ancho en la región de la ranura utilizando un micrómetro o algún otro aparato. El siguiente paso es posicionar el espécimen en el aparato, cuidando que se cumplan las especificaciones mostradas en la Figura 1.5.9; después se debe liberar el péndulo y registrar el valor de energía remanente junto con la descripción de la apariencia de el espécimen roto. Después de abstraer el valor debido a las pérdidas por fricción se calcula el valor de energía correspondiente a la fractura del espécimen y después se divide entre el ancho del espécimen en el área de la ranura

para obtener la resistencia al impacto bajo la ranura en J/m. y finalmente se calcula el promedio de resistencia al impacto de el grupo de especímenes.

1.5.6 Tensión⁴¹.

Las pruebas mecánicas de polímeros son llevadas a cabo para obtener valores numéricos para las propiedades mecánicas con el objetivo de identificar o clasificar a los materiales. Los polímeros son materiales viscoelásticos y sus propiedades dependerán de la temperatura, humedad, velocidad de prueba e historia de las muestras. Además, existe variabilidad en los resultados de las pruebas debido a las diferencias originadas por el tipo de material, la preparación de la muestra, procedimiento de prueba y eficacia del aparato de prueba.

Dentro de las pruebas mecánicas más utilizadas se encuentran las pruebas de tensión, pues los cambios en las propiedades de tensión de un material son indicadores de la degradación del material, de su envejecimiento, de su resistencia química y de su calidad.

Existe una norma ASTM para regular los métodos de pruebas de tensión para plásticos. Esta norma es la ASTM D 638-98 y tiene como finalidad describir el método de determinación de las propiedades de tensión de plásticos reforzados y no reforzados bajo condiciones específicas de pretratamiento, temperatura, humedad y velocidad de prueba. La prueba usualmente consiste en asegurar un espécimen del material entre dos abrazaderas; una de las abrazaderas es fija y la otra está acoplada a un tornillo móvil que ejerce una carga sobre el material. La muestra usada tiene la forma de una pesa o probeta por lo que la ruptura ocurre en el área central de la misma. La rapidez del tornillo depende de la naturaleza del polímero. Por ejemplo, los elastómeros son probados a 500 mm/min, mientras que materiales rígidos como las fibras pueden emplear velocidades tan bajas como 1 mm/min. El objetivo es usar una velocidad que permita que la mayoría de los polímeros sean probados en la misma escala de tiempo pues la velocidad de prueba tiene una influencia dramática en el comportamiento mecánico de los polímeros.

El equipo mide la fuerza necesaria para alargar y romper el espécimen y también determina la elongación de la probeta producida por esta fuerza. En la Figura 1.5.11 se muestra un equipo Instron para análisis de tensión, compresión y flexión; se pueden observar como las abrazaderas están dispuestas para una prueba de tensión. En este tipo de equipos el registro de los resultados es automático pues cuentan con algún tipo de computadora o impresora acoplada. Los valores de fuerza son convertidos a esfuerzo al dividirla entre el área transversal

de la muestra, mientras que la elongación está dada por la extensión la distancia de las marcas de referencia dividida por la distancia original entre marcas. La elongación está dada como un porcentaje y la deformación se da como una fracción, por tanto, los resultados en teoría son independientes del tamaño de la muestra, pero en la practica se necesitan de tamaños de muestra estandarizados para tener resultados reproducibles.

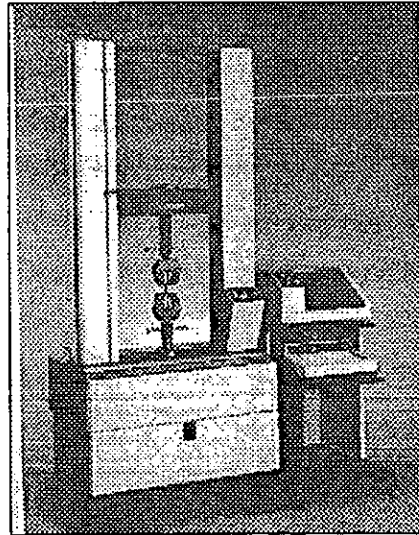


Figura 1.5. 11 Equipo Instron de análisis de tensión

Las siguientes fórmulas dejan más claro lo dicho anteriormente:

$$\text{Esfuerzo de Tensión (Mpa)} = F / A$$

donde

F = fuerza (Newtons) requerida para estirar la pieza de prueba

A = área de la sección transversal de la probeta (mm²)

$$\begin{aligned} \text{Deformación por tensión} &= \text{Cambio en distancia} / \text{longitud original} \\ &= (l_1 - l_0) / l_0 \end{aligned}$$

donde

l₁ = distancia entre marcas de referencia (mm)

l₀ = distancia original de las marcas de referencia (mm)

$$\% \text{ Deformación o elongación} = (l_1 - l_0) / l_0 * 100\%$$

El módulo se define como esfuerzo entre deformación:

$$\text{Módulo} = \text{Esfuerzo} / \text{Deformación}$$

El módulo elástico (módulo de elasticidad, módulo de Young o módulo de tensión) es la relación del esfuerzo aplicado con la deformación que produce en la región donde la deformación es proporcional al esfuerzo, es decir, la porción lineal de la curva esfuerzo-deformación que se muestra en la Figura 1.5.12. El módulo es una medida de la dureza y los plásticos deben ser diseñados de tal forma su comportamiento caiga dentro de la región lineal. Además, como se explicó anteriormente, el módulo depende de la temperatura, lo cual se puede apreciar en la Figura 1.5.7.

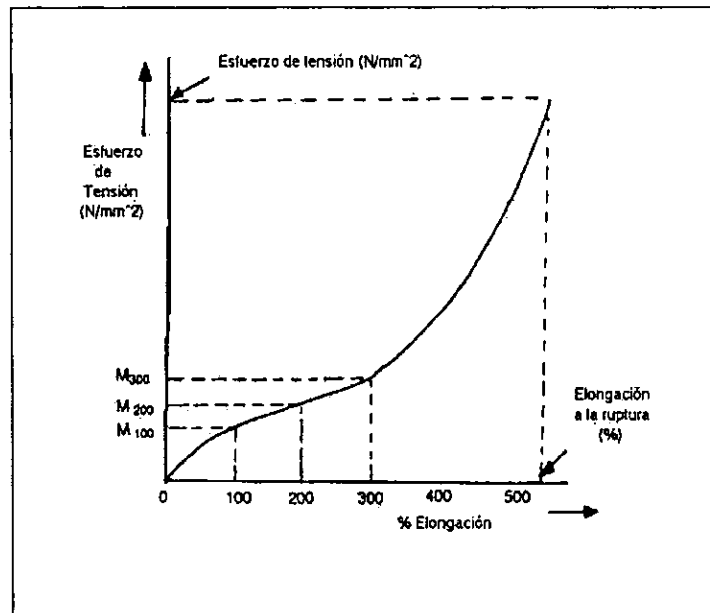


Figura 1.5. 12 Curva Esfuerzo - Deformación típica para una prueba de tensión

Las probetas deben cumplir con ciertas dimensiones y características para poder ser probadas en un equipo de tensión. En la Figura 1.5.13 se muestra las dimensiones de los especímenes para los tipos I, II, III y IV para plásticos moldeados rígidos y semirígidos. El espécimen tipo I es el preferido, debiendo tener una anchura de 7 mm o menos. El resto de las dimensiones son las siguientes:

Capítulo II

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En esta sección se presenta el desarrollo experimental empleado para la realización de este trabajo, mismo que se ha dividido como sigue:

- ✓ Diseño y montaje del sistema de reacción.
- ✓ Síntesis de poliestireno de alto impacto.
- ✓ Caracterización de copolímeros de estireno - butadieno.
- ✓ Caracterización de HIPS.

2.1 DISEÑO Y MONTAJE DEL SISTEMA DE REACCIÓN.

El diseño del sistema de reacción se realizó estudiando el tipo de proceso de polimerización que se quería implementar, en este caso uno en masa - suspensión; así se identificaron ciertas variables que era necesario controlar para tener la capacidad de producir poliestireno de alto impacto con características bien definidas.

Por ello, el desarrollo del montaje del sistema de reacción se estructuró de la siguiente manera:

- ✓ Investigación bibliográfica acerca del proceso en masa - suspensión.
- ✓ Diseño del sistema de agitación.
- ✓ Diseño del sistema de reacción en general.
- ✓ Montaje del sistema de reacción.

2.1.1 Investigación Bibliográfica.

Desde el inicio del proyecto se realizó una búsqueda bibliográfica del tema para conocer las características que el sistema de reacción debía satisfacer para funcionar como un proceso de masa - suspensión. Se encontró que los factores más importantes que deben controlarse son la temperatura, la agitación y la presión. De éstos, el más crítico es la agitación, pues de ella dependen en gran medida muchas de las propiedades finales del HIPS. El control de la temperatura es muy necesario pues una de las características principales de la polimerización por radicales libres es su cualidad de ser exotérmica por lo que se está expuesto a tener incrementos considerables o incluso disparos de la temperatura. La presión se debe controlar por motivos de seguridad, pues no se ha reportado alguna dependencia de las propiedades del HIPS por efecto de esta variable.

En la mayoría de los casos el proceso de polimerización en masa - suspensión se realiza comúnmente por lotes en dos etapas, cada una de las cuales se realiza en un reactor distinto ¹⁷. Sin embargo, en este proyecto se utilizó un sólo reactor, llevándose a cabo en forma secuencial las etapas en masa y en suspensión. Finalmente, se investigó acerca de la configuración del sistema de agitación ^{9, 10, 42}, pues de esto dependen en gran parte tanto el tamaño de partícula del hule (determinado en la etapa en masa) como el tamaño y forma de las perlas de plástico formadas en la etapa de suspensión.

2.1.2 Configuración del Sistema de Agitación.

El sistema de agitación se definió de manera tal que cubriera los requisitos de mezclado en los dos procesos: masa y suspensión. Los impulsores usados fueron de dos clases distintas, uno de tipo de ancla y el otro de tipo hélice, su montaje se hizo considerando las siguientes relaciones entre el diámetro del reactor (T) y la altura del líquido (Z) ⁴², como se ve en la Figura 2.1:

Agitadores #	Espacio de los agitadores		Radio máximo Z/T
	Fondo	Superior	
1	$Z/4$	---	1.2
2	$T/4$	$(2/3)Z$	1.8

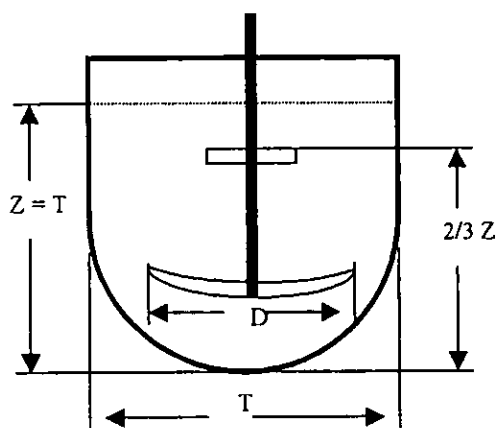


Fig. 2.1 Dimensiones del sistema de agitación.

La altura del líquido se determinó considerando el volumen del recipiente, pues para efectos de seguridad solamente se emplea para diseño el 80% de la capacidad del volumen total del reactor. El diámetro del reactor se mide directamente y entonces se pueden calcular las relaciones descritas en la figura anterior y con ello se determina las dimensiones que deben

cumplir los agitadores y se montaron en la flecha dentro del reactor. La flecha utilizada es de partes móviles, es decir, sus partes se unen por enganches para reducir la rigidez de la flecha y evitar así una posible ruptura.

2.1.3 Diseño del Sistema de Reacción.

Como se mencionó anteriormente, se consideraron varios factores para el diseño del sistema de reacción, destacando entre ellos la configuración del sistema de agitación (que fue detallada en el punto anterior), la temperatura y la presión. En el caso de la temperatura fue necesario buscar un baño térmico que permitiera controlar los incrementos de la temperatura, además de que pudiera calentar al reactor por arriba de los 100° C, pues algunas etapas de la reacción requieren una temperatura de hasta 135° C. Se empleó aceite de silicón como fluido de calentamiento, ya que puede soportar temperaturas de hasta 300° C; se utilizaron mangueras especiales de neopreno que son capaces de soportar estas temperaturas para alimentar el fluido a la chaqueta del reactor. Dado que las pérdidas de calor eran grandes a través de la pared del reactor, se utilizó fibra de vidrio y neopreno para aislarlo. Se instaló un termopozo dentro del reactor para colocar en él un termómetro que permita leer el valor de temperatura de la mezcla reaccionante. Para controlar la presión se diseñó un sistema de venteo y de purga; además de que el reactor cuenta con sellos de seguridad, para evitar incrementos de la presión. Además, cada uno de los tanques de alimentación se equiparon con un venteo y un manómetro para conocer la presión que hay en ellos. Esto se debe a que dado que se maneja un monómero (estireno), la presión de vapor de éste es grande por lo que los tanques pueden presurizarse. Otro punto que justifica esto es por procedimiento, pues para poder alimentar los reactivos de los tanques al reactor es necesario conocer las presiones en cada uno de ellos.

2.1.4 Montaje del Sistema de Reacción.

El sistema de reacción fue configurado con un orden de prioridades, es decir, se atendieron en primera instancia los puntos más relevantes para montar el equipo de reacción y posteriormente se atacaron los aspectos complementarios.

En relación con la síntesis de HIPS se trabajó en lo siguiente:

- ❖ Estudio del funcionamiento del reactor y conocimiento de sus partes.
- ❖ Montaje del reactor, modificando las partes necesarias conforme las necesidades.

- ❖ Construcción de las líneas de alimentación de nitrógeno, de la solución de elastómero y de agentes de suspensión, así como también de las líneas de desfogue.
- ❖ Configuración del sistema de reacción.
- ❖ Construcción de los tanques de alimentación de la solución de elastómero y de los agentes de suspensión.
- ❖ Aislamiento del sistema eléctrico del motor para evitar chispas .
- ❖ Calibración del tacómetro para medir las RPM del sistema.
- ❖ Instalación del equipo de medición de temperatura a través de termopares y de presión a través de transductores de presión
- ❖ Instalación del baño térmico, para controlar la temperatura del reactor utilizando aceite de silicón.
- ❖ Montaje de una chaqueta de fibra de vidrio para aislar el sistema y evitar pérdidas de calor.

Algunas especificaciones de cada una de las partes del sistema de reacción son las siguientes:

- ✓ Reactor marca CEMCO de acero inoxidable, de un galón.
- ✓ Flecha sellada a presión con sellos mecánicos rotatorios y manejada por un motor eléctrico de 1 HP y corriente directa (DC) con control de velocidad, ambos a prueba de explosión. El rango de velocidad es de 35 a 1750 rpm
- ✓ Chaqueta para vapor de acero al carbón, plateado de Ni, con 4 mirillas.
- ✓ Soporte hidráulico vertical.
- ✓ Baño térmico marca Haake modelo F6-B5.
- ✓ Tacómetro Ditak 6 con medidor magnético Red Lion modelo MP-37CA.
- ✓ Tanque de acero inoxidable de 3 L.
- ✓ Tanque de acero inoxidable de 1 L.

2.2 SÍNTESIS DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO.

Para la síntesis de HIPS se utilizaron dos tipos de hule, que se indican en la Tabla 2.2.1, uno funciona como agente modificador y el otro actúa como agente compatibilizante. Como agente modificante se empleó un hule polibutadieno transparente y con una microestructura predominantemente de medio cis.

Como agentes compatibilizantes se emplearon diversos copolímeros en bloque de butadieno y estireno (SBR) sintetizados mediante polimerización aniónica en solución. Cada uno de estos copolímeros tuvieron diferentes pesos moleculares, microestructura y porcentaje de poliestireno en bloque. Usando el sistema de reacción descrito anteriormente, se sintetizaron seis HIPS, uno con polibutadieno y los otros cinco con SBR's y polibutadieno. En la Tabla 2.2.1 se mencionan la identificación de los HIPS elaborados y de los SBR's que se usaron en su síntesis.

2.2.1 Identificación de los HIPS sintetizados.

IDENTIFICACIÓN	AGENTE MODIFICADOR	AGENTE COMPATIBILIZANTE
MARC-HIPS-UNAM-00	Solprene 200	-----
MARC-HIPS-UNAM-01	Solprene 200	SBR-01
MARC-HIPS-UNAM-03	Solprene 200	SBR-03
MARC-HIPS-UNAM-06	Solprene 200	SBR-06
MARC-HIPS-UNAM-08	Solprene 200	SBR-08
MARC-HIPS-UNAM-12	Solprene 200	SBR-12

En el proceso de polimerización se distinguieron claramente las siguientes etapas:

1. Polimerización en masa.
2. Polimerización en suspensión.
3. Etapa de agotamiento.

Un punto importante del proceso en masa - suspensión son los tiempos de reacción que se deben dar a cada una de las etapas para lograr las características deseadas del material. El perfil de temperaturas versus los tiempos de reacción se muestran en la Gráfica 2.2.1. En la literatura se describen diferentes procesos en masa suspensión y el tiempo de cada etapa ^{1, 43}; en este trabajo se operó bajo las condiciones que se muestran en la Tabla 2.2.2.

Se debe considerar que además de los tiempos de reacción existen tiempos muertos entre cada una de las etapas de la reacción, esto es, hay que tomar en cuenta el tiempo que tarda el reactor en alcanzar la temperatura requerida, así como el tiempo de dosificación y mezclado.

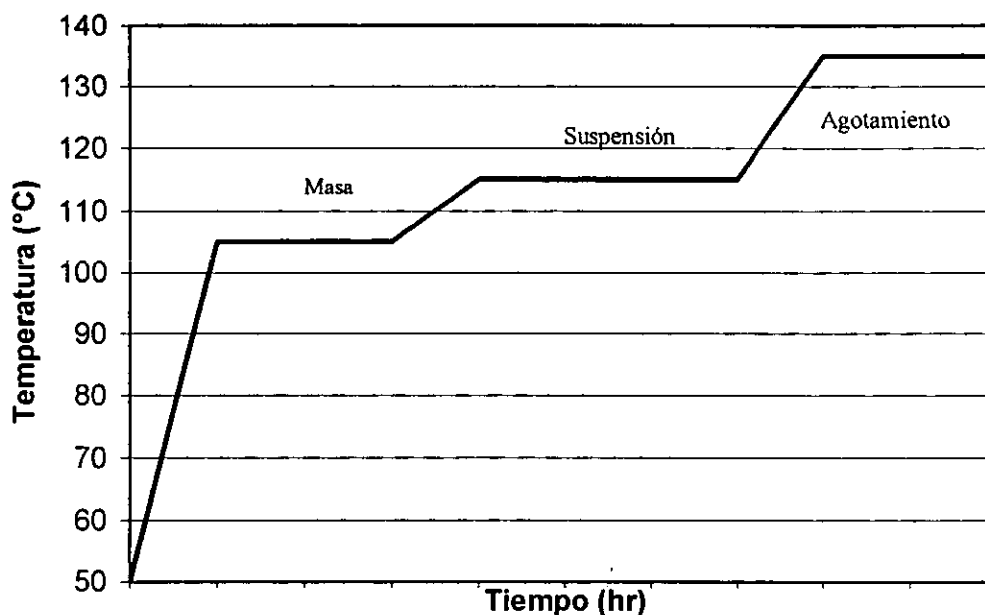
Las condiciones generales de la reacción se muestran en la Tabla 2.2.2, donde se especifican los tiempos de reacción, el tipo de iniciador usado, la temperatura de reacción, la temperatura del baño y la velocidad de agitación para cada etapa.

2.2. 2 Condiciones generales de reacción para la síntesis de HIPS

ETAPA	TIEMPO DE REACCIÓN (HR)	INICIADOR	TEMPERATURA DE REACCIÓN (°C)	TEMPERATURA DEL BAÑO (°C)	VELOCIDAD DE AGITACIÓN (RPM)
Masa	2	Trigonox 29	105	111	300
Suspensión	3	Mezcla Trigonox 29 Trigonox 101	115	121	300
Agotamiento	2	Trigonox 101	135	141	300

Para llevar un control de los experimentos a realizar se diseñó un instructivo, el cual se presenta en una hoja de cálculo; se especifica el número de experimento, las cantidades de los reactivos que se necesitan, las temperaturas de cada etapa y la agitación; también se incluyen el procedimiento de síntesis y una sección para reportar el porcentaje de sólidos de polímero producido en la etapa de masa, lo cual es importante porque permite conocer la conversión del estireno y fijar así el momento de iniciar la etapa de suspensión.

Gráfico 2.1 Tiempos de reacción del proceso en masa-suspensión.



2.2.1 Polimerización en Masa.

El paso inicial en esta etapa lo constituye la disolución de los modificadores, la cual se realizó con anticipación con el fin de hacer más corto el tiempo total de la producción de HIPS, pues como se mencionó en el punto anterior, la síntesis dura alrededor de siete horas sin contar el tiempo de descarga y lavado del reactor.

En principio, se pesan los elastómeros y se cortan en trozos de alrededor de 1 cm³, después se pesa el estireno y se carga al reactor, se comienza la agitación con una velocidad de 200 rpm y se agregan lentamente los trozos de elastómero. Al terminar de agregarlos se cierra el reactor, se calienta a 65° C y se mantiene la agitación por dos horas. Posteriormente se vacía la solución en un recipiente limpio y se pesa para conocer la cantidad precisa de estireno, porque algo de este monómero se evapora durante la disolución antes de iniciar la reacción. Es importante conocer esta cantidad pues la concentración de elastómero puede variar y este parámetro afecta importantemente las propiedades finales del HIPS ²⁴.

Una vez que se ha cargado al reactor la cantidad de solución de elastómero en estireno (de concentración conocida) y una vez que ésta se llevó a la temperatura deseada (ver Tabla 1.2.2), se procedió a iniciar la polimerización en masa del estireno, adicionando la cantidad de iniciador previamente calculada, en función de las características deseadas del HIPS. A partir de ese momento se comenzó a contar el tiempo y se toma la primera muestra para determinar el porcentaje de elastómero real en la solución.

Determinación del porcentaje de sólidos: Después de comenzar la polimerización en masa se muestreó cada quince minutos, alrededor de 2 gramos (por duplicado, para poder calcular un porcentaje de sólidos promedio), por lo que se pesa un gramo en cada charola de aluminio, que ha sido pesada con anticipación, y se colocan ambas charolas en la estufa, la cual debe tener una temperatura entre 100 y 105 °C, por un lapso de 10 minutos. Finalmente se pesan las charolas con la muestra completamente seca y los valores se vacían en el instructivo para determinar el porcentaje de sólidos. El valor de sólidos debe alcanzar un valor aproximado de 30% y en ese instante se debe iniciar la etapa en suspensión.

2.2.2 Polimerización en Suspensión.

Antes de proceder a describir esta etapa del proceso es conveniente mencionar que los aditivos utilizados para la síntesis fueron tres: etil benceno como plastificante, Irganox 1076 como antioxidante y un desmoldante. El antioxidante y el desmoldante se disuelven en el etil benceno y se agregan al reactor a través de uno de los tanques de alimentación. Después de agregar los aditivos se dan cinco minutos como tiempo de mezclado y posteriormente se agregan los agentes de suspensión.

Preparación de agentes de suspensión: Para la etapa de suspensión se tienen que preparar los agentes antes de ser agregados al reactor. Regularmente se utiliza alcohol polivinílico o algún polímero natural o sintético como agente de suspensión. Para este trabajo se utilizó una formulación basada en un copolímero sintético y otras sustancias solubles en agua, sin embargo, por razones de índole confidencial no es posible detallar más acerca de esta composición. Para preparar la solución de agentes de suspensión, éstos se disuelven en agua a una temperatura de 80° C, agregándolos lentamente para evitar su coalescencia y teniendo una agitación fuerte.

Etapa en suspensión: Después de cargar los aditivos al reactor y de preparar los agentes de suspensión, estos últimos se agregan a través de uno de los tanques. Posteriormente se debe aumentar la temperatura hasta el valor establecido para la etapa y se fija la velocidad de agitación en 300 rpm. Una vez alcanzada la temperatura deseada se inyecta el iniciador a través del septum y a partir de ese instante se mide el tiempo de esta etapa, la cual dura tres horas, aproximadamente.

2.2.3 Etapa de Agotamiento.

Al terminar el periodo correspondiente a la polimerización en suspensión se incrementa la temperatura hasta 135° C; entonces se inyecta el iniciador y se dejan transcurrir dos horas, que es el tiempo que se dio para llegar a conversiones de monómero por arriba del 90%.

Una vez finalizada la reacción se debe enfriar el reactor para poder descargar el producto. Después de descargarlo se lava la perla en una solución de potasa al 2% para eliminar rastros de agentes de suspensión y se filtra en un saco de tela.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS ESTIRENO-BUTADIENO.

La caracterización de los copolímeros de estireno-butadieno (SBR) consistió en la aplicación de técnicas que permiten determinar las propiedades de más interés para este trabajo, como son: *i)* distribución de pesos moleculares; *ii)* microestructura; *iii)* temperatura de transición vítrea; y *iv)* tamaño de bloque de poliestireno. A continuación se describen algunos detalles interesantes de cada una de estas técnicas.

2.3.1 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

El equipo empleado para la determinación de la distribución de pesos moleculares fue un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) marca Waters equipado con un tren de columnas empacadas con partículas rígidas de estireno-divinilbenceno (gel) y que se encuentran en un horno a 35°C. Las muestras de polímero se disolvieron en tetrahidrofurano (THF), aproximadamente 0.04 g y se preparan en matraces aforados de 10 ml, esta solución se filtra y se inyecta en el equipo, el cuál emplea THF

como fase móvil. La inyección de las muestras se realiza a 40°C y el flujo de la fase móvil es de 1 ml/min. Para la curva de calibración se emplearon estándares de poliestireno comerciales. El resultado obtenido es la distribución del peso molecular del polímero, a partir de lo cual, y utilizando como referencia la curva de calibración obtenida previamente con los estándares de poliestireno se calcularon el peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y la polidispersidad (M_w/M_n).

2.3.2 Infrarrojo (IR).

El análisis infrarrojo se realizó en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-FT) marca Perkin-Elmer, en un intervalo de longitudes de onda de 400-4000 cm^{-1} . Las pruebas se hicieron en solución, utilizando tetracloruro de carbono (CCl_4) como solvente y empleando una celda de ventanas de bromuro de potasio (KBr) con una separación entre ellas de 0.5 mm de espesor. Se disolvieron aproximadamente 0.0575 g de polímero en CCl_4 en un matraz aforado de 5 ml durante 48 horas para asegurar una disolución homogénea de la muestra, es decir, que no presentara turbidez. El análisis se realizó de acuerdo con la metodología propuesta por Gutierrez Nava ³⁷, utilizando la altura de las bandas del 1,2 vinilos (910 cm^{-1}) y 1,4 trans (965 cm^{-1}).

2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

El análisis por RMN de H^1 se realizó en un espectrómetro Varian de 300 MHz con transformada de Fourier, a temperatura ambiente utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia. Las muestras se prepararon disolviendo 40 mg del SBR en 1 ml de cloroformo deuterado (CDCl_3), cuando el polímero estuvo disuelto se colocó en un tubo de vidrio para pruebas de resonancia. El rango de análisis se encontró entre 0 y 8 ppm que es característico de los copolímeros de estireno - butadieno. El análisis de los espectros se realizó conforme al método propuesto por Sardelis ³⁹ y Gutierrez Nava ³⁷.

2.3.4 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).

El análisis térmico de las muestras de SBR's se realizó a través de calorimetría de barrido diferencial (DSC). La determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) se realizó empleando un equipo Thermal Analyst 2100 de TA Instruments acoplado al DSC.

La cantidad de muestra variaba entre 10 y 20 mg depositándola en un panel de aluminio que se coloca en la celda de análisis. La rampa de calentamiento fue de 10 °C/min y las determinaciones se realizaron con panel abierto y en atmósfera de nitrógeno. El rango de temperaturas en el que se realizaron las pruebas fue de -130° C a 130° C; para alcanzar la temperatura de -130° C se utilizó nitrógeno líquido.

2.3.5 Determinación de Poliestireno en Bloque.

El porcentaje de poliestireno en bloque fue determinado a través de un análisis químico⁴⁴ que consiste básicamente en degradar únicamente el bloque de polibutadieno haciéndolo reaccionar con tetróxido de osmio, por gravimetría se calcula la cantidad de bloque de poliestireno en bloque sobrante. La técnica consiste en pesar alrededor de 3 a 4 g de polímero, se disuelve en ortodichlorobenceno, se incrementa la temperatura y se agrega terbutilhidroperóxido y 1 ml de una solución de tetróxido de osmio. Se calienta durante varios minutos y finalmente la mezcla se vierte en un vaso con alcohol para coagular el poliestireno remanente. Finalmente se filtra la solución y se pesa la cantidad de polímero que permanece en el filtro; por diferencia se conoce la cantidad de poliestireno en bloque.

2.4 CARACTERIZACIÓN DE HIPS.

Los HIPS fueron caracterizados a través de diversas técnicas con el fin de conocer: *i*) distribución de pesos moleculares; *ii*) temperatura de transición vítrea, T_g ; *iii*) resistencia al impacto; *iv*) resistencia a la tensión; *v*) morfología de las partículas de elastómero y *vi*) la distribución del tamaño de partículas de HIPS (perla). Para la caracterización mecánica de los materiales fue necesario secar las muestras en una estufa a 100° C durante dos horas y en algunos casos se requirió moler el plástico antes de procesarlo en el inyector. A continuación se describen las técnicas de caracterización empleadas.

2.4.1 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

La determinación de los pesos moleculares de los HIPS se hizo mediante el procedimiento que se utilizó para los SBR's. Es importante destacar que al tratar de disolver los HIPS en THF, se observó que existe una parte del HIPS que es insoluble y que corresponde al llamado "gel", que consiste en las partículas de polibutadieno con poliestireno injertado; por tanto, los pesos moleculares que se reportan corresponden a la fracción soluble del HIPS.

2.4.2 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).

Al igual que con el GPC, el análisis térmico aplicado a los HIPS se realizó en el mismo equipo en el que se hicieron el de los SBR's y bajo las mismas condiciones salvo las siguientes diferencias. Las muestras oscilaron entre los 5 y 10 mg, dado que en algunas pruebas el plástico se degradaba, por lo que se decidió utilizar menos muestras para contaminar menos la celda. El rango de temperatura fue de 30° C a 350° C, por lo que no fue necesario emplear nitrógeno líquido. Se estableció este rango dado que se realizaron unas pruebas previas para determinar si se podía observar la Tg de l hule en el HIPS y el resultado fue que esta temperatura no fue observable debido a la baja concentración del PB en el HIPS.

2.4.3 Procesamiento: Inyección.

Para realizar las pruebas mecánicas de *impacto Izod* y *tensión* se requirió procesar antes el polímero en un inyector para obtener las probetas y barras a las que se les aplican dichas pruebas mecánicas. El inyector es un equipo Ergotech 20-200 modelo Demag NC4; es una máquina industrial que requiere al menos 1 Kg de material para obtener la cantidad necesaria de probetas y barras. Las inyecciones se realizaron con la zona de bombeo y el dado una temperatura de 200° C; con una velocidad de inyección de 10 cm/s; la temperatura del molde fue de 45° C, el tiempo de inyección fue de 15 s y el tiempo de enfriamiento fue de 60 s. Antes de iniciar la inyección del material se purgó el equipo con poliestireno cristal para evitar alguna posible contaminación. El molde del inyector tiene capacidad de producir dos probetas para pruebas de tensión y una barra para impacto Izod.

2.4.4 Impacto Izod Ranurado.

Las pruebas de impacto Izod se realizaron en un impactómetro de tipo péndulo fabricado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. La longitud del brazo de este péndulo es de 27.85 cm, el peso total del brazo es de 706.7 g y las pérdidas por fricción están estimadas en 2°. Esta estimación se obtuvo realizando mediciones sin utilizar una muestra, es decir, el péndulo viajaba libremente sin impactar algún espécimen y la única variación de energía se debió a la fricción del equipo. La ranura fue realizada con una sierra circular, que está calibrada para crear una ranura conforme a la norma ASTM-D256-97, de tal modo que se cumple con las dimensiones y ángulos que se requieren⁴⁰. Este último punto es crítico, pues los valores de impacto dependen enormemente de las características de la ranura. Las barras

tuvieron que cortarse para cumplir con las dimensiones establecidas en la norma y antes de practicar la prueba se midió el ancho de la barra en la ranura para poder realizar los cálculos posteriores. La barra se montó en la prensa que se encuentra en la base del péndulo; luego se colocó el brazo a 120° de la vertical y se suelta, midiendo el ángulo que alcanza después del golpe.

La distancia del eje de soporte a el centro de percusión del péndulo utilizado se calculó mediante la siguiente expresión:

$$L = (g/4\pi^2)p^2$$

donde:

L = distancia del eje de soporte a el centro de percusión, m.

g = aceleración de la gravedad local, 9.777 m/s².

p = periodo, s, de un giro completo determinado por el promedio de 20 giros consecutivos y sin interrupción.

El periodo determinado experimentalmente fue de 1.0604 s, por lo que la longitud se obtuvo como:

$$L = ((9.777 \text{ m/s}^2)/39.48)*(1.0604 \text{ s})^2$$

$$L = 0.27846 \text{ m}$$

De acuerdo a la norma ASTM D-256 la velocidad del golpeador en el momento del impacto debe ser aproximadamente 3.5 m/s. Para calcular esta velocidad se emplea la siguiente fórmula:

$$V = (2gh)^{0.5}$$

donde

V = la velocidad de el golpeador en el momento del impacto, m/s.

g = la aceleración local de la gravedad, 9.777 m/s².

h = altura vertical de caída de el golpeador, m.

Para este péndulo la altura de caída es 57.3 cm (0.573m); entonces la velocidad es:

$$V = (2*9.777 \text{ m/s}^2*0.573 \text{ m})^{0.5}$$

$$V = 3.347 \text{ m/s}$$

Los cálculos de impacto Izod se realizaron conforme a la siguiente expresión:

$$\text{Impacto Izod} = \Delta E / a$$

donde

ΔE = energía de ruptura del espécimen (considerando las pérdidas por fricción), kJ.

a = ancho de la barra en la zona de la ranura, m.

La energía corresponde a la diferencia de energías potenciales entre el punto de partida del golpeador y el punto que alcanza después del impacto. Mediante la siguiente expresión se puede calcular con facilidad:

$$\Delta E = m \cdot g \cdot L \cdot [\cos(-\Theta_{\text{inic}}) - \cos(-\Theta'_{\text{final}})]$$

donde

m = masa del brazo total, g.

g = aceleración local de la gravedad, m/s^2 .

L = distancia del eje de soporte a el centro de percusión, m.

$\Theta_{\text{inic}} = -120^\circ$

$\Theta'_{\text{final}} = \Theta_{\text{final}} + \Theta_{\text{fricción}}$

Para este péndulo la masa del brazo es de 0.7067 kg, la aceleración local de la gravedad es de 1.9777 m/s^2 , la distancia es de 0.27846 m y las $\Theta_{\text{fricción}}$ son 2° .

2.4.5 Análisis de Tensión.

Las pruebas se realizaron en un equipo Instron, con una humedad del 50 % y temperatura de $23^\circ C$; la velocidad de elongación fue de 5 mm/min conforme se establece en la norma ASTM D-638 ⁴¹ para materiales rígidos y semirígidos, específicamente del tipo I; el número de especímenes analizadas fue de siete por muestra.

Las probetas de HIPS fueron del tipo I pues es el recomendado para plásticos rígidos y semirígidos, éstas fueron medidas en la zona de deformación, específicamente el ancho y el grosor, pues son datos requeridos para calcular los valores de esfuerzo de tensión al cede, esfuerzo de tensión a la ruptura y módulo de Young.

2.4.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Las pruebas de microscopía electrónica de transmisión se realizaron con un equipo marca Jeol Modelo 2010, con un voltaje de 200 KV. Las muestras de HIPS se tiñeron utilizando tetróxido de osmio, pues de este modo las partículas de PB se degradan y adquieren una coloración oscura, misma que se puede apreciar en el microscopio. Para realizar las observaciones es

necesario colocar una pequeña muestra en la celda, por lo que se cortaron a través de un ultramicrotomo criogénico.

Las observaciones se realizaron a distintas ampliaciones: 5000, 10000, 50000 y 100000 ampliaciones, para finalmente obtener las fotografías de cada una de estas observaciones.

2.4.7 Distribución del Tamaño de Perla.

Se emplearon muestras de aproximadamente 250 g de cada uno de los plásticos para tamizarlos y determinar así la distribución del tamaño de las perlas. Los tamices utilizados fueron seis, en la tabla 2.2 se muestran los tamaños de malla de cada uno de ellos. Se usó un tamizador eléctrico con un tiempo de tamizado de 15 minutos y por gravimetría se determinaron los porcentajes correspondientes a cada tamaño de perla.

Tabla 2.4. 1 Tamaños de Malla

MALLA	MEDIDA DE LA MALLA (CM)
1	0.4699
2	0.3327
3	0.2380
4	0.1679
5	0.1410
6	0.0417

Capítulo III

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En este capítulo se presentan los resultados del trabajo experimental y el análisis correspondiente. Para facilitar la exposición se han considerado los siguientes aspectos:

- 3.1. Sistema de reacción
- 3.2. Síntesis de HIPS
- 3.3. Caracterización de SBR's
- 3.4. Caracterización de HIPS

3.1 SISTEMA DE REACCIÓN.

El objetivo principal de este trabajo fue el de montar un sistema de reacción para sintetizar poliestireno de alto impacto -HIPS- a través de un proceso en masa suspensión. De acuerdo a lo anterior y siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo de desarrollo experimental, considerando las características y restricciones propias de este tipo de polimerización, se instaló un sistema de reacción capaz de producir poco más de un kilo de poliestireno de alto impacto (esta cantidad varía de acuerdo a la relación estireno - agua utilizada en el proceso).

El diagrama de flujo del sistema puede observarse en la Figura 3.1.1; allí se esquematizan la estructura del reactor y los dispositivos complementarios que conforman el sistema. En general, las partes principales del sistema son:

- 1) Reactor de tanque agitado
- 2) Sistema de calentamiento a través de un baño térmico
- 3) Tanques de alimentación de agentes de suspensión y aditivos
- 4) Tanque de nitrógeno

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

El reactor tiene tres alimentaciones; una se empleó para el suministro de nitrógeno, de tal manera que se pueda mantener una atmósfera inerte a lo largo de la reacción; otra fue para alimentar los aditivos después de la polimerización en masa y posteriormente adicionar los agentes de suspensión; y la otra está equipada con un septum y se utilizó para inyectar los iniciadores. Las salidas del reactor son dos: una en la parte superior, que se utilizó

para el desfogue de los gases a la atmósfera; la otra está en el fondo del reactor y está diseñada para la descarga de la mezcla de agua y perlas de plástico. En este punto se debe destacar que la válvula de descarga es de un diámetro insuficiente para vaciar el reactor, dado que en algunas ocasiones, el tamaño de perla resulta relativamente grande; en esos casos es necesario bajar el reactor para poder descargar el producto.

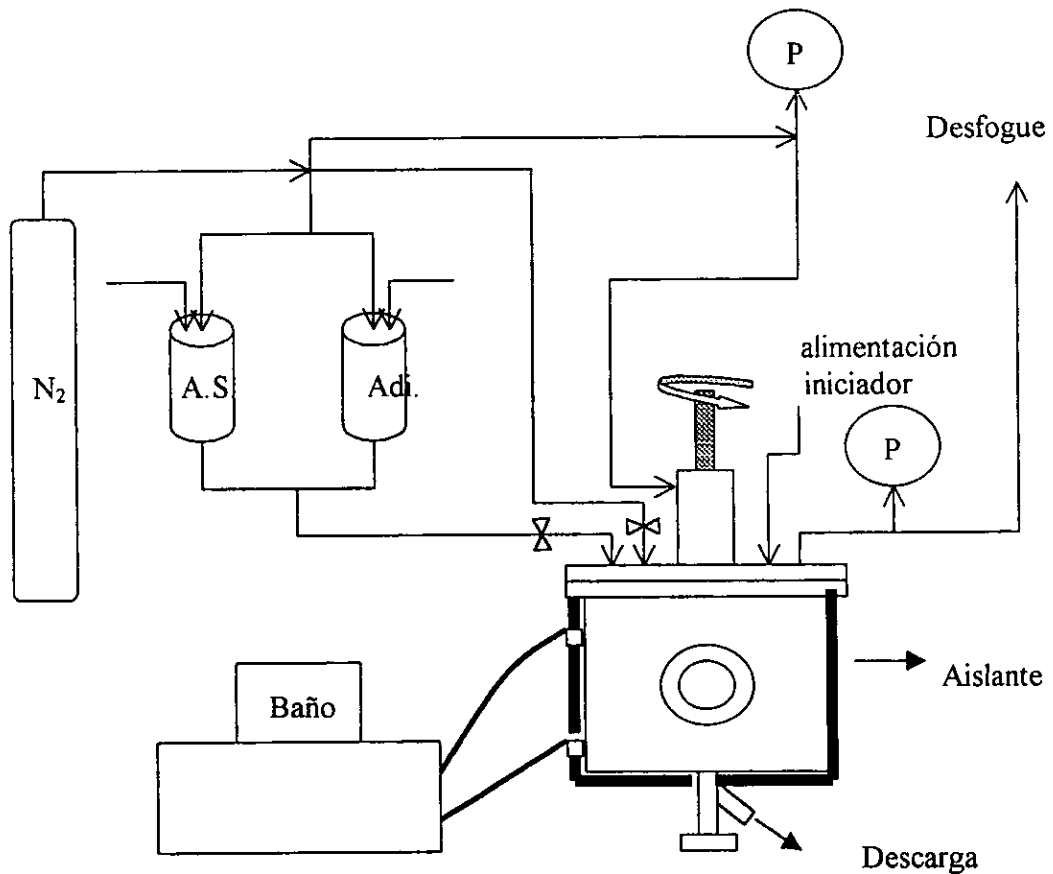


Figura 3.1.1 Diagrama de flujo del sistema de polimerización en masa

En este proceso de instalación y prueba del sistema se presentaron algunas situaciones que vale la pena comentar por la experiencia que se adquirió al enfrentarlas y porque, como ya se dijo, el objetivo principal de este trabajo es montar un sistema de polimerización en masa - suspensión. La siguiente exposición es una descripción de las pruebas de arranque del sistema.

- ① En primer término se hace referencia a que el sello mecánico del agitador presentó una fuga de aceite, debido a una falla de los empaques internos. Este problema se resolvió enviando el agitador al proveedor del reactor, pues en esos momentos se desconocía el funcionamiento exacto del sello mecánico. Posteriormente el sello de otro reactor similar se reparó en el Centros de Instrumentos de la UNAM, y se pudo comprobar que esta falla podrá repararse aquí mismo.
- ② Después de un cierto número de síntesis, se encontró que los empaques del reactor, tanto el de la tapa como el de la olla, se dañaban, de tal forma que se provocaban fugas de la fase gaseosa y de aceite. Este punto es grave pues dadas las altas temperaturas en que se maneja el aceite existe un riesgo de accidente. Se optó por cambiar los empaques cada diez lotes y vigilar cuidadosamente las posibles fugas para evitar estas dificultades.
- ③ En cuanto a la descarga del producto, es necesario enfriar; sin embargo, se tiene cierta dificultad para esta labor, debido a que el baño térmico con el que está provisto el sistema carece de radiador para enfriamiento, por lo que la rapidez de esta parte del proceso depende de la convección natural.
- ④ Uno de los puntos críticos de la síntesis de HIPS son las condiciones de agitación en la etapa de masa, pues de ello depende en gran medida el tamaño de partícula del elastómero, lo que a su vez influye determinantemente en las propiedades mecánicas del plástico. El tacómetro integrado al reactor para medir la velocidad del agitador sólo puede realizar mediciones por arriba de 180 rpm, lo cual es un inconveniente, pues la velocidad empleada en el proceso están entre 100 y 300 rpm. Ante esto, se utilizó un tacómetro óptico manual para fijar el valor deseado de la velocidad del agitador en la etapa de masa (alrededor de 100 rpm).
- ⑤ Es conveniente implementar un termopar y un transductor de presión acoplados a un sistema digital de registro, pues el uso de termómetro de mercurio resultó incomodo porque deja cierta incertidumbre en la medición por efecto del termopozo, es decir, el termómetro no está en contacto directo con la reacción. Sin embargo, dado que el termopozo está lleno de aceite el error es pequeño. No obstante, el transductor de presión si es necesario dado que el manómetro presenta la inconveniencia de ser susceptible a taparse, pues en la etapa de suspensión se genera espuma que penetra a través de las tuberías.

Respecto al dimensionamiento de los agitadores se obtuvo el siguiente resultado, con base a las dimensiones recomendadas por Hicks, R.; Morton, J.; Frnic, J.⁴²: Para esto, se midió la altura total del reactor, que es de 20 cm y, considerando motivos de seguridad y de operación, sólo se utiliza el 80% de la capacidad total del reactor, por lo que como una estimación la altura del nivel de líquido (Z) es de 16 cm.

(ver Figura 2.1.1 en el capítulo de desarrollo experimental)

$$T = 20.3 \text{ cm}$$

$$D_{\text{ancla}} = 14.5 \text{ cm}$$

$$D_{\text{propela}} = 7 \text{ cm}$$

$$D_{\text{ancla}} / T = 0.7143 \quad D_{\text{propela}} / T = 0.3448$$

Espacio de los agitadores:

$$Z = 16 \text{ cm}$$

$$\text{Agitador \# 1 : } Z/4 = 4 \text{ cm}$$

$$\text{Agitador \# 2 : } 2/3Z = 10.67 \text{ cm}$$

Radio:

$$Z/T = 0.78817$$

Posición en la flecha :

Ancla: en la punta de la flecha.

Propela:

$$2/3 Z = 10.67 \text{ cm}$$

Finalmente, es pertinente mencionar que este sistema puede emplearse para otro tipo de procesos de polimerización, como son emulsión y solución, siendo necesarias únicamente algunas adaptaciones menores, ya que se tiene la ventaja de poder manejar temperaturas y presiones relativamente altas.

3.2 SÍNTESIS DE HIPS

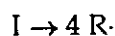
La síntesis de HIPS parte de la polimerización de estireno en presencia de algún elastómero (generalmente PB) en solución y que es incompatible termodinámicamente con el poliestireno; esta incompatibilidad genera la formación de una fase dispersa de partículas de elastómero que funcionarán como disipadores de esfuerzos dentro de la matriz continua de PS ^{14, 17}. Dada esta incompatibilidad, la adhesión de las partículas a la matriz será minúscula aumentando la tensión superficial entre las fases de PS y elastómero ¹². Para reducir este efecto se ha implementado el uso de compatibilizantes, los cuales funcionan como agentes emulsificantes entre las fases. Para este fin se emplean copolímeros en bloque o injertados que tengan un bloque afín al PS (puede ser el mismo PS) y otro bloque afín al elastómero. Estos compatibilizantes se ubican entre la matriz de PS y las partículas (funcionando como emulsificantes) o dentro de las mismas partículas de elastómero, dando origen a oclusiones de PS ²²⁻²⁵.

En este trabajo se sintetizaron seis HIPS diferentes bajo las mismas condiciones de reacción, variando únicamente el agente compatibilizante. Una de las variables que se debe controlar más es el porcentaje de elastómero total (PB y SBR) disuelto en el monómero antes de la polimerización, pues este factor afecta considerablemente algunas propiedades del HIPS pues tiene efecto sobre el punto de inversión de fases y sobre el tamaño de partícula ¹². Se partió de la premisa de que los HIPS tendrían un contenido de hule del 8%. Por determinación de sólidos se conoció el valor aproximado de elastómero total; tales valores se presentan en la Tabla 3.1.1. Los valores fueron altos debido a que las soluciones de hule se prepararon con un día de anticipación y tenía lugar cierta pérdida de estireno por evaporación. Este error se trató de corregir agregando el estireno evaporado un momento antes de la reacción (la cantidad de estireno pérdida se determinó por gravimetría), sin embargo, seguía existiendo un error pues esta variable es muy sensible y cualquier aumento o disminución en la cantidad de estireno o elastómero afectan mucho los resultados finales de hule total en el plástico. Por ello también se evita agregar iniciadores y aditivos por medio de estireno, pues se pierde el control sobre el porcentaje de sólidos determinado.

Tabla 3.2. 1 Porcentaje de hule en los HIPS sintetizados

MUESTRA	PORCENTAJE DE HULE	% ERROR ¹
MARC-HIPS-UNAM-00	8.53	6.2
MARC-HIPS-UNAM-01	8.55	6.4
MARC-HIPS-UNAM-03	8.74	8.5
MARC-HIPS-UNAM-06	9.52	16
MARC-HIPS-UNAM-08	8.88	10
MARC-HIPS-UNAM-12	8.65	7.5

En la Gráfica 3.2.1 se muestra el tiempo de vida medio del iniciador Trigonox 29 en función de la temperatura; esta información sirvió para determinar la temperatura de reacción a la cual se llevará a cabo la etapa en masa. Esta curva de tiempo de vida medio se construyó a partir del siguiente modelo cinético para un iniciador bifuncional, pues el Trigonox 29 es un iniciador bifuncional:



La expresión cinética correspondiente para la desaparición del iniciador es la siguiente:

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d[I] \quad \dots(\text{Eq. 3.2.1})$$

de ahí se desprenden las siguientes expresiones para la concentración de iniciador y tiempo de vida media respectivamente:

$$[I] = [I_0] * e^{-k_d * t} \quad \dots(\text{Eq. 3.2.2})$$

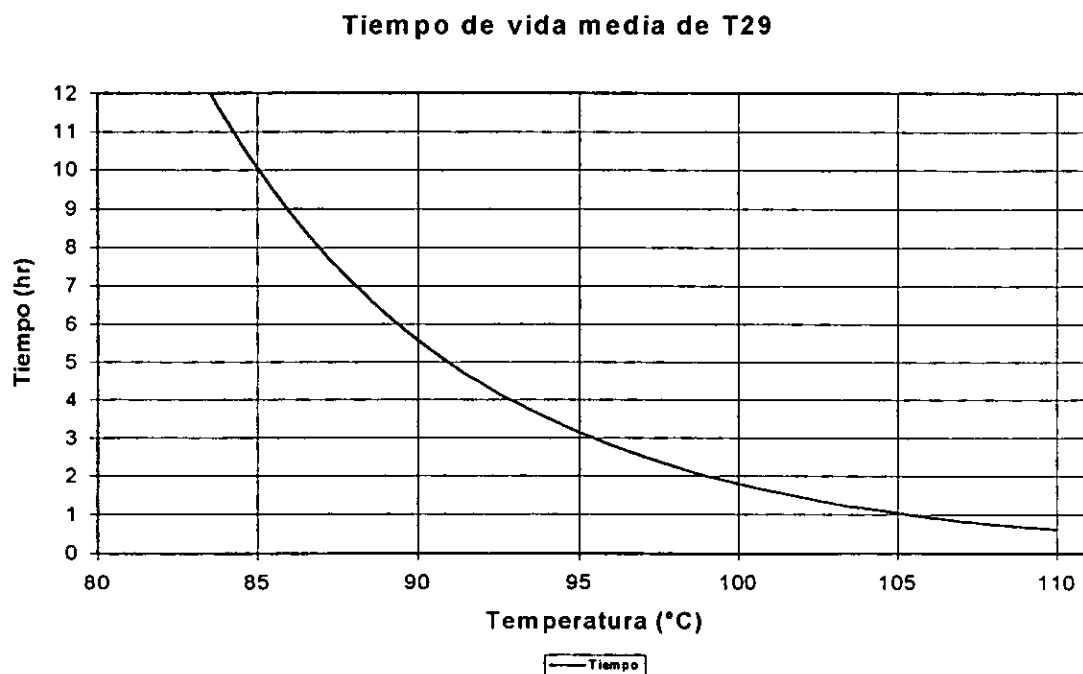
El tiempo de vida medio se define como el tiempo en el cual se consume la mitad de la concentración de iniciador:

$$t_{1/2} = \frac{0.693147}{k_d} \quad \dots(\text{Eq. 3.2.3})$$

La Eq. 3.2.3 se empleó para construir la Gráfica 3.2.1 calculando los valores de la constante de velocidad (k_d) a través de una ecuación tipo Arrhenius reportada por el proveedor ⁴⁵, a diferentes temperaturas para posteriormente calcular el tiempo de vida medio.

¹ El porcentaje de error se calcula respecto al 8% de elastómero teórico.

En la gráfica se puede ver que para una temperatura de 105° C el tiempo de vida media es aproximadamente de una hora; esto demuestra por que se usaron las condiciones de reacción establecidas, pues están determinadas por los factores cinéticos de la reacción del iniciador.

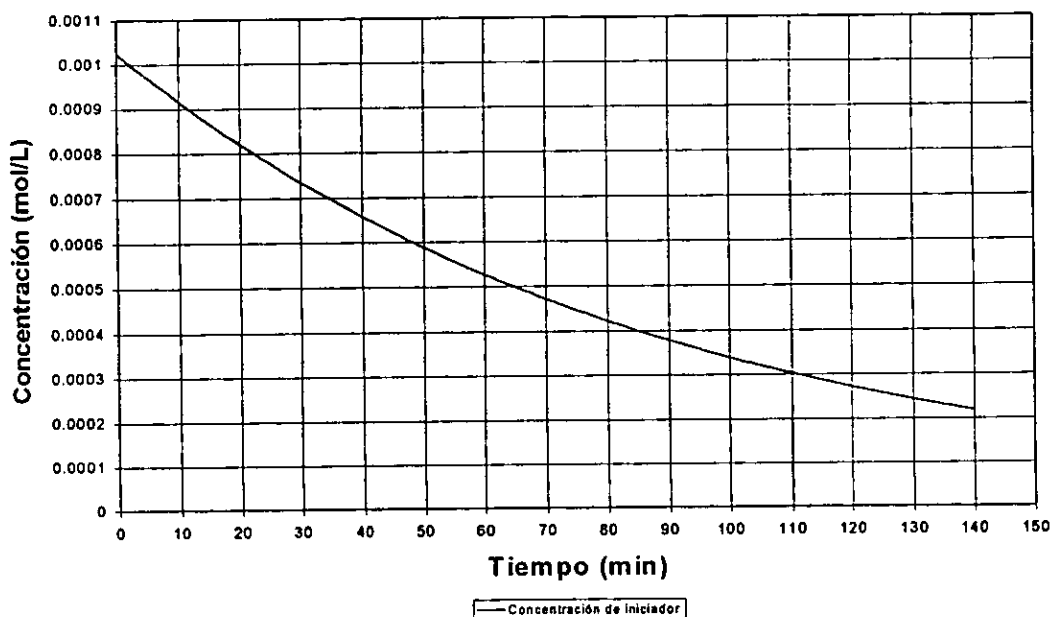


Gráfica 3.2. 1 Tiempo de vida medio del iniciador Trigonox 29 respecto a la temperatura.

Para conocer como cambia la concentración del iniciador a lo largo del tiempo que dura la reacción en masa se resolvió la Eq. 3.2.2 a una temperatura de 105° C y una concentración inicial de 0.00125 mol/L. La curva teórica se presenta en la Gráfica 3.2.2, allí se puede apreciar que el iniciador no se agotará completamente después de las dos horas de reacción de esta etapa; sin embargo, la cantidad residual de iniciador es tan pequeña (0.0002 mol/L) que es de esperarse no afecte la evolución de la siguiente etapa. También se debe considerar que los iniciadores presentan una eficiencia menor al 100%, por el contrario, se ha demostrado que los iniciadores generadores de radicales libres presentan una eficiencia que oscila entre el 30% y el 80%⁴⁶. Por otra parte, el iniciador no es totalmente puro y según se reporta en el catálogo del proveedor ⁴⁵ el Trigonox 29 presenta una pureza del 95%.

Es importante conocer la rapidez de descomposición del iniciador ya que es indispensable para un posible cálculo de la rapidez de propagación de la polimerización pues de acuerdo a los modelos cinéticos para polimerización por radicales libres el término de la concentración de iniciador interviene en la expresión de rapidez de propagación⁴⁷.

Concentración de iniciador T29



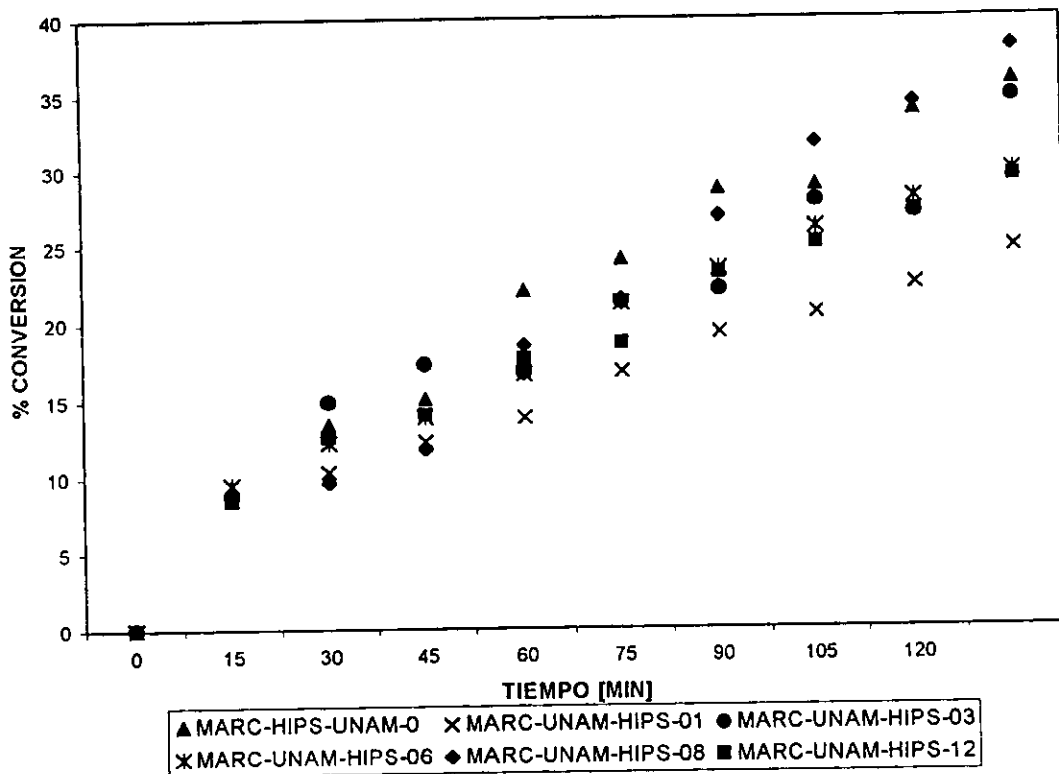
Gráfica 3.2. 2 Concentración de iniciador Trigonox 29 a lo largo del tiempo de reacción.

Por lo que respecta a la conversión de estireno en la etapa de masa en la Gráfica 3.2.3 se presentan las curvas para cada una de las síntesis. Hay que destacar que la conversión sólo se siguió en esta etapa debido a que es en ésta en donde se determina la morfología de las partículas de elastómero; además, dado que la inversión de fases ocurre por arriba del 20% de conversión¹⁷, este es un parámetro para predecir si la inversión se llevo a cabo o no. Por otro lado, no se siguió el desarrollo de la conversión en la etapa de suspensión debido a problemas de muestreo. El problema radica en obtener una muestreo homogénea, pues la presión incrementa de tal forma que al tomar la muestra la mayor parte de lo que sale es agua y monómero, mientras que las perlas de plástico en formación permanecen en el reactor. Este fenómeno provoca errores graves que hacen que la conversión no se pueda determinar por medición de sólidos. Por otra parte, aunque pudiera obtenerse una muestra representativa del sistema de suspensión sería muy difícil determinar la

conversión de estireno por sólidos pues en ese momento ya se encuentran en el sistema agentes de suspensión, aditivos y agua, lo cual impide que se conozca con precisión la composición de la muestra y sólo se podría obtener una aproximación a través de un balance de materia. Una alternativa es determinar la conversión en la etapa de suspensión a través de cromatografía de gases de la fase líquida, en la cual se calcularía el monómero residual. Sin embargo, en este trabajo fue imposible llevar a cabo estas pruebas por carecer del equipo adecuado, por lo que queda abierto para futuros trabajos el determinar valores completos de conversión a lo largo de todo el proceso.

Los resultados de conversión obtenidos experimentalmente podrían utilizarse para validar algún modelo cinético particular para la síntesis de HIPS ²⁹⁻³². Sin embargo, los datos de conversión obtenidos corresponden a valores globales de generación de poliestireno, esto es, no se ponderan los valores para la homopolimerización de estireno y para la reacción de injerto de estireno en polibutadieno. Para marcar esta diferencia es necesario determinar la cantidad de "gel" contenida en el HIPS y así establecer cuanto corresponde a homopolimerización y cuanto a injerto. La técnica para obtener la cantidad de "gel" consiste en disolver la matriz de PS en metil-etilcetona (MEK) permaneciendo insolubles las partículas de elastómero; después, a través de ultracentrifugación se determina la cantidad que permaneció insoluble ⁴⁸. Estas pruebas no se realizaron por lo que es un punto más que queda abierto para futuros trabajos.

CURVAS DE CONVERSION DE ESTIRENO EN LA ETAPA DE MASA



Gráfica 3.2.3 Curvas de conversión para las seis síntesis de HIPS

Como conclusión a esta parte queda que se diseñó, instaló y probó el sistema para producir HIPS, en el cual se puede controlar la temperatura, la velocidad de agitación y la presión.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE SBR'S.

Los copolímeros en bloque de estireno y butadieno (SBR) fueron caracterizados a través de las diversas técnicas que se mencionaron anteriormente. Los resultados de dichas pruebas de caracterización se presentan a continuación.

3.3.1 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)

En la Tabla 3.3.1 se presentan los pesos moleculares promedio de cada uno de los SBR's utilizados para la síntesis de los HIPS, obtenidos por cromatografía de permeación en gel. Los valores presentados corresponden al peso molecular numeral promedio (M_n), al peso molecular ponderal promedio (M_w) al peso molecular pico (M_p) y al índice de polidispersidad (M_w/M_n).

Tabla 3. 3.1 Pesos Moleculares promedio de los SBR's empleados

MUESTRA	MN	MW	MP	POLIDISPERSIDAD
SBR-01	23265	34029	36857	1.4626
SBR-03	92770 10100	97540 12493	99984 13094	1.0514 1.23693
SBR-06	30753	37493	43126	1.2192
SBR-08	115202	130048	136011	1.12888
SBR-12	32680	49185	65827	1.5051

Es interesante el caso del SBR-03, pues como se ve en la Figura 3.3.1 y en los valores reportados en la Tabla 3.3.1, el cromatograma presenta dos distribuciones independientes, lo que significa la presencia de una muestra con una distribución bimodal . Una

explicación para este punto es la siguiente; los SBR's se prepararon vía aniónica utilizando n-butil litio como iniciador y como se sabe el peso molecular se puede controlar mediante la cantidad de iniciador agregada, mientras más se añada menor será el peso molecular del polímero. Ahora bien, si en la síntesis del SBR-03 se agregó iniciador en un punto de la reacción inadecuado, por ejemplo antes de terminar la polimerización de uno de los bloques, pudo suceder que comenzaran a crecer nuevas cadenas de polímero con las trazas del monómero provocando que las cadenas fueran pequeñas y por lo tanto de bajo peso molecular, casi como oligómeros, formándose así una nueva distribución de cadenas de polímero con pesos moleculares pequeños.

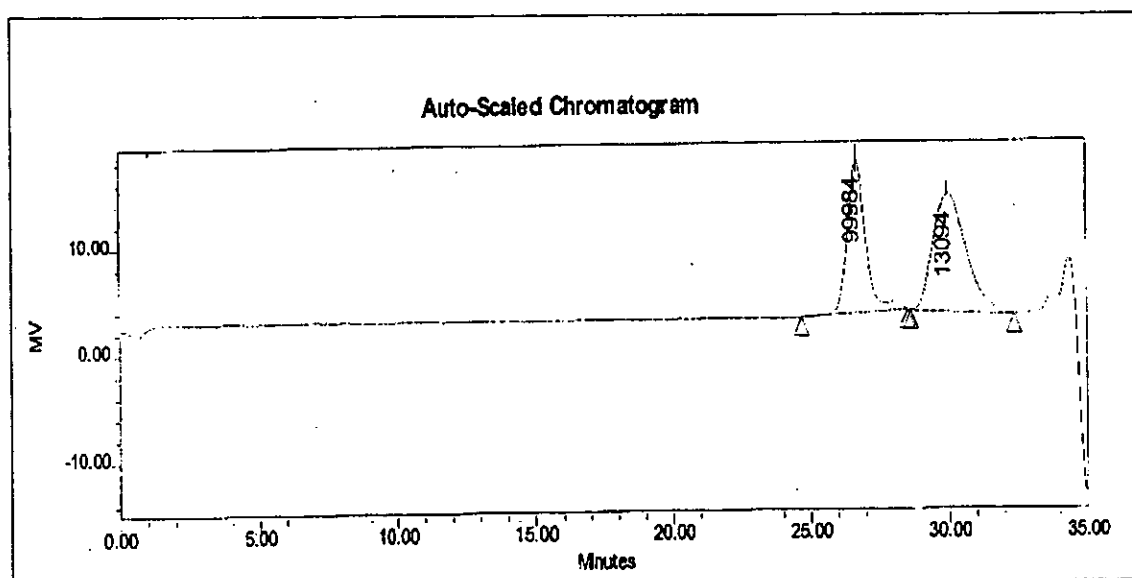


Figura 3.3.1 Cromatograma del SBR-03

El resto de los cromatogramas se incluyen en el Apéndice A, en ellos se puede apreciar que para el SBR-01 y el SBR-08 la distribución es monomodal, lo cual se desea para asegurar que el polímero sólo cuenta con una distribución de pesos moleculares. Los copolímeros SBR-06 y SBR-12 presentan una distribución bimodal, lo que provoca que la polidispersidad de estos polímeros sea mayor pues la curva de distribución se ensancha.

Los valores de polidispersidad en general fueron altos si se comparan con otros hules sintetizados por aniónica pues de los copolímeros empleados el de menor polidispersidad fue el SBR-08 con un valor de 1.1288, el cromatograma que le corresponde se muestra en la

Figura 3.3.2, teniendo también este copolímero el mayor peso molecular de todos, entonces, al analizar este resultado se aprecia que el valor es relativamente alto en comparación a los estimados para hules aniónicos estándares, los cuales oscilan entre 1.01 y 1.1; pero debemos considerar que esta deficiencia en la polidispersidad no es un aspecto fundamental para el desarrollo de este trabajo y por tanto no debe convertirse en una limitante pues lo más importante de la caracterización por GPC de los copolímeros es la determinación del peso molecular.

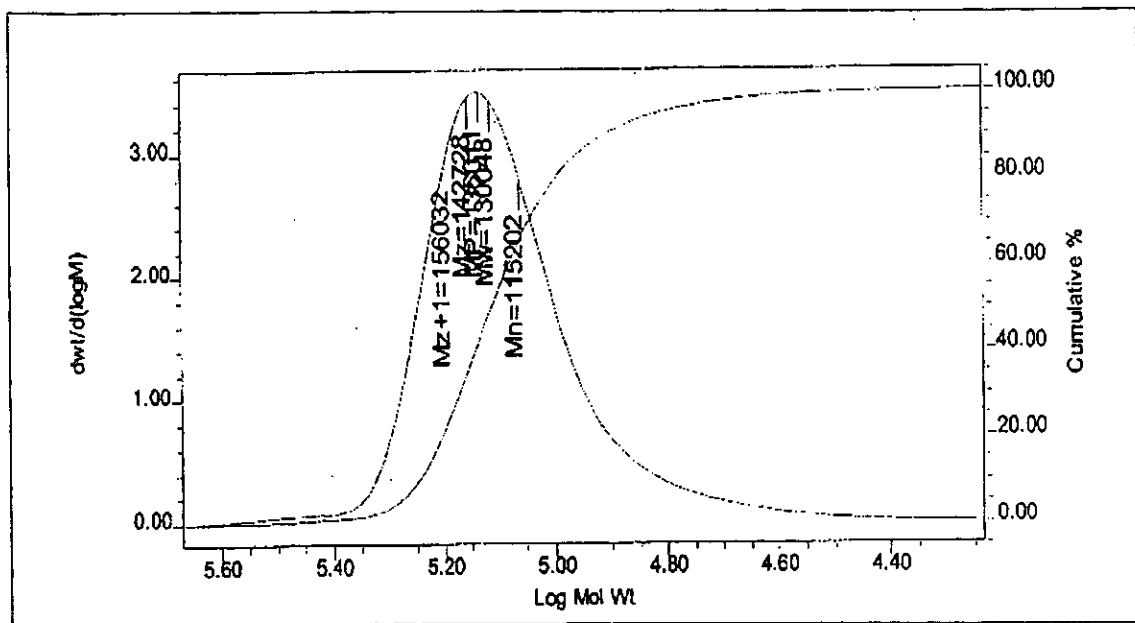


Figura 3. 3.2 Cromatograma del copolímero SBR-08.

3.3.2 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)

Mediante el análisis térmico diferencial de los SBR's se obtuvo su comportamiento a un calentamiento programado. El método empleado fue la calorimetría de barrido diferencial o DSC, por sus siglas en inglés. En la Tabla 3.3.2 se pueden observar las temperaturas de transición vítrea (T_g) que presentaron cada uno de los SBR's, la primera corresponde a la del bloque de polibutadieno, la segunda corresponde a un bloque transitorio entre poliestireno y polibutadieno y la tercera corresponde al bloque de poliestireno. Las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros de estireno y butadieno son aproximadamente 100°C y -102°C (para *cis*-1,4 polibutadieno) respectivamente ⁴⁹. El valor intermedio de T_g puede considerarse que corresponde para un bloque de transición

constituido de estireno y butadieno . Este bloque al azar es una consecuencia de la técnica de síntesis, pues se polimerizó uno de los monómeros y después de cierto tiempo se agregó el otro monómero para formar el bloque del segundo monómero; sin embargo, es posible que parte del primer monómero que no reaccionó lo haga junto con el segundo monómero.

Tabla 3. 3.2 Temperatura de transición vítrea de los SBR's

MUESTRA	TG BLOQUE DE POLIBUTADIENO (°C)	TG BLOQUE DE TRANSICIÓN (°C)	TG BLOQUE DE POLIESTIRENO (°C)
SBR-01	-40.82	-----	97.46
SBR-03	-70.87	54.02	-----
SBR-06	-68.69	58.21	-----
SBR-08	-82.56	-----	100.36
SBR-12	-89.73	-----	-----

En la Figura 3.3.3 se presenta a manera de ejemplo el termograma del SBR-01; en esta figura se pueden distinguir las transiciones de los dos bloques que constituyen el SBR-01. Los termogramas de los demás materiales se presentan en el Apéndice B. Los valores de Tg para el bloque de polibutadieno de cada uno de los SBR's se encuentran en el orden esperado, sin embargo, en el caso del SBR-01 se nota un valor también esperado de -40°C debido a que el porcentaje de enlaces vinilos en este hule es del 45% pues se ha demostrado que para copolímeros de estireno y butadieno la temperatura de transición vítrea depende de la microestructura del polímero. En el caso del SBR-03 y SBR-06 no es tan claro cuál es el factor causante del aumento de la Tg, pues el SBR-06 tiene un porcentaje de vinilos del 26%, pero el SBR-03 lo tiene del 11% y los valores de Tg son cercanos y en ambos casos el

tamaño de bloque de PB es de alrededor del 30%, por lo que estos valores no eran esperados. Respecto a las temperaturas de transición del bloque de poliestireno sólo se pudieron determinar las Tg's del SBR-01 y la del SBR-08; en los SBR-03 y SBR-06 no se pudo observar la Tg del PS a pesar de que estos tienen un bloque de PS de aproximadamente el 70%. En realidad se esperaba que al tener bloques de poliestireno más grandes la temperatura de transición de éstos fuera más clara, sin embargo, esto no ocurrió. Para el SBR-12 se determinó la Tg del bloque de PB pero no apareció la del bloque de PS ni la de algún bloque de transición, debido tal vez por el tamaño del bloque de PS que era del 30% aproximadamente.

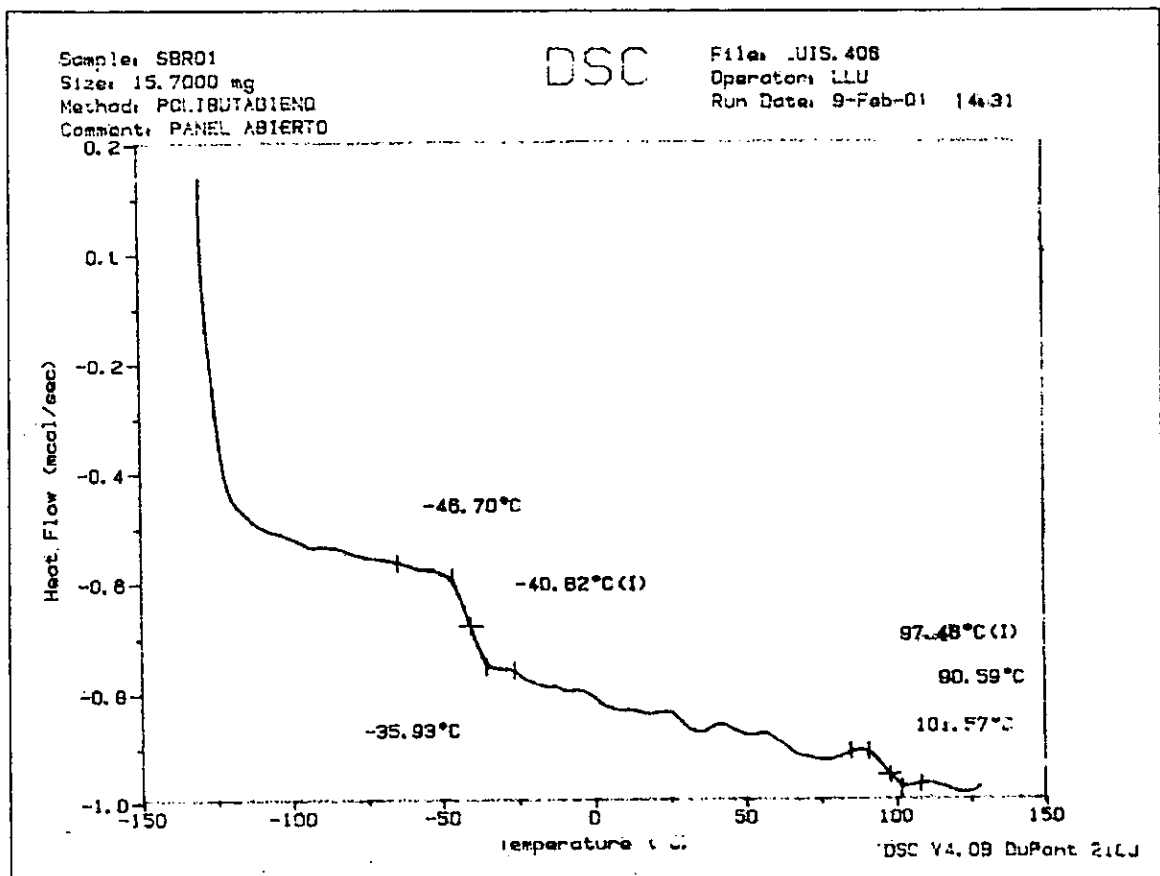


Figura 3.3.3 Termograma del SBR-01. Se pueden apreciar las transiciones del bloque de polibutadieno y del bloque de poliestireno.

3.3.3 DETERMINACIÓN DE POLIESTIRENO EN BLOQUE.

La determinación de PS en bloque se realizó a través de gravimetría al descomponer el bloque de PB químicamente. A pesar de que el método de síntesis por aniónica asegura prácticamente que el porcentaje de bloque resultante es prácticamente el mismo que el calculado teóricamente, es importante conocer la técnica y aplicarla para asegurarnos que los resultados son los esperados. En la Tabla 3.3.3 se muestran los resultados de la determinación química del porcentaje de PS en bloque. Estos valores coinciden con los valores teóricos planteados y que se muestran en la misma Tabla 3.3.3, salvo el caso del SBR-03, del cual se obtuvo un valor de aproximadamente 65%, cuando el valor esperado era de 70%, lo cual significa una diferencia de alrededor del 7%. No obstante debe considerarse que las pruebas químicas conllevan un error experimental que puede significar desviaciones alrededor del 5%. Otra consideración posible es la presencia de partes de copolímero aleatorio (lo cual correspondería al bloque de transición) que provocarían una disminución en el tamaño de bloque de PS esperado.

Tabla 3. 3.3 Porcentaje de poliestireno en bloque en los SBR's

	PESO MUESTRA	PESO PAPEL	PESO PAPEL + MUESTRA	% PS TEORICO	% POLIESTIRENO
SBR-01	3.3361	0.4013	1.3651	30	29
SBR-03	3.8391	0.4062	2.8887	70	65
SBR-06	3.1652	0.4181	2.6312	70	70
SBR-08	3.5264	0.4106	1.4342	30	29
SBR-12	3.6153	0.3985	1.4103	30	28

Un punto a considerar es el hecho de que esta prueba sólo funciona para copolímeros en bloque y no funciona para copolímeros aleatorios o alternados. Para estos es necesario emplear resonancia magnética nuclear (RMN) y, si se cuenta con un buen patrón, espectroscopia de infrarrojo (IR), pues a través de estas técnicas es posible determinar la cantidad de poliestireno en bloque y aleatorio, mediante RMN, o el poliestireno total, en el caso de IR.

3.3.4 MICROESTRUCTURA DE PB POR INFRARROJO.

La microestructura de la parte de polibutadieno de los SBR's se determinó a través de espectroscopia de infrarrojo, empleando un patrón de polibutadieno sintetizado por vía aniónica y caracterizado por RMN e IR. El espectro de este patrón se incluye en el Apéndice C. La técnica de IR es muy poderosa en el sentido que funciona como una huella digital de los compuestos, en este caso polímeros, además de que es posible hacer determinaciones cuantitativas como sucede con la microestructura del 1,3 polibutadieno pues se puede relacionar la intensidad de las señales con la cantidad del grupo funcional al que le corresponde esa señal.

Estrictamente hablando, la determinación de la cantidad relativa de enlaces 1,2, 1,4 cis y 1,4 trans de la parte de PB en un SBR requiere que el estándar de referencia tenga características (composición y distribución monomérica) semejantes a la del SBR o de la muestra que se va a analizar. Por carecer de dicha referencia se empleó el estándar de PB, aprovechando que se trata de SBR's en bloque.

Se calculó la microestructura del bloque de PB de los SBR's empleando el patrón de PB y estos se presentan en la Tabla 3.3.4. Estos valores se obtuvieron empleando las ecuaciones 1.5.1, 1.5.2 y 1.5.3 presentadas en el capítulo de antecedentes y los valores de absorbancia extraídas de los espectros incluidos en el Apéndice C.

Tabla 3. 3.4 Microestructura de los SBR's

NOMBRE	CONC.	ABS. VINILOS	ABS. TRANS	% VINILOS	% TRANS	% CIS
SBR-01	0.01154	0.62	0.175	44.1322	16.2760	39.5918
SBR-03	0.01158	0.08	0.25	11.3496	46.3422	42.3082
SBR-06	0.0115	0.16	0.16	26.6667	34.8429	38.4904
SBR-08	0.01154	0.08	0.34	5.6945	31.6219	62.6836
SBR-12	0.01158	0.13	0.318	9.2216	29.4736	61.3048

En la tabla se presenta la concentración de las muestras analizadas, la absorbancia de la señal a 910 cm^{-1} correspondiente al enlace 1,2 vinilos, la absorbancia de la señal a 965 cm^{-1} correspondiente al enlace 1,4 trans, el porcentaje de vinilos calculado por la ecuación 1.5.1, el porcentaje de enlaces 1,4 trans calculado mediante la ecuación 1.5.2 y el porcentaje de enlaces 1,4 cis calculado por la ecuación 1.5.3.

En la Figura 3.3.4 se muestra el espectro completo del SBR-01, en él se aprecian diversas señales que corresponden tanto al polímero como al solvente. La zona de estudio se encuentra entre 400 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} , pues en ella se hallan las señales del enlace vinilo y de la configuración trans. Las señales características de longitud de onda que interesan son 910 cm^{-1} , correspondiente a los enlaces vinilos, y 965 cm^{-1} , que pertenece a la configuración trans^{37,38}. En la figura 3.3.5 pueden apreciarse con detalle estas señales (aunque hay ciertas desviaciones ; por ejemplo la señal de vinilos fue a 912 cm^{-1} y la del 1,4 trans se obtuvo a 369 cm^{-1}), además de la señal 699 cm^{-1} que es característica del fenilo sustituido.

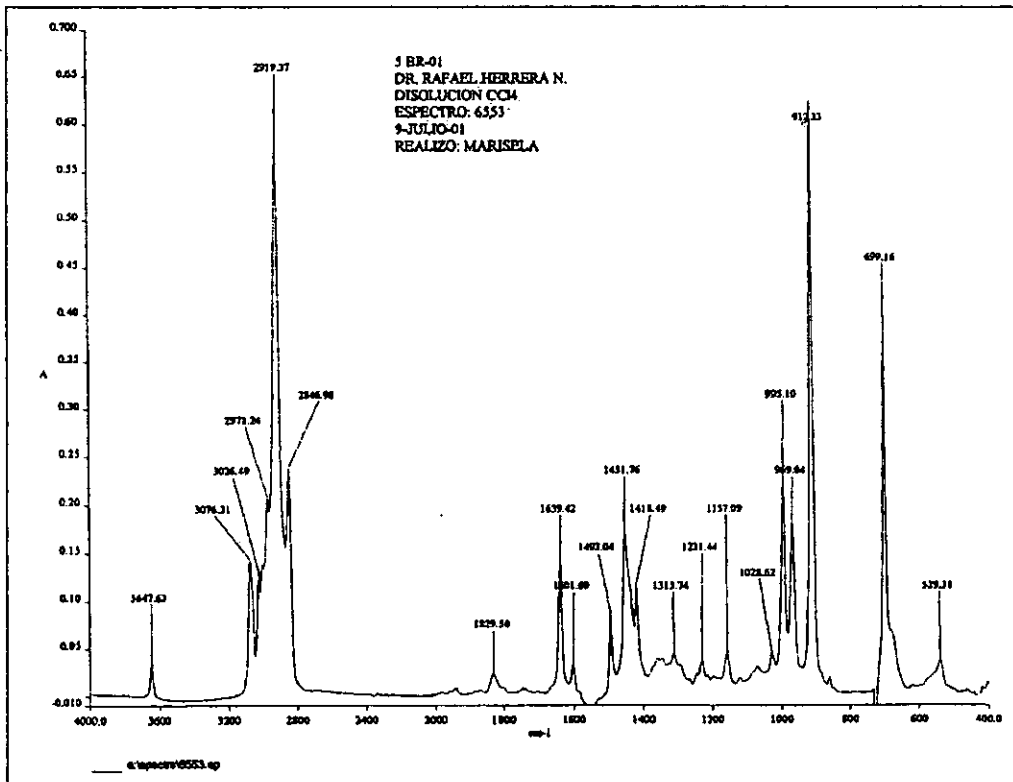


Figura 3.3.4 Espectro de infrarrojo total del SBR-01

La importancia de determinar la microestructura de los SBR's radica en que para posteriores investigaciones sobre HIPS es necesario conocer detalladamente la microestructura de los agentes modificadores y compatibilizantes, es decir, la cantidad relativa de enlaces vinilos, cis y trans; así como el contenido de poliestireno total de dicho copolímero empleados como compatibilizantes. No se tiene noticia de investigaciones en este campo, es decir, aún no hay información acerca de los posibles efectos que pueda tener la microestructura de los copolímeros sobre las propiedades del HIPS. Hay varios aspectos que se pueden analizar para trabajos futuros, por ejemplo, el efecto del tamaño de cualquiera de los bloques en la cantidad de poliestireno injertado en las partículas de polibutadieno dispersas en la matriz del HIPS.

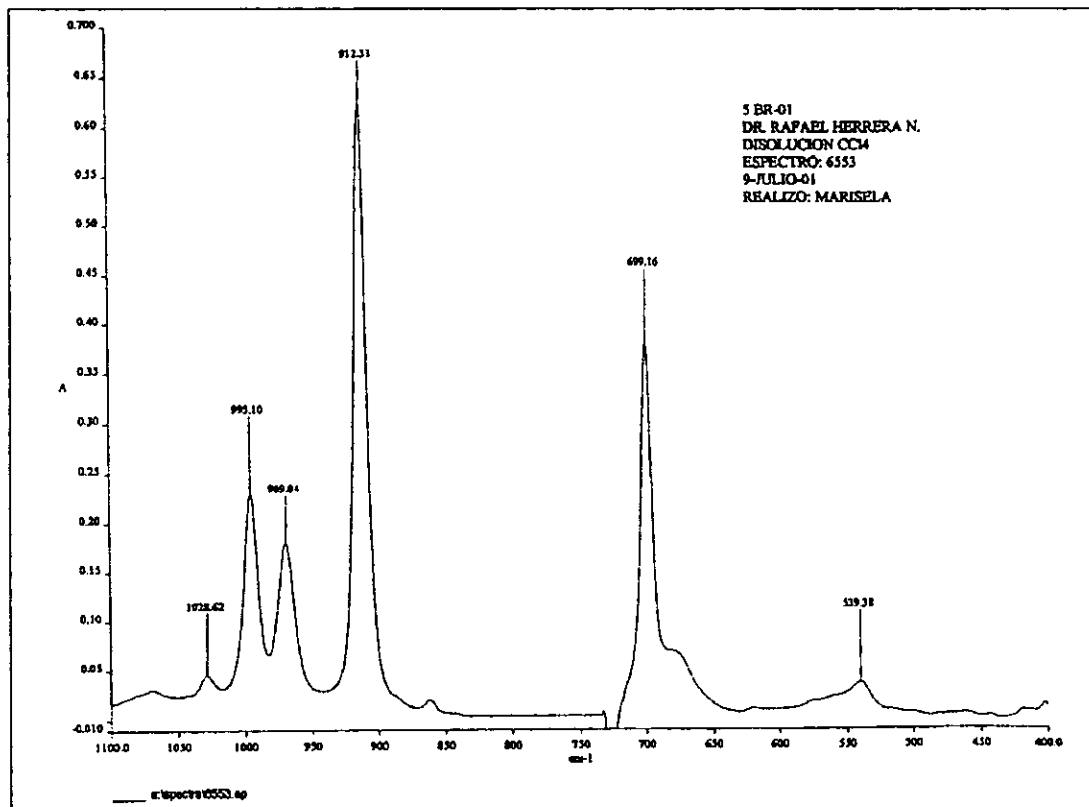


Figura 3.3.5 Ampliación del espectro de infrarrojo del SBR-01 en el rango de 400 cm^{-1} a 1100 cm^{-1}

3.3.5 ANÁLISIS POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

El análisis de RMN de ^1H también puede usarse para la determinación de la microestructura de los SBR's, y como se explicó anteriormente, a través de esta técnica es posible complementar la microestructura obtenida mediante espectroscopía de IR. Por supuesto que podría utilizarse únicamente RMN para determinar la microestructura, sin embargo, estas pruebas son más caras y tardadas que IR; por esta razón es conveniente preparar los patrones por RMN y emplear IR para las determinaciones, pues esta técnica es rápida, barata y también proporciona resultados precisos. Otra aplicación de RMN, al igual que en IR, es en el análisis cualitativo, ya que se obtiene un espectro que funciona como una huella digital del polímero. En la Figura 3.3.6 se muestra el espectro de resonancia ^1H del SBR-03 y en él se muestran los desplazamientos característicos de este tipo de hules ^{37,39}. También es posible emplear RMN ^{13}C , pero esta técnica es más tardada y los cálculos son más complicados ³⁹. Desafortunadamente los resultados obtenidos por esta técnica no fueron aceptables, pues los valores de tamaño de bloque de PS y de porcentajes relativos de enlaces 1,2, 1,4 cis y 1,4 trans obtenidos por RMN no coincidieron con los resultados de la prueba química y de espectroscopía de IR, respectivamente. La razón de este resultado pudo ser que parte de la muestra precipitó, lo que implica un error grave en la determinación y lo que lo hace inválida. No obstante se incluyen los espectros con un fin cualitativo y como antecedente de las posibilidades que se tienen al aplicar el método pues es incuestionable las ventajas que ofrece si se realiza correctamente.

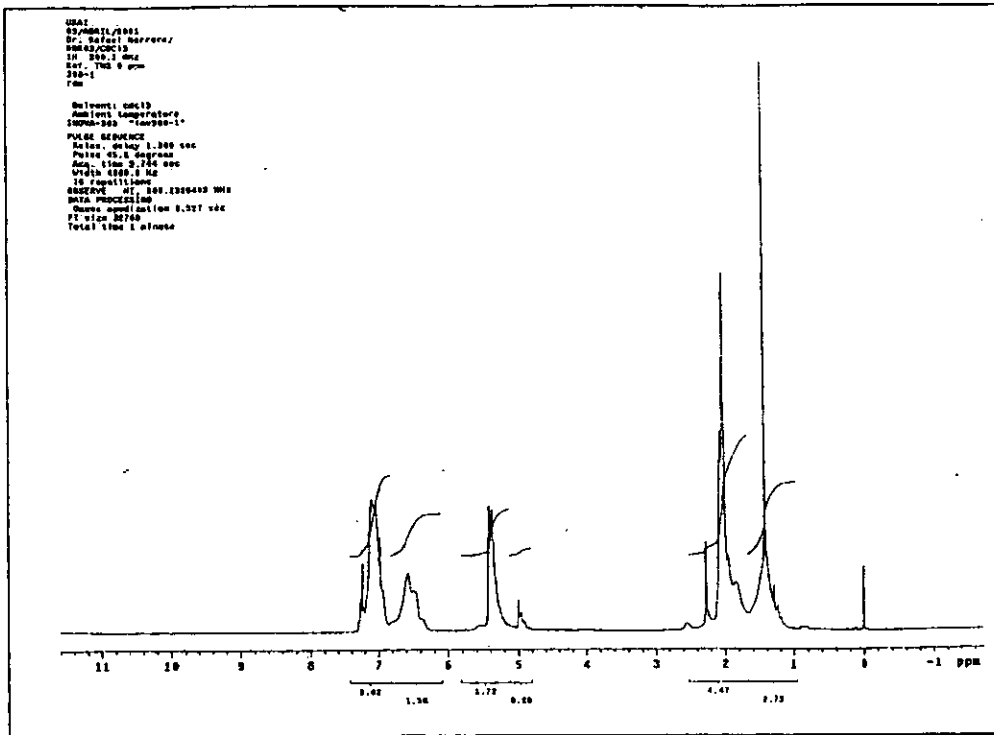


Figura 3. 3.6 Espectro de resonancia del SBR-03

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS HIPS

Todos los HIPS fueron caracterizados a través de diversas pruebas como son: la cromatografía de permeación en gel (GPC), análisis térmico por calorimetría de barrido diferencial (DSC), impacto Izod ranurado, prueba de tensión a la ruptura y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Estos estudios permitieron conocer las propiedades más importantes del plástico, como son la distribución de pesos moleculares, la temperatura de transición vítrea, la resistencia al impacto, módulo de resistencia a la tensión y el tamaño de partícula. Es importante poder determinar estas propiedades pues de ellas depende la aplicación que se le pueda dar al plástico; pero mejor aún, conociéndolas es posible deducir relaciones estructura - propiedad que pueden ser usadas para explicar el comportamiento del HIPS y para diseñar nuevos polímeros modificadores. A continuación se presentan los resultados de la caracterización de los HIPS's, destacando las pruebas mecánicas y la microscopía electrónica de transmisión, dado que de estas se derivan las propiedades más interesantes del HIPS.

3.4.1 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)

Se sabe que el peso molecular de la matriz de poliestireno es uno de los parámetros que más influyen sobre las propiedades del poliestireno de alto impacto, especialmente la resistencia al impacto y las propiedades de flujo ^{7,17}. Con la cromatografía de permeación en gel aplicada a los HIPS's se obtiene la distribución de pesos moleculares de la parte de los HIPS que es soluble en el eluyente (THF). Los resultados de GPC, en términos de los pesos moleculares promedio **M_n** y **M_w** y del índice de polidispersidad, para cada muestra de HIPS sintetizada se presentan en la Tabla 3.4.1. El peso molecular de la matriz queda determinado por las condiciones de proceso durante la síntesis como son: la temperatura, la concentración de iniciador y por la adición de algún agente de transferencia. La síntesis se realizó bajo las mismas condiciones de temperatura y con la misma cantidad de iniciador para todos las muestras producidas. Sin embargo, para este trabajo no se utilizó algún agente de transferencia ya que no se intentaba variar el peso molecular ni reducirlo, por el contrario, se buscaba mantenerlo en un mismo nivel. Para esto, se tenía la hipótesis de que los pesos moleculares de la matriz de los HIPS serían parecidos entre ellos

simplemente por mantener las mismas condiciones de reacción para todas las síntesis. El peso molecular que más interesa es el peso molecular numeral promedio (M_n), dado que este es el que se reporta comercialmente (aunque muchas veces también se reporta el peso molecular viscosimétrico), los valores obtenidos tienen un orden de alrededor de 100,000, siendo éste comparable al de algunos materiales HIPS comerciales. De acuerdo a las investigaciones de Soderquist y Dion ⁵⁰, la resistencia al impacto aumenta con el peso molecular de la matriz pero las propiedades de flujo, como la rapidez de flujo del polímero fundido, disminuyen ^{17, 50}; con estas premisas y observando los resultados de peso molecular de la matriz, es de esperarse que la resistencia al impacto sea mayor para las muestras como el MARC-HIPS-UNAM-00 o el MARC-HIPS-UNAM-08 y menor para el MARC-HIPS-UNAM-06, aunque hay que considerar que las variaciones de peso molecular no son tan grandes.

Tabla 3. 4.1 Distribución de Pesos Moleculares de los HIPS

MUESTRA	MN	MW	MP	POLIDISPERSIDAD
MARC-HIPS-UNAM-00	113938	303191	277991	2.66
MARC-HIPS-UNAM-01	98567	291918	257728	2.96
MARC-HIPS-UNAM-03	100354	291588	297488	2.91
MARC-HIPS-UNAM-06	89777	287778	275723	3.20
MARC-HIPS-UNAM-08	113873	306300	302458	2.69
MARC-HIPS-UNAM-12	94618	279752	261091	2.96

Los valores de polidispersidad son usuales para polimerización por radicales libres y tal y como sucede con los valores de M_n las diferencias entre la polidispersidad de las muestras

no son grandes, lo cual indica que las condiciones de reacción se controlaron lo suficiente para mantener cierta homogeneidad en el crecimiento del polímero.

En la figura 3.4.1 se presenta el cromatograma correspondiente a la muestra MARC--HIPS-UNAM-01, en él se observa que la distribución de pesos moleculares es monomodal y se asemeja a una distribución normal. El resto de los cromatogramas se presentan en el Apéndice A; todos ellos fueron similares a el del MARC-HIPS-UNAM-01.

Es evidente que no se puede establecer alguna relación entre el peso molecular de la matriz y el tipo de copolímero usado como compatibilizante. Por el contrario, es posible que la cantidad de hule si llegue a afectar la conversión de estireno, esto se debe a que existe competencia entre las reacciones de homopolimerización de estireno y la de injerto de estireno en polibutadieno ya que se esperaría que esta última aumentara al incrementar la proporción de hule ¹².

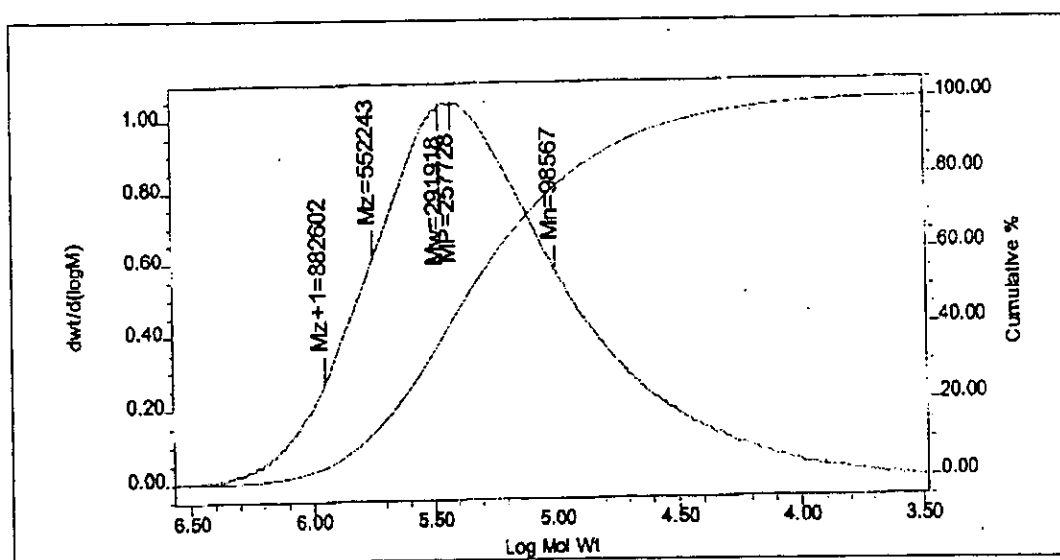


Figura 3. 4.1 Cromatograma del MARC-UNAM-HIPS-01

Es importante hacer notar que el peso molecular que se reporta es sólo de la parte soluble del HIPS y no de la parte insoluble formada por el polibutadieno injertado y entrecruzado o gel. No se determinó el porcentaje de gel pero sí se realizó una prueba cualitativa disolviendo la parte soluble del HIPS en tolueno, permaneciendo únicamente la fracción insoluble formada por el gel. Por otra parte el peso molecular del hule influye

considerablemente en el tamaño de partícula ¹², por lo que sería interesante para próximos estudios determinar el peso molecular del gel para poder relacionarlo con el tamaño de partícula.

3.4.2 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)

El análisis térmico que se les practicó a los HIPS fue la calorimetría de barrido diferencial, con el cual se obtuvo la temperatura de transición vítrea (T_g) del HIPS. Sólo fue posible determinar la T_g de la parte del poliestireno, pues las cantidades de polibutadieno fueron relativamente pequeñas lo cual dificulta la determinación de su T_g y prácticamente no se aprecia en los termogramas. La Tabla 3.4.2 contiene los resultados de este análisis, con los respectivos valores de la T_g para cada polímero.

Tabla 3.4.2 Temperatura de transición vítrea de los SBR's

MUESTRA	TG DE LA PARTE DE PS (°C)
MARC-HIPS-UNAM-00	87.90
MARC-HIPS-UNAM-01	103.13
MARC-HIPS-UNAM-03	102.22
MARC-HIPS-UNAM-06	101.56
MARC-HIPS-UNAM-08	102.32
MARC-HIPS-UNAM-12	101.79

En principio, la temperatura de transición vítrea no es una propiedad que refleje la composición del HIPS (el tipo y cantidad de modificador), lo cual se aprecia en los resultados mostrados en la Tabla 3.4.2, pues el valor de T_g para poliestireno cristal es cercano a 100°C y la mayoría de los valores de los HIPS analizados estuvieron alrededor de este valor. El único de los HIPS que tuvo un valor de T_g lejano fue el MARC-HIPS-UNAM-00, el cual fue sintetizado empleando únicamente PB. El termograma de este HIPS se muestra en la Figura 3.4.2; en él se aprecia que la línea base está bien definida y el cambio de pendiente es claro por lo que la diferencia del valor no se debe a deficiencias en el cálculo de la T_g . Una posible explicación podría ser la presencia de una mayor cantidad de gel, lo cual se esperaría al tener un porcentaje más grande de polibutadieno, sin embargo, no se tiene la información suficiente para dar una afirmación tan concluyente. Para esto tendría que establecerse algún tipo de correlación entre la cantidad de gel en el HIPS y la temperatura de transición vítrea, pues es probable que este efecto sea parecido al fenómeno que ocurre con los copolímeros aleatorios de estireno y butadieno y las T_g 's de estos últimos sufran una especie de balance que origine una única temperatura de transición.

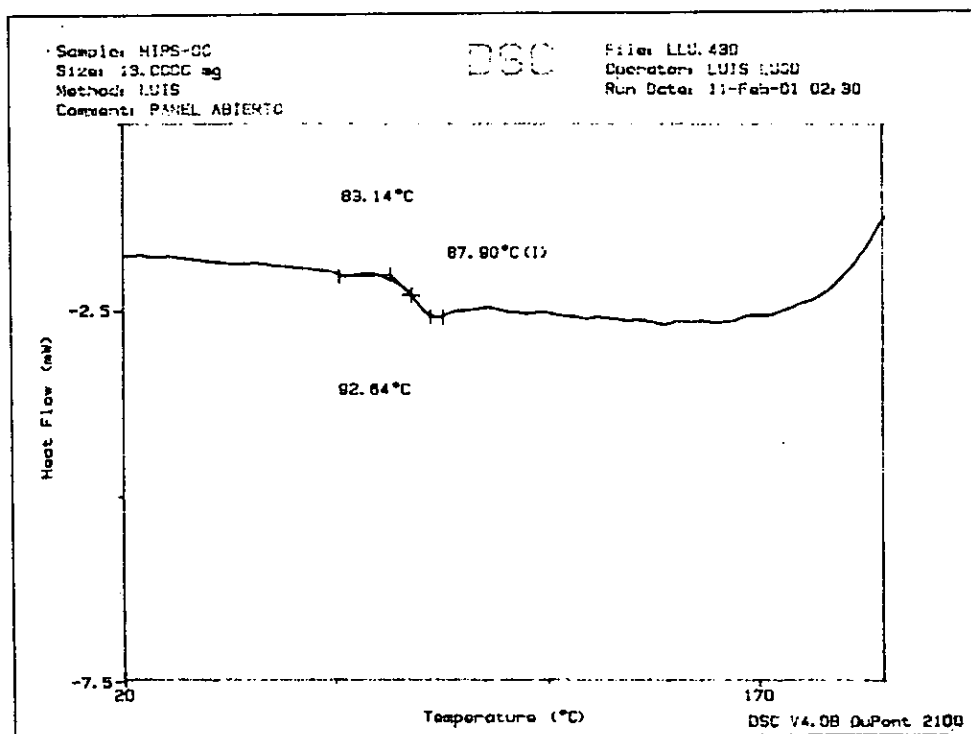


Figura 3. 4.2 Termograma del MARC-UNAM-HIPS-00.

Finalmente, es recomendable determinar la Tg del elastómero dentro de la matriz de poliestireno pues esta propiedad es fundamental en la modificación de las propiedades mecánicas del plástico y se sabe que mientras menor es la Tg del elastómero beneficia la resistencia al impacto del HIPS ¹⁴.

3.4.3 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PERLA

El tamaño de perla del HIPS es un parámetro relacionado directamente con las condiciones de agitación y la formulación en la etapa de suspensión, que con los parámetros morfológicos del plástico y por tanto no influye sobre las propiedades intrínsecas del poliestireno de alto impacto. Sin embargo, es muy importante controlar el tamaño de perla, pues de ello dependerá el éxito de su procesamiento; mientras mayor sea el tamaño de las partículas será más difícil inyectar o extrudir el material. De ahí que sea conveniente obtener un tamaño de perla en un rango de 1 - 5 mm; fuera de ese rango se presentaron dificultades en el manejo de los HIPS, pues fue necesario moler los materiales con tamaño de perla grande. Por ello se llevaron a cabo una serie de pruebas preliminares que permitieron definir las condiciones de reacción tanto para la etapa en masa como para la etapa en suspensión que permitieran obtener perlas del tamaño deseado. Así, se establecieron una velocidad de agitación de 300 rpm durante el proceso en suspensión; y una relación agua/monómero de 1.1, ya que al incrementar la cantidad de agua el tamaño de las perlas disminuye y por el contrario, al aumentar la cantidad de monómero las perlas toman formas de lentejas y su tamaño aumentaba.

En la Tabla 3.4.3 se muestran los resultados de la determinación de tamaño de perla. Los tamices empleados estuvieron dentro de un rango de tamaños entre 0.4 mm y 5mm. De las muestras de HIPS analizadas se obtuvo que el MARC-HIPS-UNAM-00 fue el que presentó la distribución de tamaños más grande, es decir, está sesgada hacia valores mayores de 3 mm.

Tabla 3. 4.3 Distribución del tamaño de perla (en porcentaje) de las muestras de HIPS

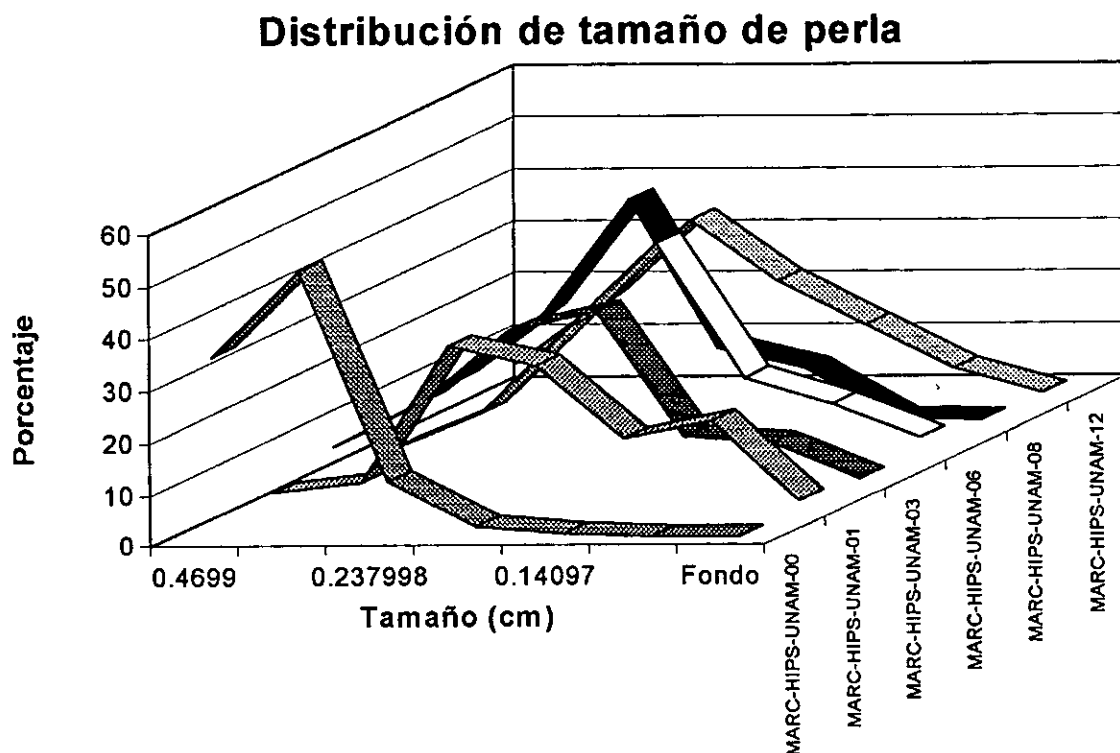
MEDIDA (CM)	MARC- HIPS- UNAM-00	MARC- HIPS- UNAM-01	MARC- HIPS- UNAM-03	MARC- HIPS- UNAM-06	MARC- HIPS- UNAM-08	MARC- HIPS- UNAM-12
0.4699	34.9011	3.4694	6.8800	1.1600	8.5141	6.3872
0.33274	51.4179	5.3469	15.3200	7.8400	21.3655	18.4830
0.237998	10.9835	31.4694	28.9200	24.2800	43.1727	33.7725
0.167894	2.0750	27.6327	32.5600	40.1600	14.6185	22.0359
0.14097	0.6225	13.5918	8.5600	14.3600	10.6426	13.6128
0.041656	0.0000	16.9796	7.3200	9.2800	1.0442	5.2295
Fondo	0.0000	1.5102	0.4400	2.9200	0.6426	0.4790

Las gráficas de distribución de tamaño de perla de cada una de las muestras de HIPS se incluyen en el Apéndice G. En ellas se puede apreciar que, con excepción del MARC-HIPS-UNAM-00, la forma de las distribuciones asemeja una distribución normal; los valores de tamaño promedio de cada muestra se presentan en la Tabla 3.4.4, y el promedio del tamaño de partícula (considerando un promedio global de todas las muestras) para la formulación de agentes de suspensión usada, con una velocidad de agitación en la etapa de 300 rpm y con una relación de agua/monómero de 1.1 es 2.4 mm.

Tabla 3.4. 4 Promedio del tamaño de perla de los HIPS.

MUESTRA	PROMEDIO DE TAMAÑO DE PERLA (mm)
MARC-HIPS-UNAM-00	3.66
MARC-HIPS-UNAM-01	1.82
MARC-HIPS-UNAM-03	2.22
MARC-HIPS-UNAM-06	1.81
MARC-HIPS-UNAM-08	2.54
MARC-HIPS-UNAM-12	2.30

En la gráfica 3.4.1 se presentan las distribuciones de tamaños de perlas o lechos de todos los HIPS, en esa gráfica se aprecia mejor la semejanza de las distribuciones y la tendencia de la distribución del MARC-UNAM-HIPS-00 hacia tamaños mayores, también se distingue la acumulación de las distribuciones entre las medidas de 1.6 y 2.4 mm.



Grafica 3. 4.1 Distribución de tamaños de perla de las muestras de HIPS

La ecuación de Vermeulen-Williams-Langlois es una correlación para predecir el tamaño de partícula promedio:

$$\frac{\varphi}{f(\theta)L} = K \left(\frac{N^2 L^3 \rho}{\sigma} \right)^{-0.6}$$

donde φ es el diámetro promedio de la perla (o diámetro de Sauter), K es un factor de escalamiento (o forma), L es el diámetro del agitador, N es la velocidad de agitación (en RPM), ρ es la densidad promedio de las fases, σ es la tensión superficial, y $f(\theta)$ es una función de la fracción de los volúmenes de las fases; el término entre paréntesis es una variante del número de Weber.

Con este antecedente, se intentó que las variables de las que depende el tamaño de perla, (el diámetro del agitador, la velocidad de agitación, densidad promedio de las fases, la tensión superficial y fracción de los volúmenes de las fases) fueran las mismas para cada una de las síntesis.

Se empleó una combinación de dos impulsores, una ancla y una hélice, para cada una de las pruebas, pero también es posible utilizar un impulsor helicoidal. La velocidad de agitación se mantuvo en 300 rpm, pero debido a los cambios en la viscosidad dentro del seno de la reacción hubo fluctuaciones de la velocidad de agitación siendo este el factor que probablemente generó las diferencias en las distribuciones de tamaño de perla para los HIPS. La densidad promedio entre las fases es otra variable que pudo tener efecto sobre el tamaño de partícula de las perlas, pues la solución de PS en estireno (junto con la fase dispersa de PB en estireno) obtenida de la etapa en masa fue diferente en cada síntesis, pues la conversión en esta etapa para cada prueba no fue la misma (ver Gráfica 3.2.3). Es decir, la suspensión para cada una de las síntesis comenzó con una densidad promedio diferente. La tensión superficial no varió, dado que la formulación de agentes de suspensión fue la misma para cada prueba. La fracción volumétrica de las fases también fue la misma, pues siempre se maneja una relación de 1.1:1 entre el agua y el estireno.

3.4.4 IMPACTO IZOD RANURADO

Una de las pruebas más importantes que se aplican en general a los plásticos de ingeniería es la de impacto Izod ranurado; mediante esta prueba se obtiene un valor de resistencia a la fractura que es característico del material en cuestión y en términos de la norma ASTM D-256 para estandarizar el procedimiento con que se determina. Como se explicó en el desarrollo experimental, para realizar las pruebas de impacto se emplearon especímenes obtenidos por inyección cuyas dimensiones están de acuerdo con la norma antes mencionada y a los cuales se les fabricó la ranura con una sierra adaptada especialmente para conseguir el ancho y el ángulo especificados. Esto es importante para el éxito de la prueba pues la norma ASTM D-256 ⁴⁰ aclara que deficiencias en la ranura afectan notablemente los resultados. La ranura en el espécimen tiene la finalidad de concentrar la tensión, minimizar la deformación plástica y asegurar la fractura en la zona alrededor de ella ⁴⁰. Los especímenes examinados presentaron homogeneidad en las características de la

ranura, lo cual se advierte simplemente por medición con el vernier y observación, aunque se puede apreciar en los resultados contenidos en el Apéndice H una cierta dispersión de los valores de impacto Izod existente entre las muestras pertenecientes a un mismo material, estas variaciones podrían deberse tanto a defectos en la ranura como a deficiencia en el modo de apretar el espécimen para sujetarlo en la base del péndulo o a la presencia de impurezas en el material. En la Tabla 3.4.5 se presentan los resultados de impacto Izod de los seis HIPS sintetizados en este trabajo y de uno comercial para efectos de comparación conseguidos al promediar el valor de 10 especímenes por muestra. En esa misma tabla se incluye la desviación estándar de las pruebas. Como se observa los valores de desviación estándar fueron altos, ya que en promedio su magnitud estuvo alrededor de 2 J/m (representa un error entre el 5 y el 10%).

De acuerdo a los promedios mostrados en la Tabla 3.4.5 la mayoría de los HIPS sintetizados tuvieron valores de impacto Izod relativamente bajos, pues conforme a la norma ASTM D-4549 ⁵¹ se considera poliestireno de alto impacto a partir de 80 J/m (para muestras inyectadas); con valores cercanos a 40 J/m se cataloga como de medio impacto. EL HIPS-2950 es un poliestireno de medio impacto comercial fabricado por RESIRENE y cuyo valor de impacto Izod es de 27 J/m; este plástico se empleó como una referencia para compararlo con el resto de los HIPS. Confrontando el valor reportado por el fabricante con el obtenido se aprecia que no existe un gran margen de diferencia, por lo que se validan los resultados de los demás.

Tabla 3.4.5 Resultados de Impacto Izod ranurado de las muestras de HIPS

MUESTRA	IMPACTO IZOD RANURADO	
	Promedio (J/m)	Desv. Est.
MARC-HIPS-UNAM-00	29.70	2.09
MARC-HIPS-UNAM-01	67.76	1.68
MARC-HIPS-UNAM-03	30.38	2.50
MARC-HIPS-UNAM-06	33.34	2.01
MARC-HIPS-UNAM-08	44.26	1.98
MARC-HIPS-UNAM-12	31.06	1.80
HIPS 2950 (comercial)	25.73	2.58

El HIPS que presentó el valor más alto de impacto Izod fue el MARC-HIPS-UNAM-01; para explicar este resultado se analizan tanto el peso molecular de la matriz de PS, las características del copolímero, el porcentaje de hule y el tamaño de partícula, aunque esta última no se midió y sólo se cuenta con las micrografías del MARC-HIPS-UNAM-01 y MARC-HIPS-UNAM-03.

Según presentan Soderquist y Dion ⁵⁰ en un sumario de relaciones de propiedades de HIPS comerciales producidos en masa el reforzamiento del poliestireno aumenta al incrementar el porcentaje de hule. Esta afirmación no aplica en el presente trabajo, pues la diferencia entre las cantidades de hule no fueron grandes ya que la idea original era tener porcentajes iguales de hule en cada una de las muestras (8%) y por tanto no se puede emplear este parámetro para explicar las diferencias en la resistencia al impacto. Otro de los parámetros que se conoce que afecta la resistencia al impacto es el peso molecular de la matriz de PS. Echte ¹⁷ manifiesta que si se aumenta el peso molecular de la matriz entonces se eleva la resistencia al impacto. De la Tabla 3.4.1 se puede ver que los pesos moleculares de los HIPS no presentan grandes diferencias, por lo que no es posible atribuir a este factor la variación en la resistencia al impacto, pues el HIPS que tuvo el mayor valor de impacto Izod no fue el de mayor peso molecular. Respecto a las propiedades del compatibilizante, no hay referencia que explique como afectan sobre las propiedades mecánicas de los HIPS. Este trabajo sirve como antecedente para un estudio más profundo sobre este tema y es por ello que el contenido del mismo incluía la caracterización de los copolímeros. Uno de los puntos interesantes que versan en este sentido fue el referente a la microestructura de los SBR's, dado que el único SBR que presentó un alto contenido de enlaces vinilo fue el SBR-01 el cual se empleó como compatibilizante del MARC-UNAM-HIPS-01. Una hipótesis es que los enlaces 1,2 vinilos pueden producir una mayor cantidad de injerto dado que el doble enlace "cuelga" de la cadena, y por tanto afectan la morfología y el tamaño de las partículas de elastómero. Otra posibilidad es que con este tipo de compatibilizantes con bloques de PB con alto porcentaje de enlaces 1,2 vinilos la tensión superficial entre las fases dentro del HIPS se reduzca, dado que es probable que la compatibilización se más efectiva. A pesar de ello, es muy apresurado intentar dar una interpretación a este efecto, por lo que se justifica el realizar más investigaciones sobre este tema.

Por último, se realizó TEM únicamente a las muestras de MARC-UNAM-HIPS-01 y MARC-UNAM-HIPS-03, de esas micrografías se puede apreciar que el tamaño de partícula obtenido para las dos muestras oscila alrededor de $0.1\ \mu\text{m}$, el cual es un valor muy bajo para poder reforzar el plástico. Sobre este tema se han realizado una gran cantidad de investigaciones, destacando las de Keskkula ²⁶. Un tamaño de partícula entre 1 y $10\ \mu\text{m}$ es el ideal para reforzar el PS, pues valores más grandes ya no favorecen el reforzamiento y valores menores benefician el brillo en lugar de la resistencia al impacto.

3.4.5 PRUEBA DE TENSION

Uno de los principales objetivos que se busca alcanzar con la síntesis de HIPS es el obtener un material que tenga alta resistencia mecánica y alto módulo de elasticidad, lo cual se logra con la adición de un hule (el cual tiene un módulo elástico menor que el de la matriz de PS), pues las partículas formadas con base en este material actúan como concentradores de esfuerzos ¹⁴. Del mismo modo, el HIPS absorbe más energía en una prueba de tensión porque tiene una mayor elongación a la ruptura, la cual sólo puede alcanzarse como un resultado de la cedencia de la matriz. Las partículas de hule promueven la creación de múltiples "grietas" (crazing) que provocan una disminución en el módulo y en el esfuerzo de cedencia, alcanzando una alta elongación antes de la ruptura ¹⁴. En este trabajo se realizaron pruebas de tensión para determinar el esfuerzo al ceder, a la ruptura y el módulo de elasticidad para ver la relación que puede existir entre la resistencia al impacto y a la tensión. Se ha reportado ⁵¹ que los valores de tensión al ceder previstos para poliestireno modificado con hule procesado por inyección se encuentran entre 16 y 20 MPa para alto impacto y entre 22 y 34 MPa para medio impacto. Respecto al módulo se especifica que para alto impacto se encuentra entre 1600 y 2000 MPa y para medio impacto entre 2000 y 2500 MPa ⁵¹. En la Tabla 3.4.6 se presentan los resultados de las pruebas de tensión, incluyéndose la desviación estándar de cada muestra. Se realizaron siete corridas de cada una de ellas conforme a lo establecido en la norma ASTM D-638 ⁴¹, según lo cual se necesitan como mínimo cinco especímenes por cada muestra para obtener un valor promedio representativo de cada material. Los resultados de las pruebas se presenta en el Apéndice E; en él se muestran los valores obtenidos para cada uno de los especímenes.

Tabla 3. 4.6 Resultados de las pruebas de tensión para las muestras de HIPS.

MUESTRA	TENSION					
	A cede (Mpa)	Desv. Est.	A ruptura (Mpa)	Desv. Est.	Modulo (Mpa)	Desv. Est.
MARC-UNAM-HIPS-00	39.27	2.48	34.41	1.53	1214.0	35.0
MARC-UNAM-HIPS-01	23.81	0.52	21.41	0.58	914.5	96.4
MARC-UNAM-HIPS-03	31.01	0.56	28.88	0.57	1078.0	56.0
MARC-UNAM-HIPS-06	34.42	0.48	32.70	0.52	1146.0	22.0
MARC-UNAM-HIPS-08	32.65	0.82	29.39	0.96	1170.0	103.0
MARC-UNAM-HIPS-12	30.73	0.97	29.49	1.05	1053.0	30.8
HIPS 2950 (comercial)	31.85	1.26	25.55	0.56	1274.0	50.0

Al comparar los resultados de resistencia al impacto izod (Tabla 3.4.5) con los de esfuerzo de tensión (Tabla 3.4.6) y considerando los valores estándares incluidos en la norma ASTM D-4549 se nota que el MARC-UNAM-HIPS-01 presenta una tendencia hacia el alto impacto y un bajo módulo de elasticidad, no obstante, presenta una resistencia a la tensión al cede como un material de medio impacto, por lo que es un material que resiste el impacto adecuadamente pero no soporta demasiada deformación por tensión. El resto de los materiales caen dentro de la clasificación de medio impacto, aunque los valores de impacto Izod de la mayoría son bajos. Dado que los valores de módulo fueron muy bajos en todos los casos, es recomendable verificar para trabajos posteriores la certidumbre de la prueba. Por último, se apreció una tendencia que consiste en que al incrementar el impacto del material el módulo elástico y la resistencia a la tensión disminuyen, tendencia que se reporta incluso en la misma norma ASTM D-4549 por lo que era un comportamiento esperado.

3.4.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La microscopía electrónica es una prueba que ayuda a identificar la morfología del HIPS, ya que permite apreciar características del material (HIPS) tal como: la configuración y tamaño de las partículas, la existencia de oclusiones, la presencia de grietas (crazes) y/o cavidades y la homogeneidad del material.

En la Figura 3.4.3 se muestra una microscopía para describir lo que es una oclusión, una grieta o craze y la morfología de las partículas de HIPS. En la figura se aprecia que la morfología de los HIPS es la llamada morfología de salami, pues las partículas asemejan una rebanada de salami. Las oclusiones de PS son abundantes y de diferentes tamaños; las partículas son de alrededor de 1 μm de diámetro; las grietas son las líneas oscuras entre las partículas.

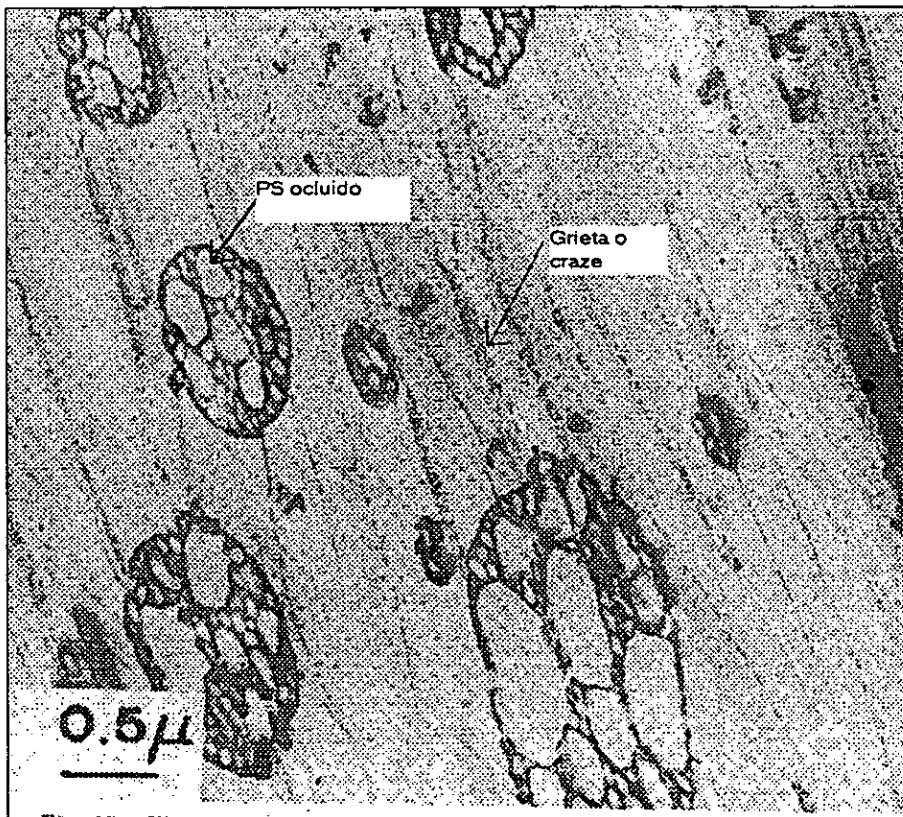


Figura 3.4. 3 Microscopía de transmisión de HIPS

Desafortunadamente no fue posible realizar microscopía a todos los materiales y sólo se obtuvieron para dos de ellos; el MARC-UNAM-HIPS-01 y el MARC-UNAM-HIPS-03. De la Figura 3.4.4 a la Figura 3.4.7 se muestran cuatro de los microgramas pertenecientes al MARC-HIPS-UNAM-01 y del MARC-HIPS-UNAM-03.

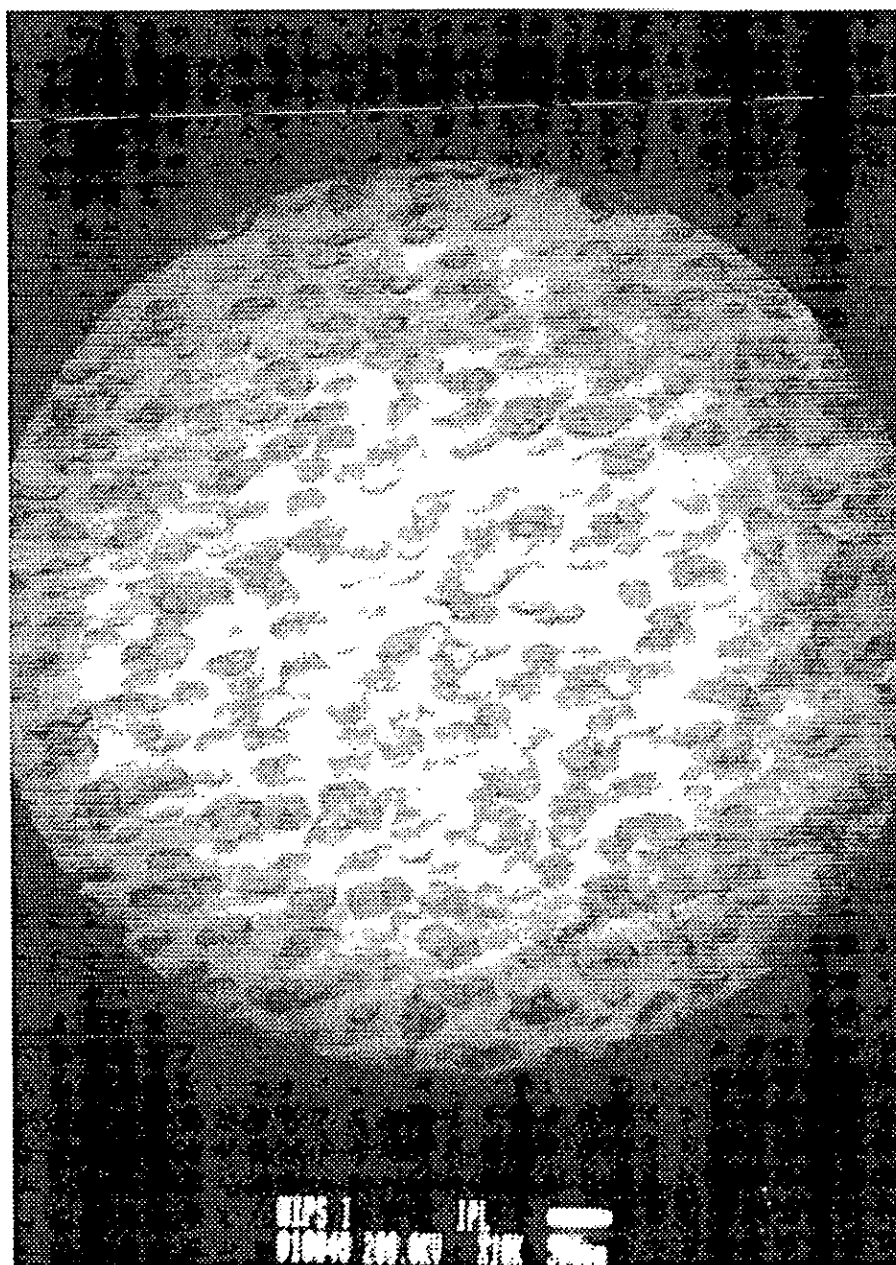


Figura 3. 4.4 Microgramas de TEM del MAR-UNAM-HIPS-01 (10K aumentos)

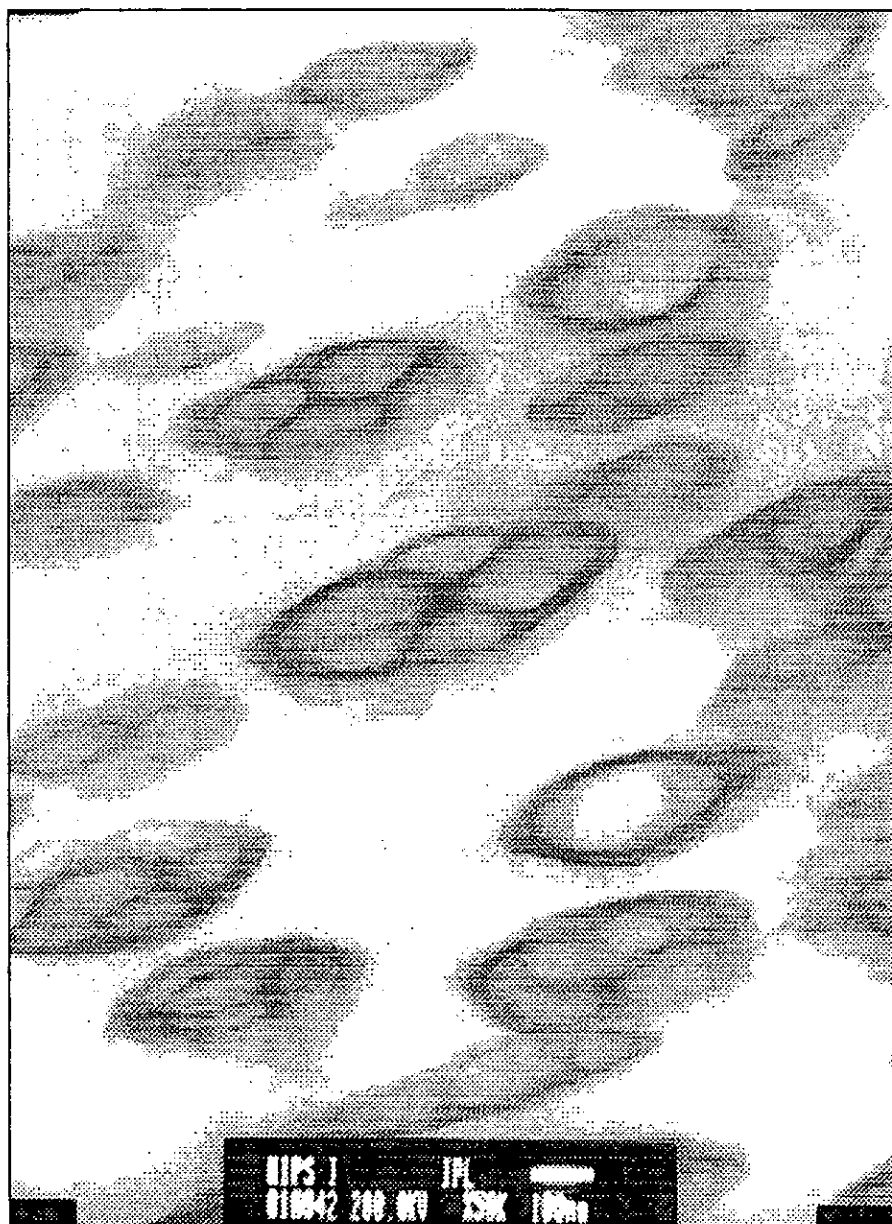


Figura 3.4. 5 Microscopía de transmisión de MARC-HIPS-UNAM-01 (50K aumentos)

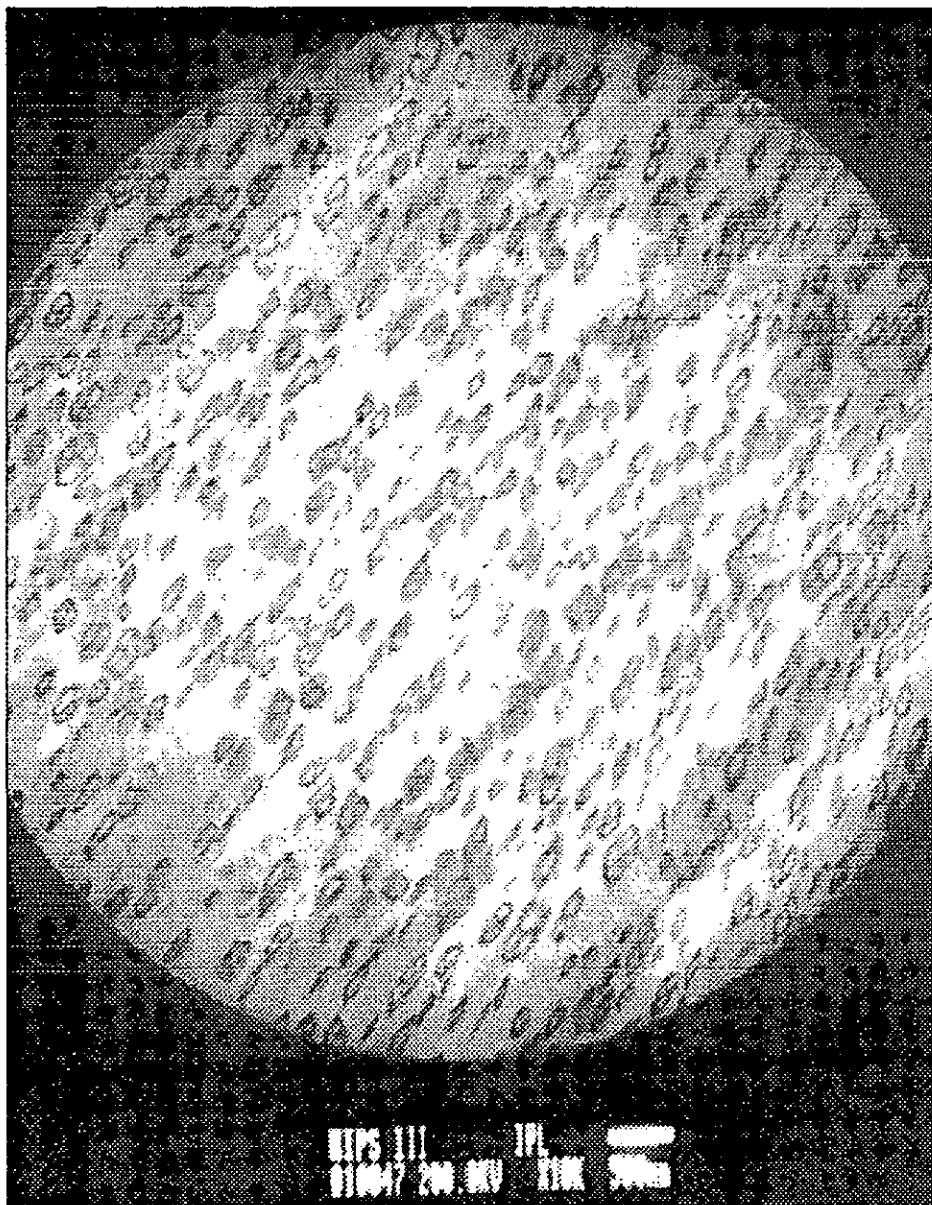


Figura 3.4. 6 Microscopía de transmisión de MARC-HIPS-UNAM-03 (10K aumentos)

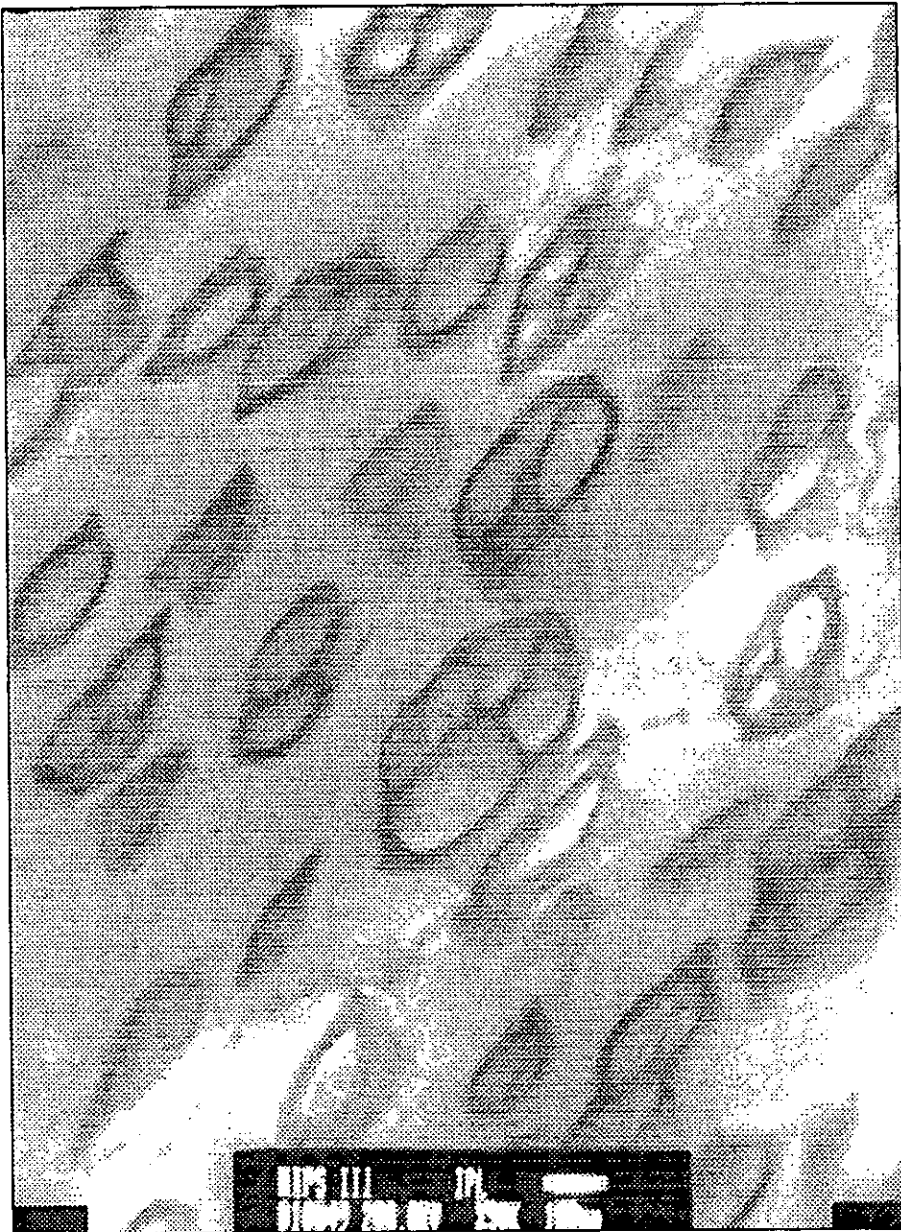


Figura 3.4. 7 Microscopía de transmisión de MARC-HIPS-UNAM-03 (50K aumentos)

En la Figura 3.4.4 se observa la distribución de partículas para el MARC-HIPS-UNAM-01, en ella se puede observar una distribución uniforme, es decir, la distribución es monomodal pues las partículas son aproximadamente del mismo tamaño. Comparando con la Figura 3.4.6, perteneciente al MARC-HIPS-UNAM-03, se aprecia que las partículas de elastómero en este HIPS son más pequeñas que las del MARC-HIPS-UNAM-01, pero la distribución también es monomodal. En estas micrografías no se observa la presencia de grietas. El tamaño de las partículas es cercano a $0.1\ \mu\text{m}$, el cual es un tamaño muy pequeño para el reforzamiento del poliestireno, pues como ya se mencionó, el tamaño de partícula para reforzamiento de poliestireno debe estar en el rango de $1\ \mu\text{m}$ a $10\ \mu\text{m}$ ²⁶, con todo, es preferible medir el tamaño de partícula a través de un analizador de imagen.

La Figura 3.4.5 muestra una ampliación del MARC-HIPS-UNAM-01 a 50000 aumentos, en ella se aprecia que la morfología de las partículas es de tipo salami y presentan una forma de ovoide y no circular. Las oclusiones en este material son pocas (alrededor de cuatro por partícula) pero son grandes y no se aprecia la existencia de grietas. Este es un factor importante, pues el crecimiento de grietas es uno de los parámetros relevantes en el reforzamiento ²⁸. En la Figura 3.4.7 se muestra la micrografía a 50000 aumentos para el MARC-HIPS-UNAM-03. En ella también se aprecia la presencia de una morfología tipo salami y con pocas oclusiones (tres o cuatro), pero también grandes y no hay presencia de grietas. El resto de las micrografías se presentan en el Apéndice F.

La única conclusión que podemos obtener de estas micrografías es que el tamaño de partícula es muy pequeño para modificar de modo importante la resistencia al impacto del HIPS, pues como se ha mencionado anteriormente, se necesita de un tamaño entre 1 y $10\ \mu\text{m}$ para tener algún efecto ^{14, 26}. Dado que la velocidad de agitación en la etapa de masa fue alta ($300\ \text{rpm}$), se esperaba que el tamaño de partícula fuera pequeño, aunque no se tenía noción de que tanto; por lo que se recomienda que para próximos trabajos se reduzca la velocidad de agitación. Otro parámetro importante del cual se busca deducir su efecto, es el uso de compatibilizante, en este caso copolímeros de estireno y butadieno (SBR), pues se sabe que su presencia ayuda a reducir la tensión interfacial entre las fases de elastómero y la matriz de PS.

A través de un diseño experimental más cuidadoso debe ser posible identificar la repercusión que tienen las propiedades de los compatibilizantes sobre los parámetros inherentes al HIPS, pues el tamaño de los bloques, la microestructura y el peso molecular de los mismos deben influir en la relación entre el copolímero y las fases presentes en el HIPS.

CONCLUSIONES.

A continuación se presentan las conclusiones derivadas de los análisis de los resultados presentados en el capítulo anterior, conforme a los objetivos planteados.

- Se dimensionó y monto un sistema de reacción para producir poliestireno de alto impacto a través de una polimerización por radicales libres empleando un proceso en masa suspensión, en el cual se puede controlar la temperatura, la presión, la velocidad de agitación y la dosificación de iniciador y monómeros.
- Se realizaron las pruebas de arranque del sistema de reacción mediante síntesis bien definidas de poliestireno de alto impacto con 8% en peso de una mezcla de elastómeros; polibutadieno como agente modificador y copolímeros lineales de estireno-butadieno en bloque como agentes compatibilizantes.
- Es posible realizar la síntesis controlada de HIPS empleando el sistema antes mencionado.
- Bajo las condiciones de reacción establecidas para la etapa de suspensión, esto es, manteniendo la misma formulación de agentes de suspensión, relación agua-monómero y velocidad de agitación, se pudo comprobar que el tamaño promedio de las perlas de HIPS dependerá de los niveles de agitación debida a los cambios de viscosidad en el seno de reacción y del nivel de conversión alcanzado en la etapa en masa.
- Los HIPS producidos presentaron valores de medio impacto, por arriba de 30 J/m, que son comparables al valor del HIPS comercial que se empleó como referencia, por lo que existió reforzamiento. Esto como consecuencia del tamaño de las partículas de elastómero y a que no se tuvo evidencia de la presencia de grietas (crazes) dentro de la matriz de PS de los HIPS analizados por TEM.
- El tamaño de partícula promedio del elastómero dentro de la matriz de PS de los HIPS sintetizados fue menor de 0.5 μm debido a la alta velocidad de agitación (300 rpm).
- Se encontró una tendencia que muestra que conforme aumenta la resistencia al impacto el módulo elástico y el esfuerzo de tensión disminuyen. Esto está de acuerdo a los resultados reportados por otros investigadores ¹⁴.

- Las muestras de HIPS analizadas por TEM muestran una morfología de tipo salami, y con pocas oclusiones.

RECOMENDACIONES:

- Es recomendable disminuir la velocidad de agitación en la etapa en masa, pues el tamaño de partícula se ve afectado considerablemente por este factor.
- Los compatibilizantes pueden tener efecto sobre la tensión interfacial entre las partículas de elastómero y poliestireno, pero es posible que también pueda afectar la morfología de las partículas. Una posible continuación de este trabajo es la investigación del efecto de la microestructura, morfología y composición de los copolímeros de butadieno y estireno en la morfología de las partículas de elastómero y por tanto en las propiedades mecánicas del HIPS.

BIBLIOGRAFÍA

- 📖 STEVENS, Malcolm; "Polymer Chemistry. An Introduction"; Oxford University Press; Second Edition, 1990.
- 📖 ODIAN, George; "Principles of Polymerization"; John Wiley & Sons; Second Edition, 1981.
- 📖 KROCHWITZ, J. ; "Polymers: Polymer Characterization and Analysis"; John Wiley & Sons; 1990.
- 📖 HUNT, B.; JAMES, M.; "Polymer Characterisation"; Blackie Academic & Professional; First Edition, 1993.
- 📖 CAMPBELL, D.; WHITE, J.; "Polymer Characterization. Physical Techniques"; Chapman & Hall; First Edition, 1989.
- 📖 KOENIG, Jack; "Spectroscopy of Polymers"; ACS Professional Reference Book; 1992
- 📖 SUN, S. F.; "Physical Chemistry of Macromolecules. Basic Principles and Issues"; Wiley & Sons, Inc.; 1994
- 📖 BUCKNALL, C.; "Deformation Mechanisms in Rubber-Toughened Polymers" in Polymer Blends, Volume 2, John Wiley & Sons, Inc., 2000
- 📖 MANSON, J.; SPERLING, H.; "Polymer Blends and Composites"; plenum Press, 1976
- 📖 HATAKEYAMA, T.; "Thermal Analysis. Fundamentals and applications to polymer science", John Wiley & Sons, 1999
- 📖 BROWN, M.; "Introduction to Thermal Analysis. Techniques and applications", Chapman & Hall; 1995
- 📖 SPERLING, L.; "Introduction to physical polymer science"; Second Edition, Wiley Interscience, New York, 1992

REFERENCIAS

- 1) Dunlop, R. D.; *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 40, No. 4, April 1948
- 2) IMPI; Seminario "La era del plástico: Polímeros de Estireno", 1994
- 3) Ostromislensky, I. U.S. Patent 1 613 673, 1927
- 4) Allen I. Jr.; Marshall, W. R.; Wigthman, G. E.; U.S. Patent 2 496 653, 1943
- 5) Amos, J. L.; McCurdy, J. L.; McIntire, O. R.; U.S. Patent 2 694 692, 1950
- 6) Stein, R. S.; Walter, R. L. U.S. Patent 28 62 907, 1958, para Monsanto Chemical Company
- 7) E. Grulke en *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, " Edición, V. 16, 1989
- 8) J. Puig, E. Mendizábal en *Polymeric Materials Encyclopedia*, V. 9, 1996
- 9) D. Dickey, R. Hicks; *Chem. Eng.*, Feb. 2, 1976
- 10) L. Gates, J. Morton, P. Fondy; *Chem. Eng.*, May 24, 1976
- 11) Durst; Griffith, A.; Urbanic, A.; Van Essen W. ; in "Toughness and Brittleness of plastics", A.C.S 154, 1976
- 12) Riess, G. and Galliard, P. in *Polymer Reaction Engineering*; Hanser Publishers, 1983
- 13) Kruse, R. L. in "Copolymers, polyblends and composites", A.C.S. 142, 1975
- 14) Bucknall, C.; "Rubber - modified Plastics"
- 15) Tak Cheung Mui, E., et al.; *J. Appl. Polym. Sci.*, V. 27, 1395-1407 ; 1982
- 16) González, P. "Efecto de la microestructura de polímeros y copolímeros modelo de butadieno-isopreno sobre su Tg", Tesis de Licenciatura; UNAM, 2001
- 17) Echte, A. "Rubber - Toughened Plastics" A.C.S. 222, 1989
- 18) Nanasawa, A.; "High Impact Polystyrene" in *Polymeric Materials Encyclopedia*, V. 9, C.R.C-Press, 1996
- 19) Stein, D.; Fahrback, G.; in "Copolymers, Polyblends and composites", A.C.S. 142, 1975
- 20) Flumerfelt; R.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 11, No. 3, 1972
- 21) Freeguard, G. and Karmarkar, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 15, 1637-1663, 1971
- 22) Fischer, M., Hellmann, G.; *Polymer*, Vol. 37, No. 20, 4547-4554, 1996
- 23) Braun, D.; Fischer, M.; Hellmann, G.; *Polymer*, Vol. 37, No. 17, 3871-3877, 1996
- 24) Riess, G.; Jolivet, Y.; in "Copolymers, Polyblends and Composites", A.C.S. 142, 1975
- 25) Fischer, M., Hellmann, G.; *Macromolecules*, V. 29, 2498-2509, 1996
- 26) Keskkula, Henno; in "Rubber Toughened Plastics", A.C.S. 222, 1989
- 27) Okamoto, Y; Miyagi, H.; Kakugo, M.; *Macromolecules*, 24, 5639-5644, 1991

- 28) Okamoto, Y; Miyagi, H.; Kakugo, M. "Polystyrene, Rubber toughened" in *Polymeric Materials Encyclopedia*, V. 9, C.R.C-Press, 1996
- 29) Estenoz, D. et al; *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 62, 917-939, 1996
- 30) Villalobos, M.; Hamielec, A.; Wood, P.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 50, 327-343, 1993
- 31) Peng, F.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 40, 1289-1302, 1990
- 32) Tefera, N.; Weickert, K.; Westerterp, K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 63, 1649-1661, 1997
- 33) Rios-Guerrero, L.; Keskkula, H. Paul, D.; *Polymer*, 41, 5415-5421, 2000
- 34) Choi, J.; Ahn, K.; Kim, S.; *Polymer*, 41, 5229-5235, 2000
- 35) Dotson, N. ;" *Polymerization Process Modeling*"; VCH, 1993
- 36) J. Lacoste, F. Delor, et al; *J. App. Polym. Sci.*, 59, 1996, 953-959
- 37) Gutierrez Nava, M.; "Caracterización por RMN de ^{13}C y ^1H de polibutadienos y copolímeros de butadieno y estireno al azar y en bloque"; Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, 1999
- 38) Garcia Leiner, Manuel; "Estudio de la hidrogenación de polibutadieno en presencia de n-butil litio", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1997
- 39) K. Sardelis, H. Michels, G. Allen; *Polymer*, 1984, 25, 1011
- 40) Norma ASTM D 256-97 "Determining the Izod pendulum impact resistance of plastics"
- 41) Norma ASTM D 638-98 "Standard test method for tensile properties of plastics"
- 42) Hicks, R.; Morton, J.; Frnic, J.; *Chem. Eng.*, April 26, 1976
- 43) Platzer, Norbert; *Ind. Eng. Chem.*; Vol. 62, No. 1, January 1970; 6-20
- 44) Norma ASTM D 3314-92
- 45) Product Catalog Akzo Nobel, Initiators for polymer production
- 46) Odian, G.; "Principles of Polymerization"; Second Edition; 1981; Cap. 3
- 47) Stevens, M.; "Polymer Chemistry"; Second Edition, 1990, Cap. 6
- 48) Estenoz, D.; Valdez, E; Oliva, H.; Meira, G.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol 59, 861-885; 1996
- 49) Lee, A.; Rutherford, R. in "Polymer Handbook"; 2nd ed.; Wiley Interscience, 1975
- 50) Soderquist, M.; Dion, R.; en *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, " Edición, V. 16, 1989
- 51) Norma ASTM D 4549 - 98 "Standard specification for polystyrene molding and extrusion materials"
- 52) Omi, Shinzo; en *Polymeric Materials Encyclopedia*, V. 9, 1996

APÉNDICE A
CROMATOGRAMAS DE GPC

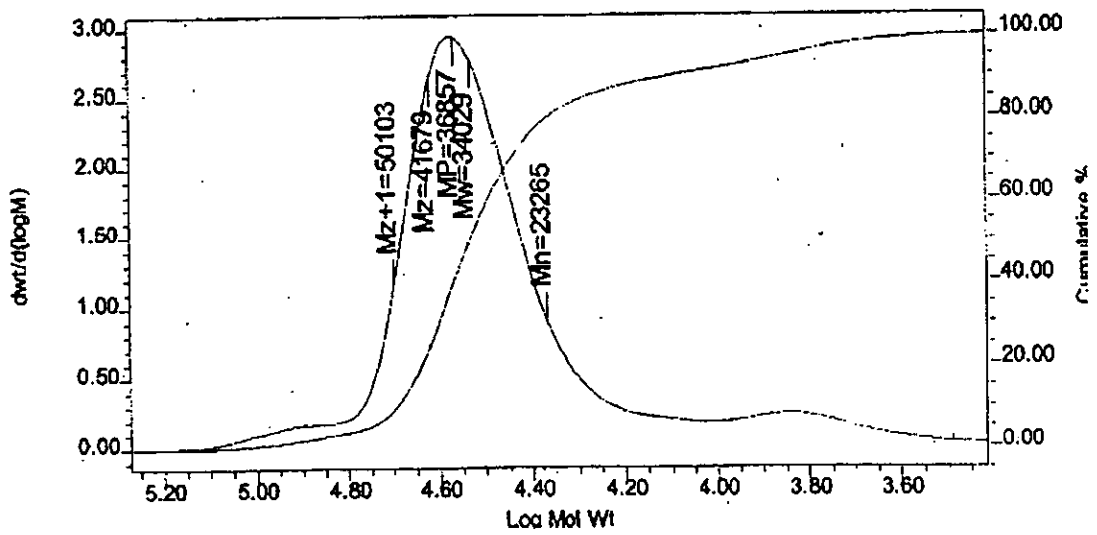
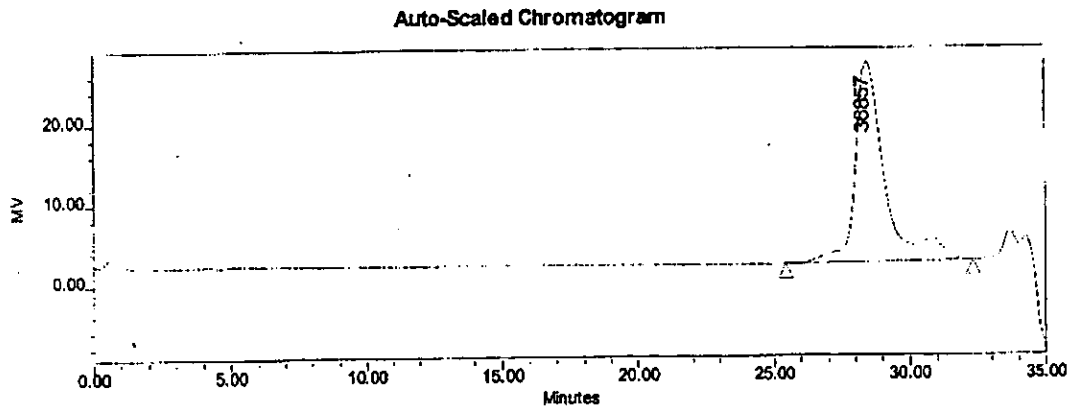


Figura A. 1 Cromatograma del SBR-01

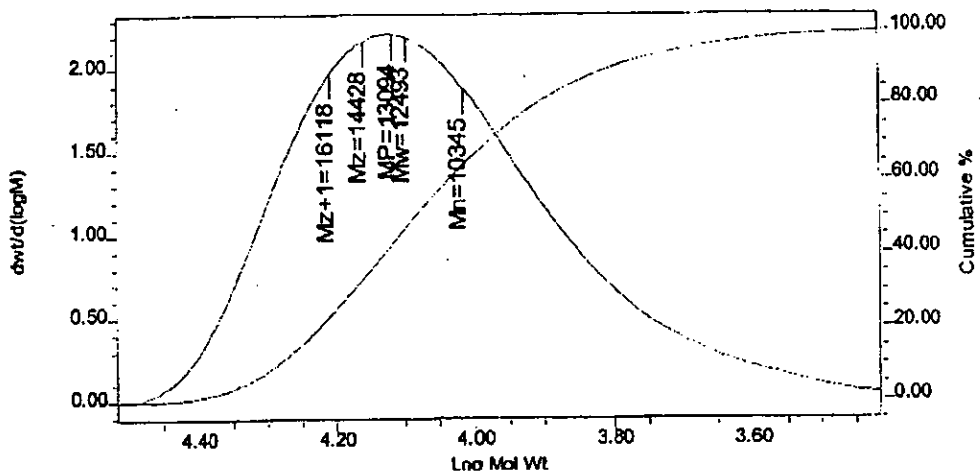
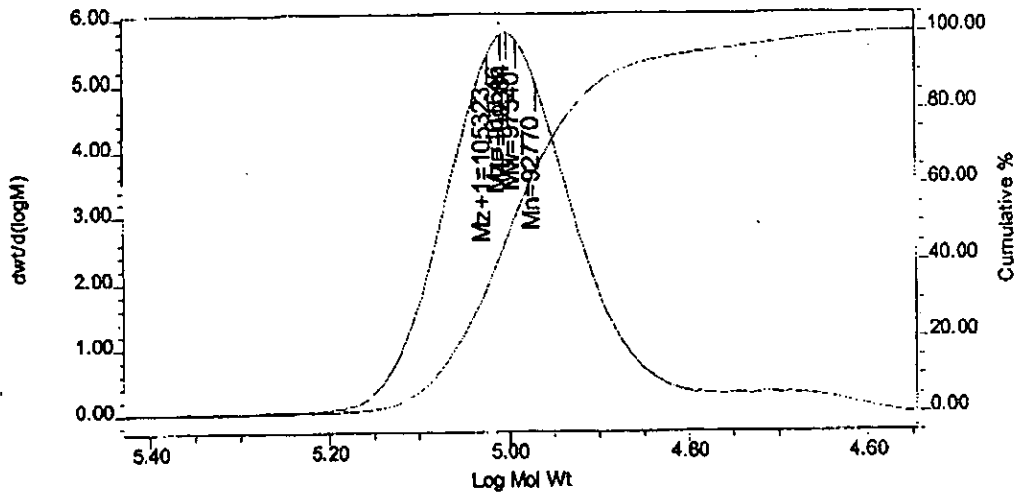
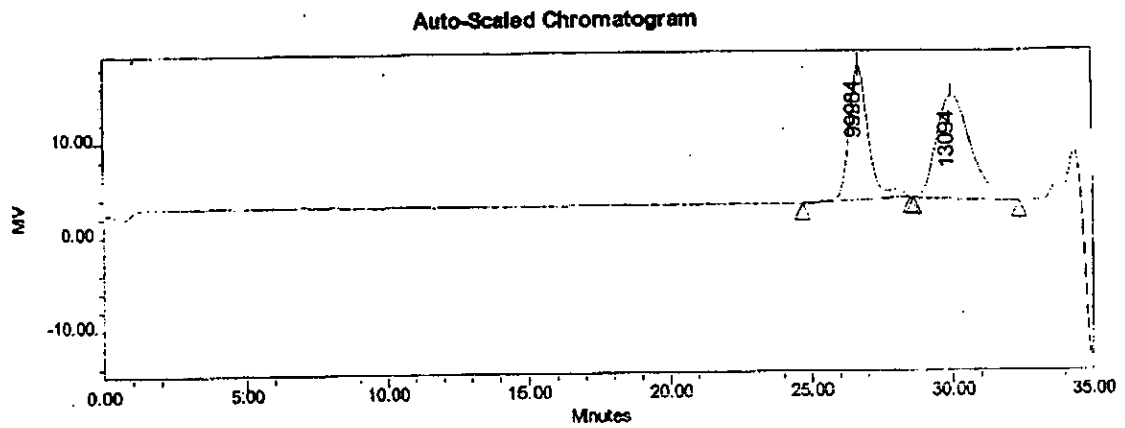


Figura A. 2 Cromatograma del SBR-03

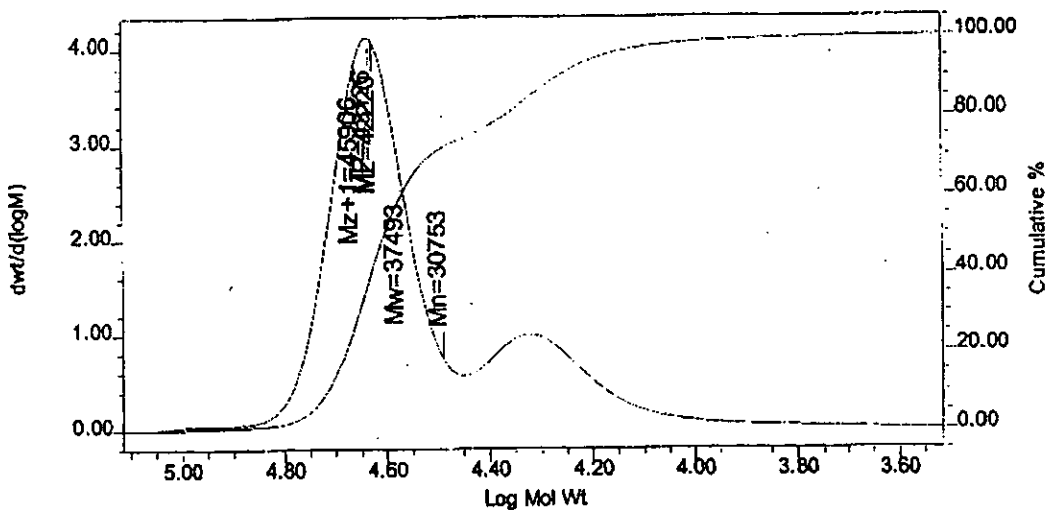
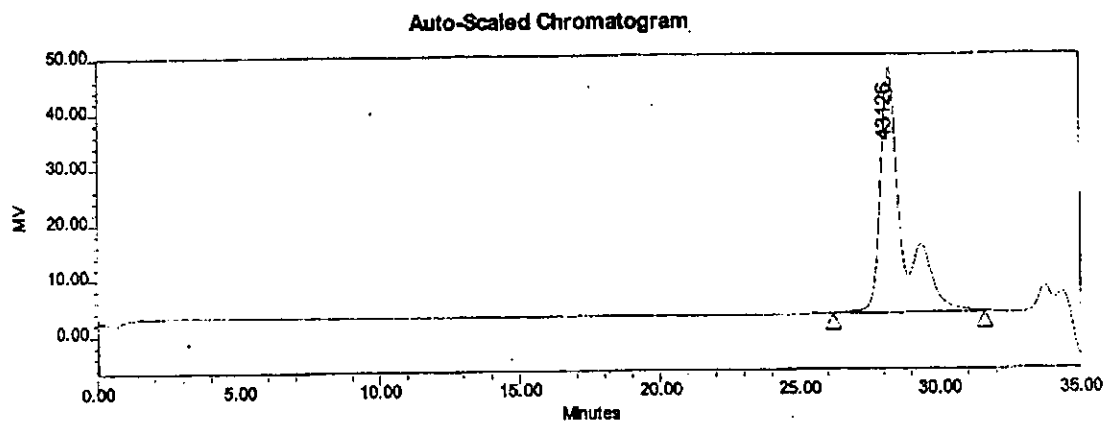


Figura A. 3 Cromatograma del SBR-06

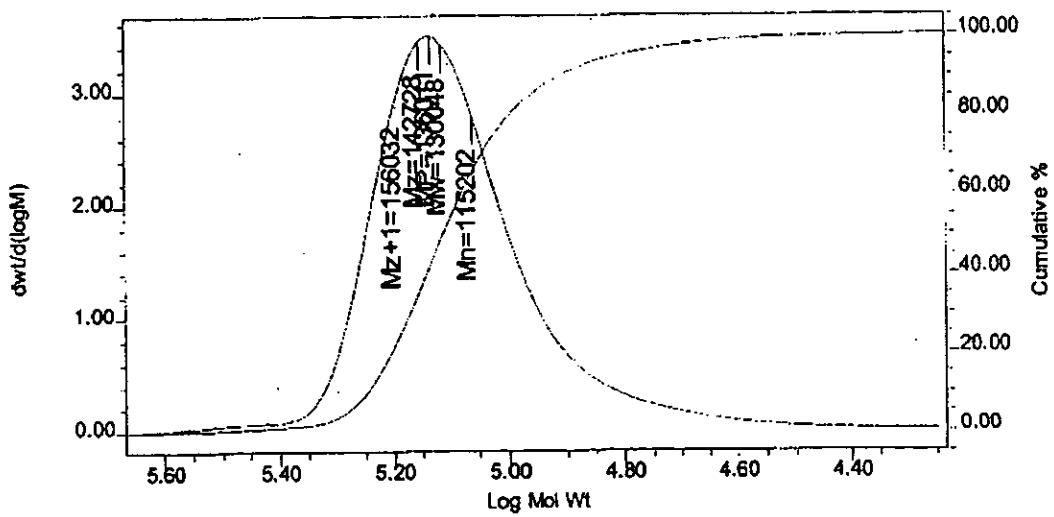
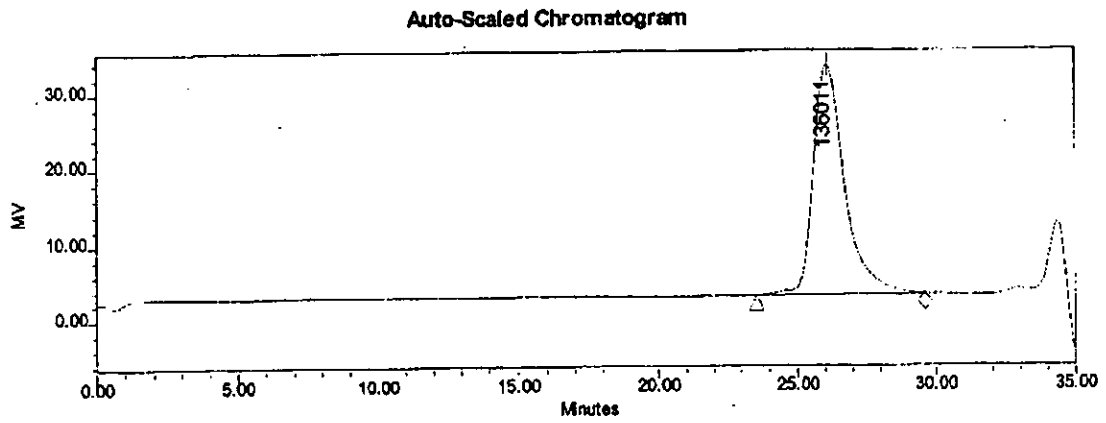


Figura A. 4 Cromatograma del SBR-08

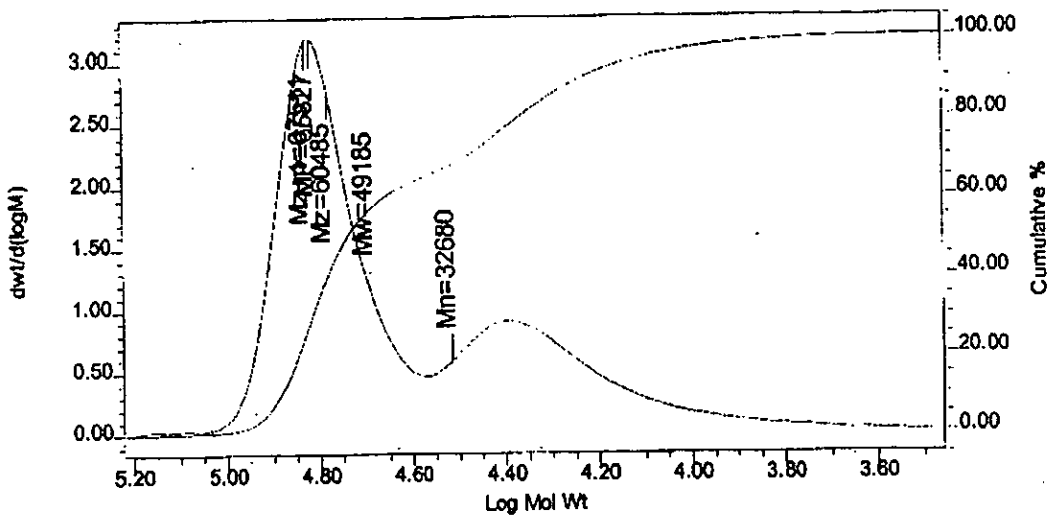
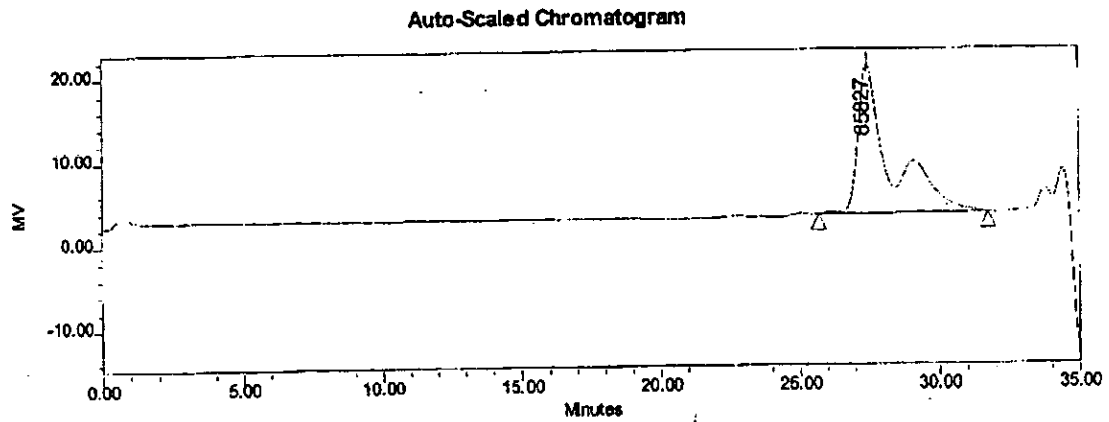


Figura A. 5 Cromatograma del SBR-12

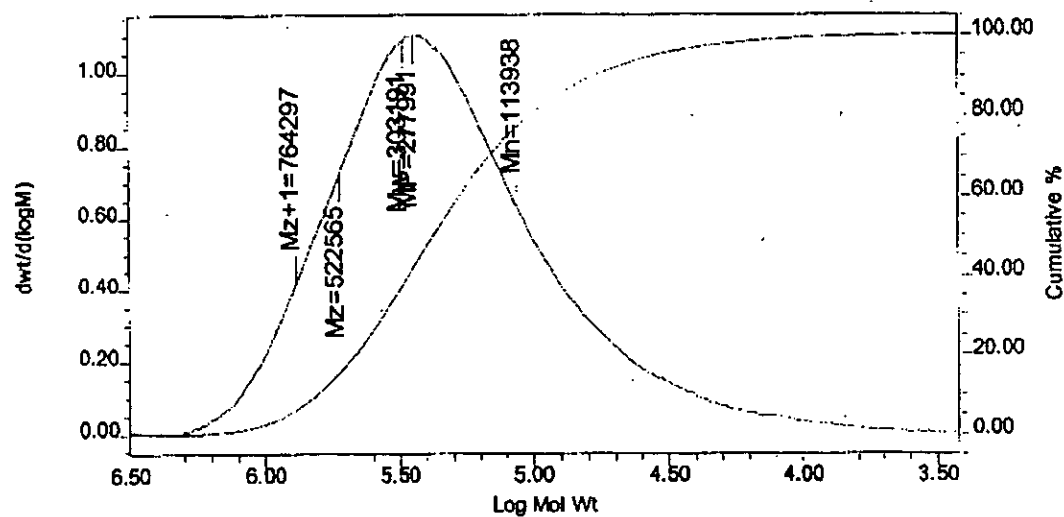
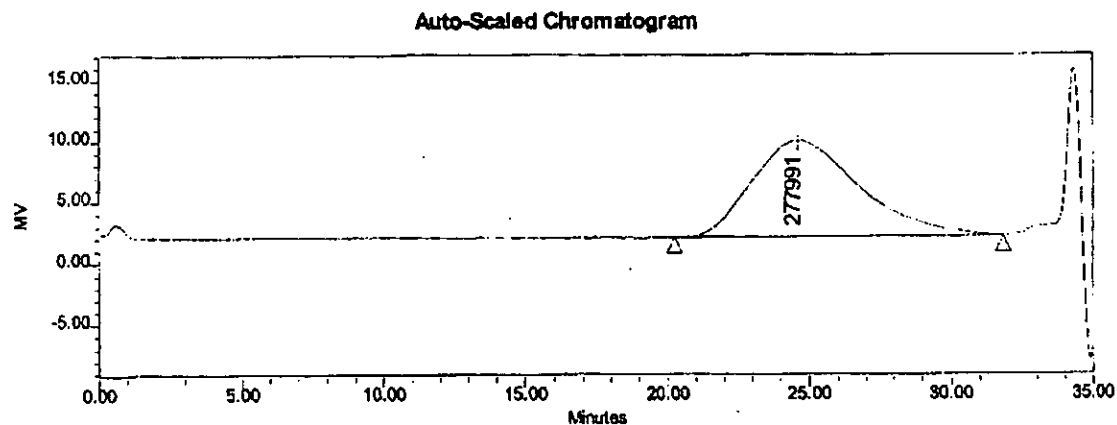


Figura A. 6 Cromatograma del MARC-HIPS-UNAM-00

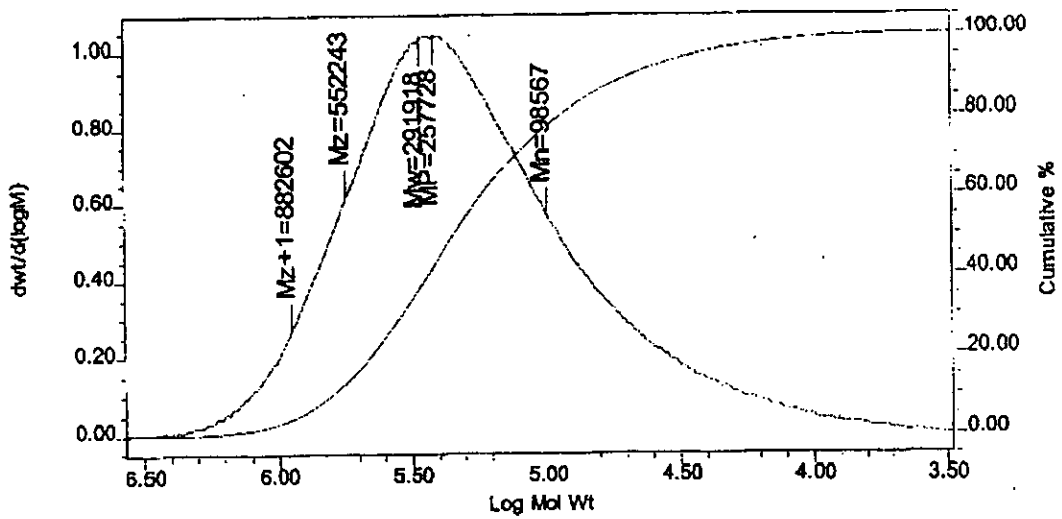
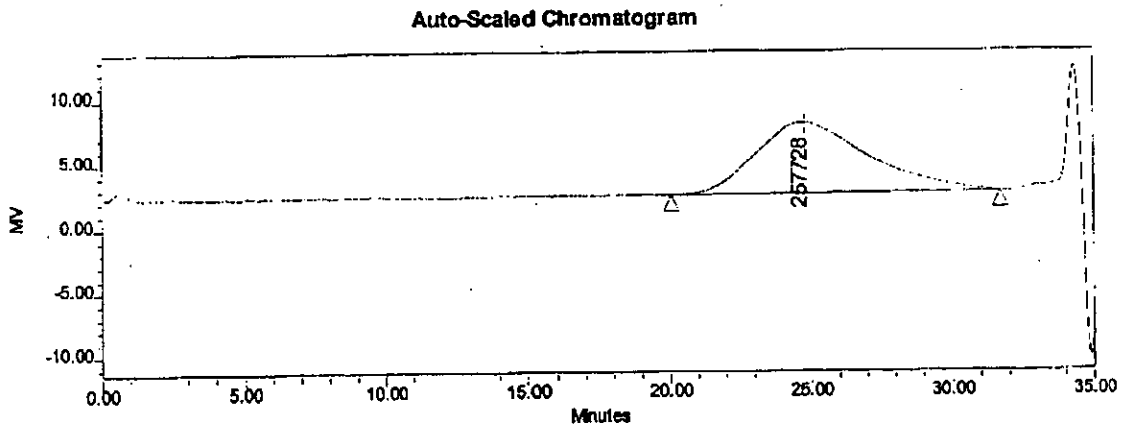


Figura A. 7 Cromatograma del MARC-HIPS-UNAM-01

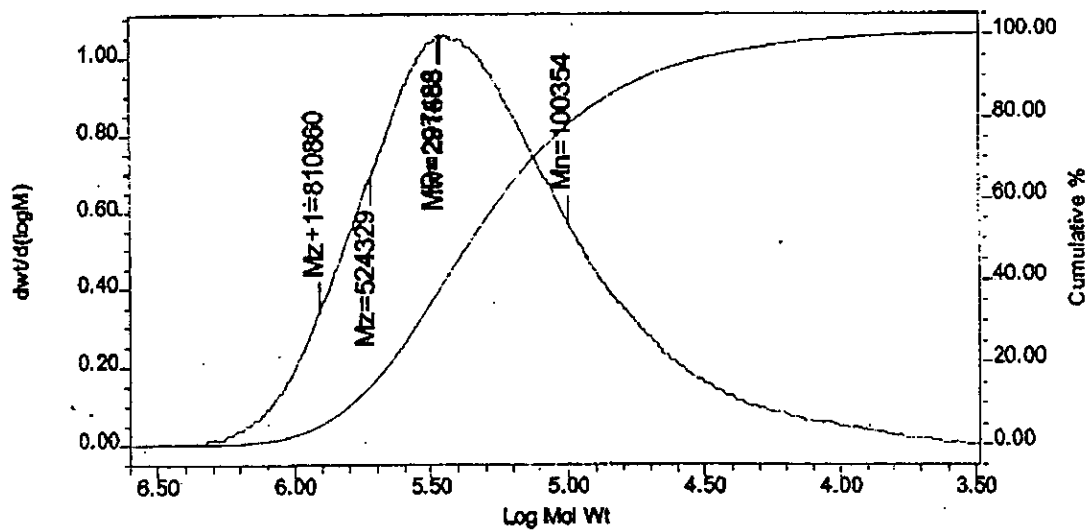
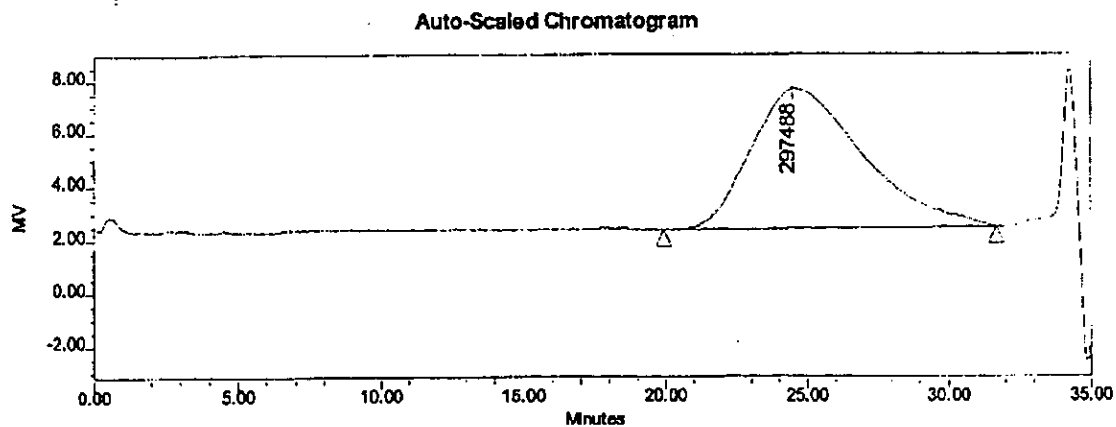


Figura A. 8 Cromatograma del MARC-HIPS-UNAM-03

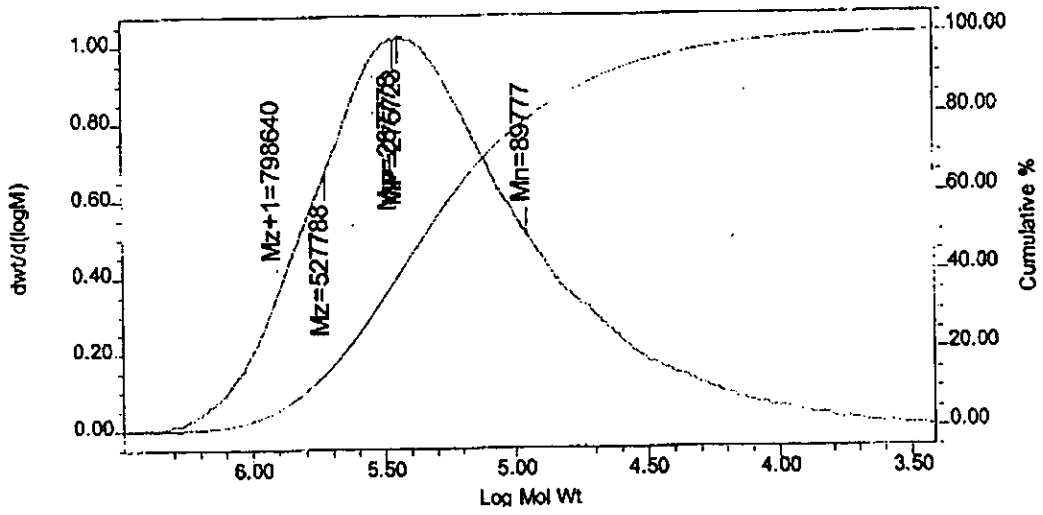
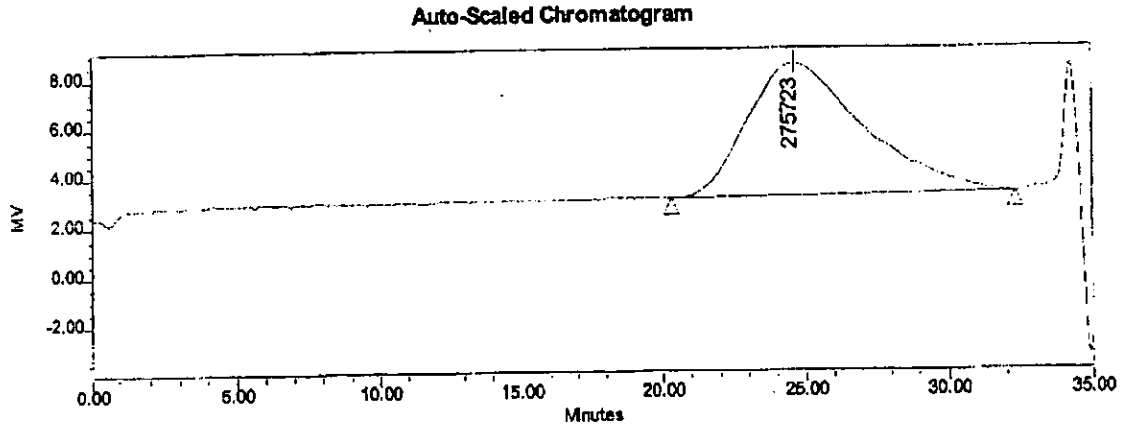


Figura A. 9 Cromatograma del MARC-HIPS-UNAM-06

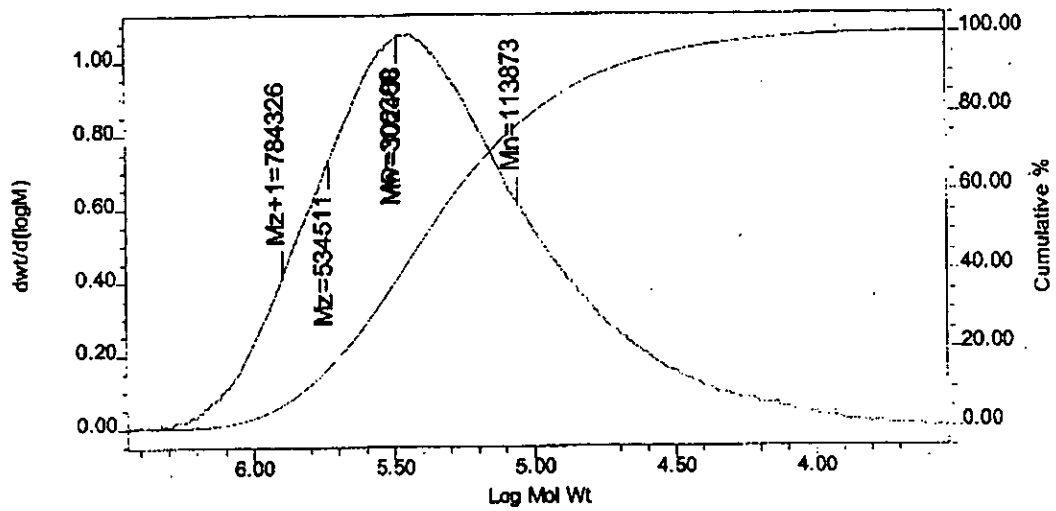
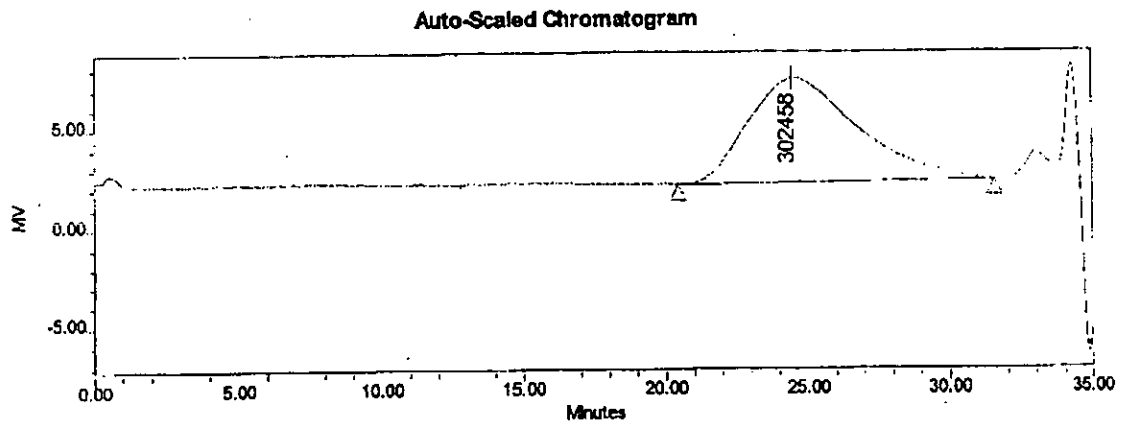


Figura A. 10 Cromatograma del MARC-HIPS-UNAM-08

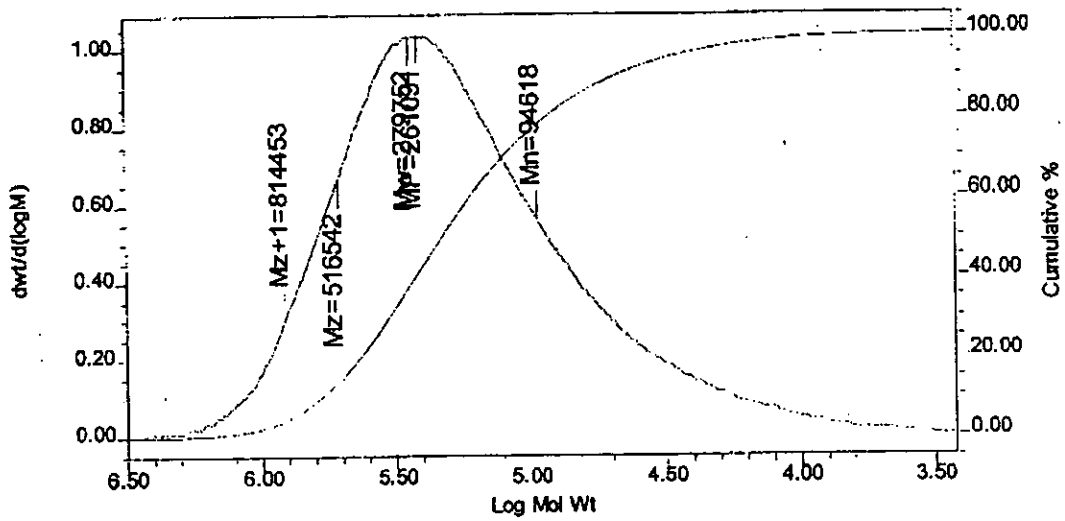
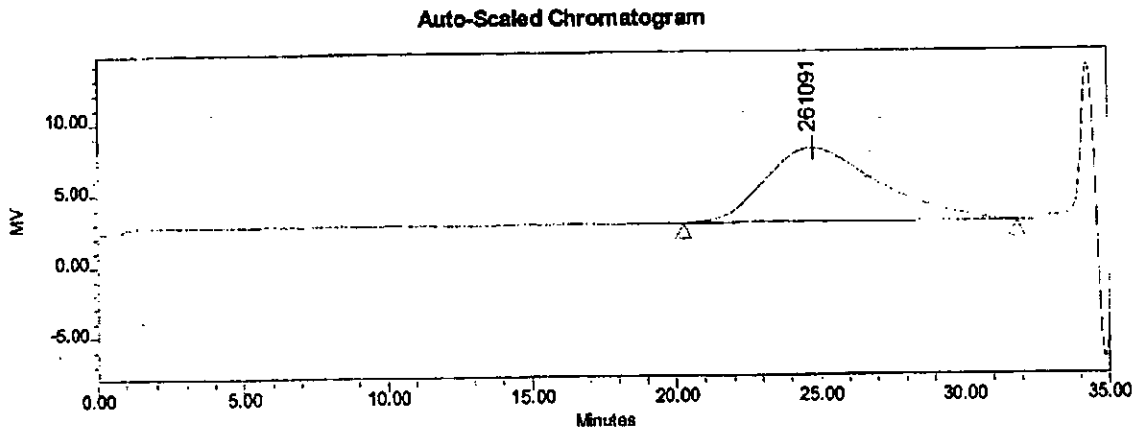


Figura A. 11 Cromatograma del MARC-HIPS-UNAM-12

APÉNDICE B
ESPECTROS DE INFRARROJO (IR)

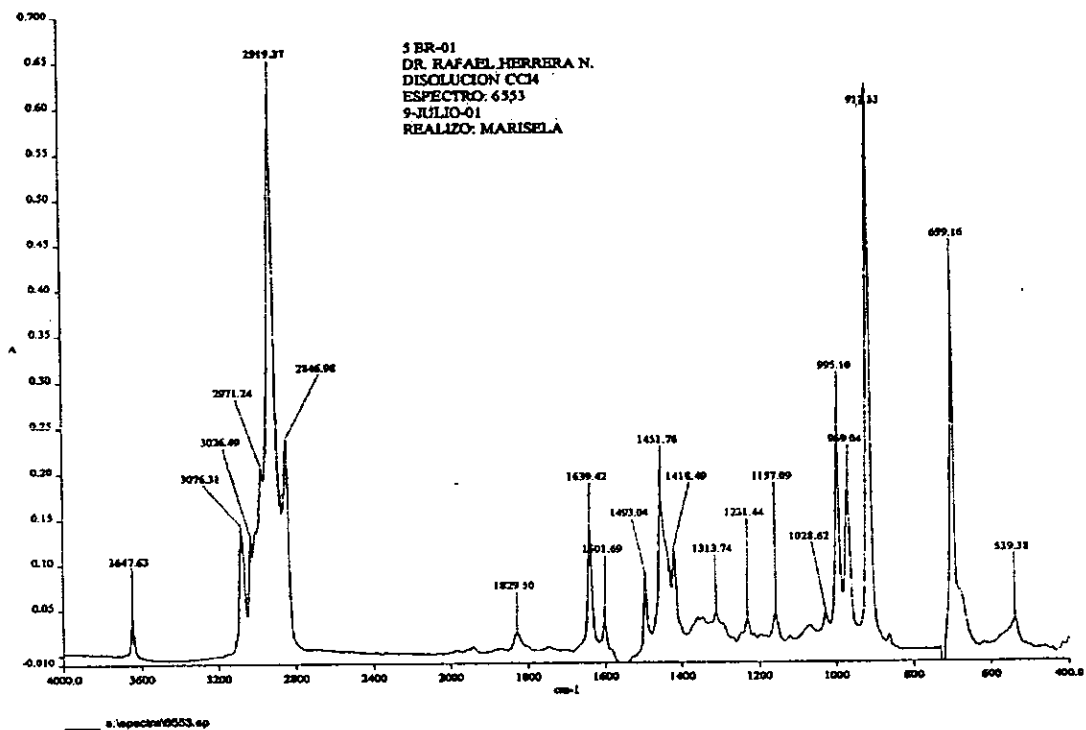


Figura B. 1 Espectro de infrarrojo del SBR-01

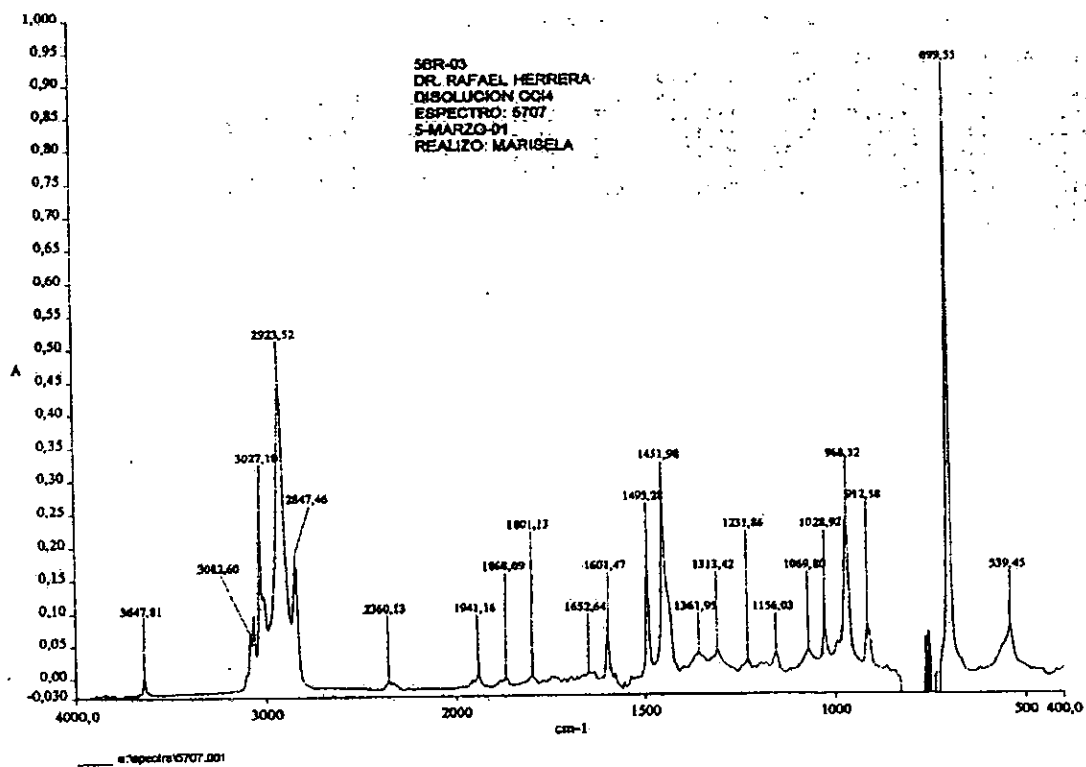


Figura B. 2 Espectro de infrarrojo del SBR-03

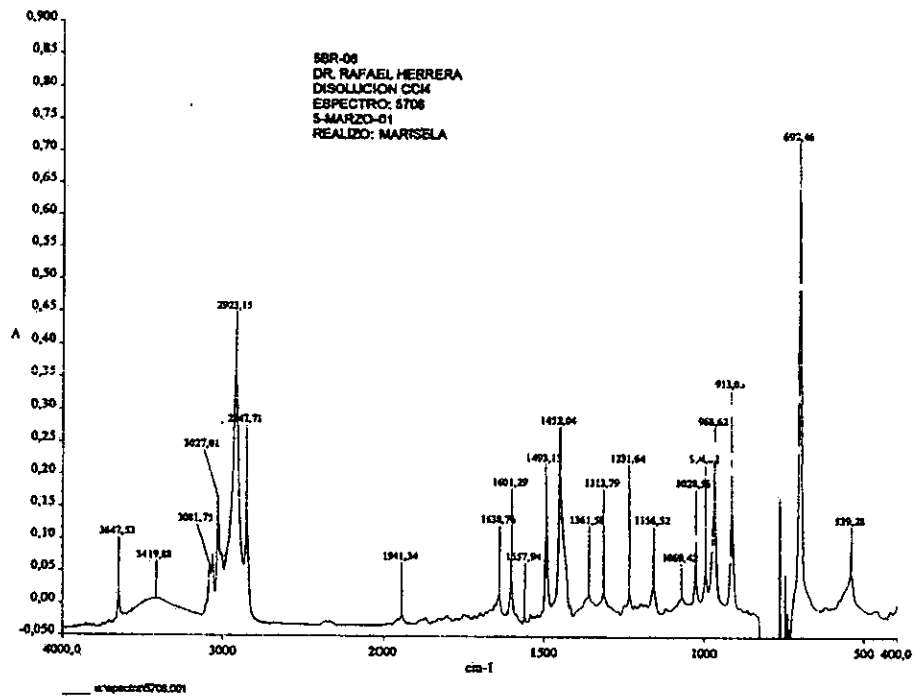


Figura B. 3 Espectro de infrarrojo del SBR-06

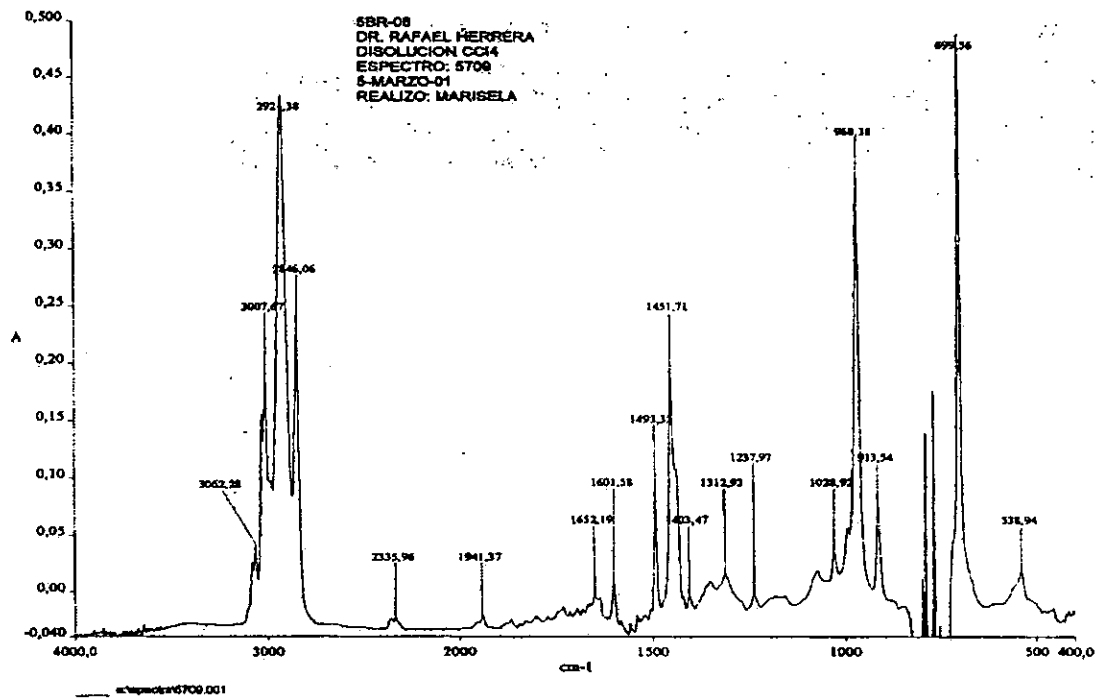


Figura B. 4 Espectro de infrarrojo del SBR-08

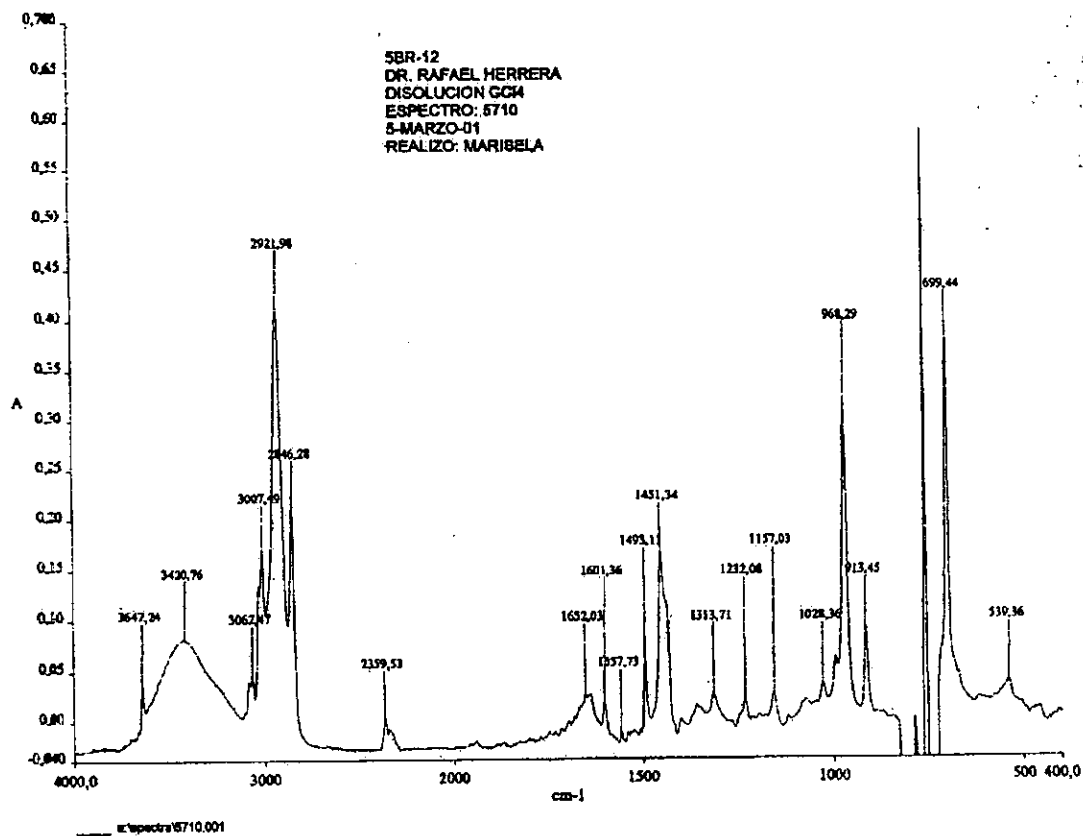


Figura B. 5 Espectro de infrarrojo del SBR-12

APÉNDICE C
TERMOGRAMAS DE CALORIMETRÍA
DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)

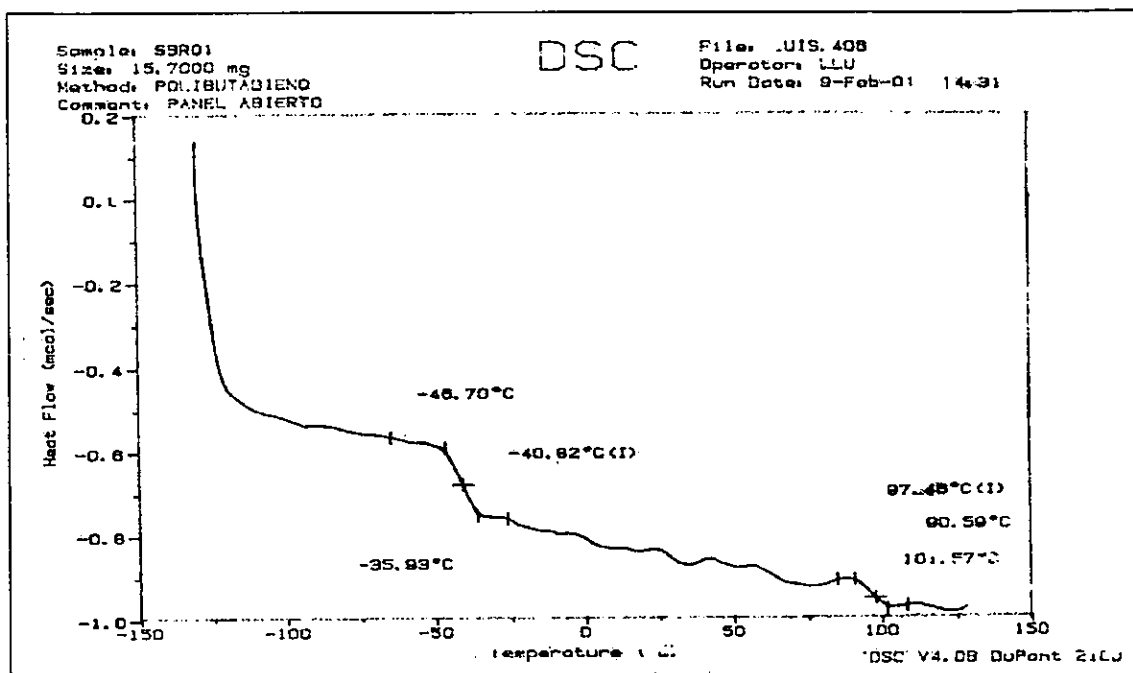


FIGURA C. 1 Termograma del copolimero SBR-01.

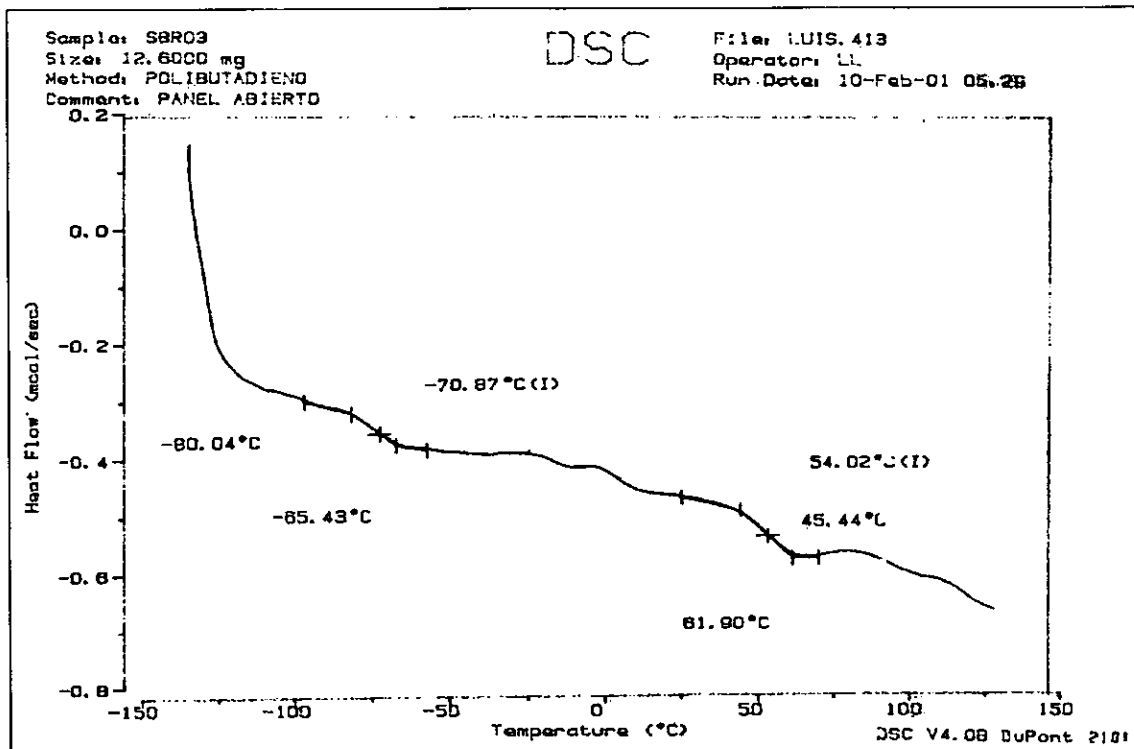


FIGURA C. 2 Termograma del copolimero SBR-03

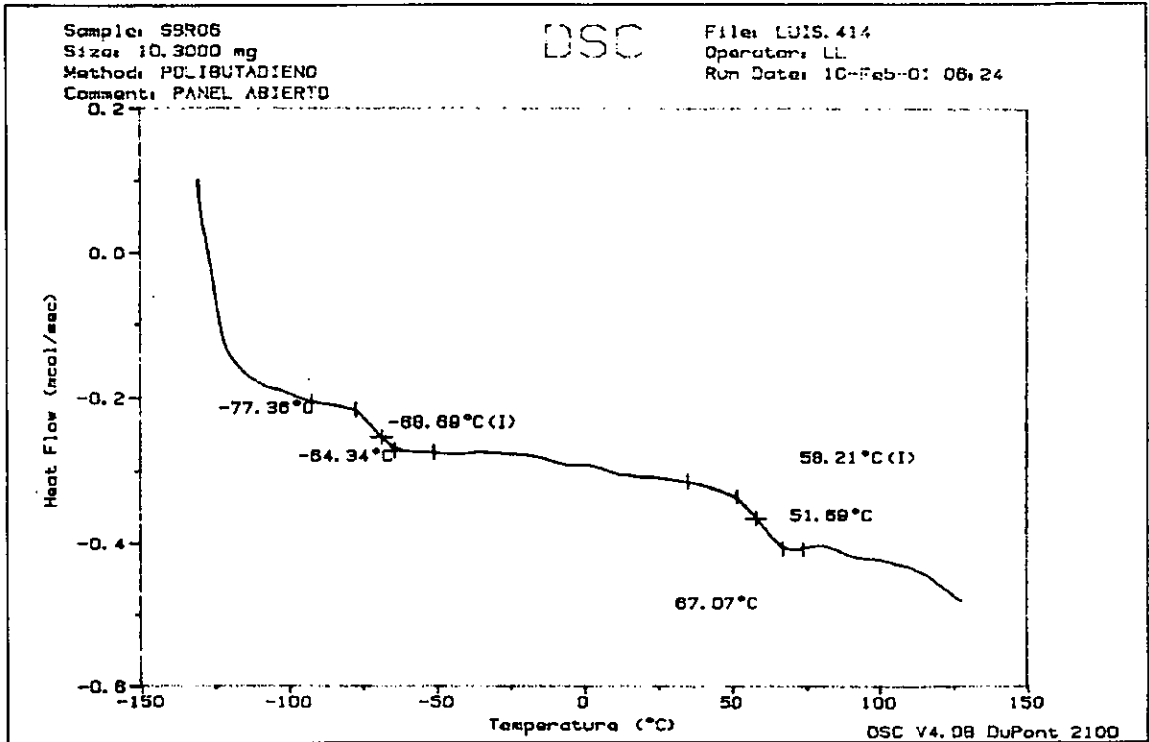


FIGURA C. 3 Termograma del copolímero SBR-06

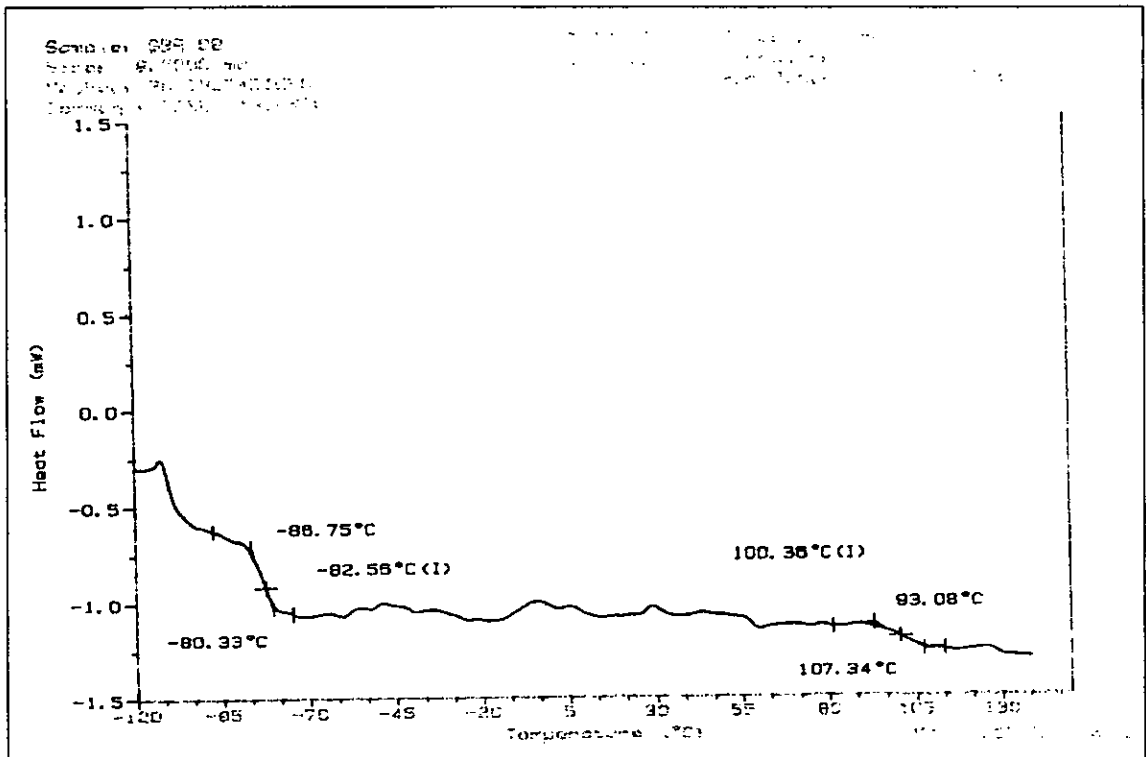


FIGURA C. 4 Termograma del copolímero SBR-08

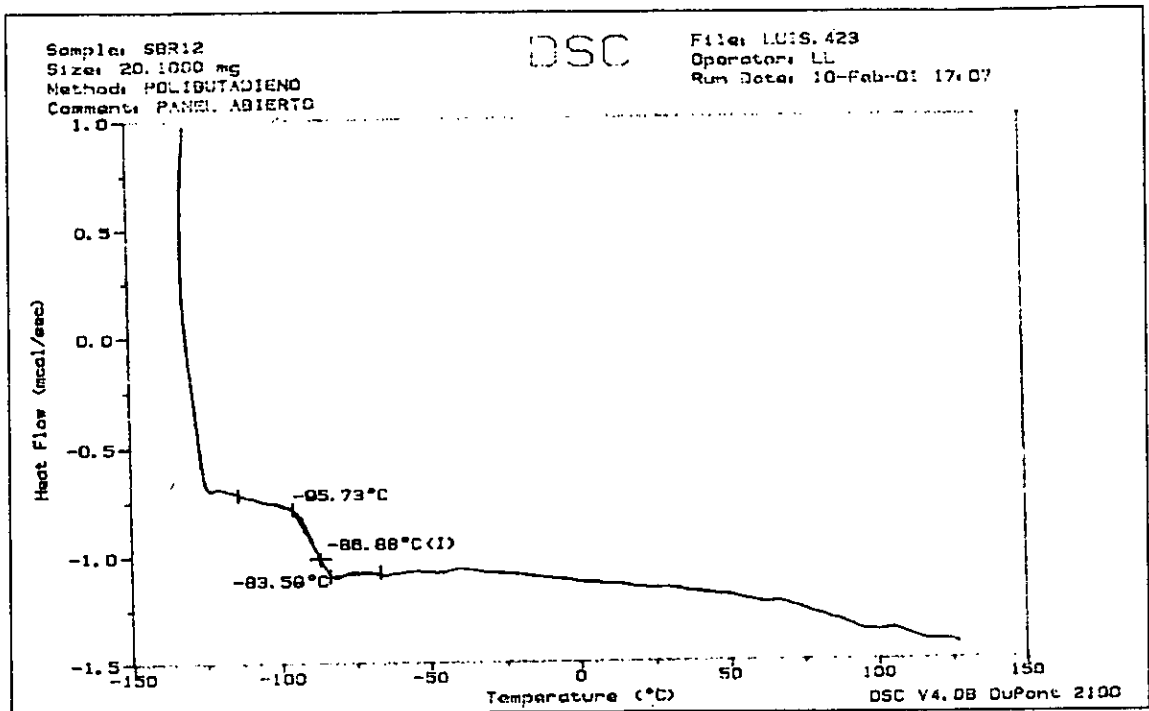


FIGURA C. 5 Termograma del copolimero SBR-12

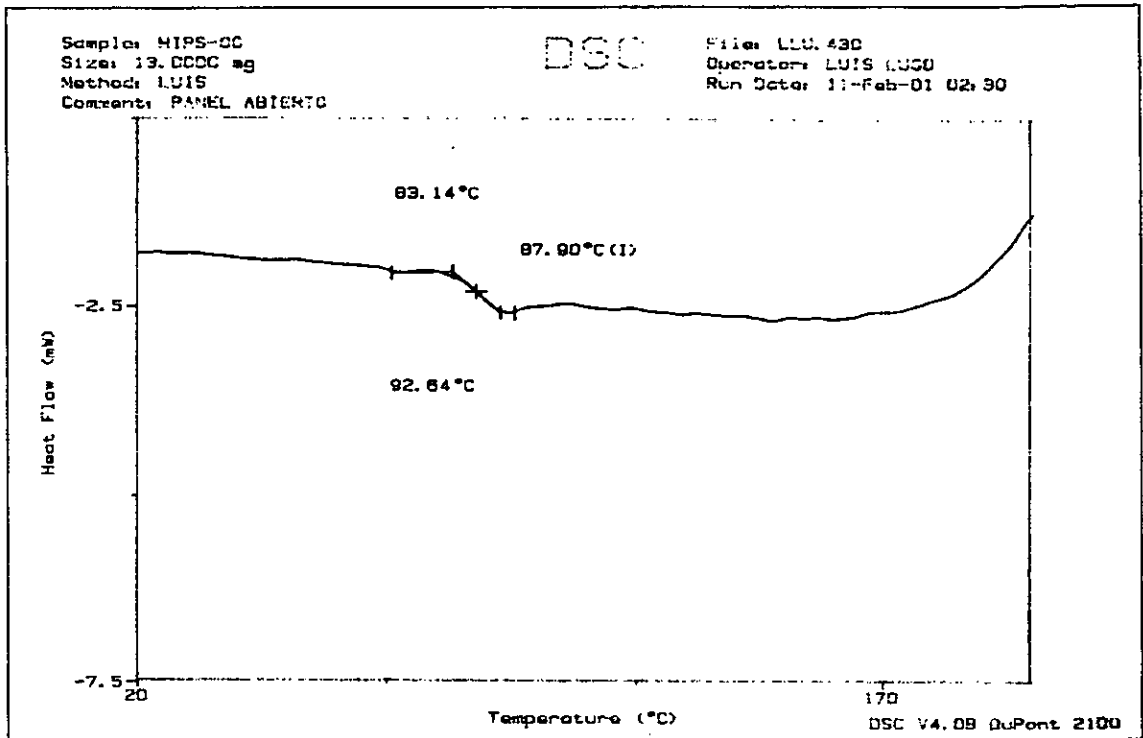


FIGURA C. 6 Termograma de la muestra MARC-HIPS-UNAM-00

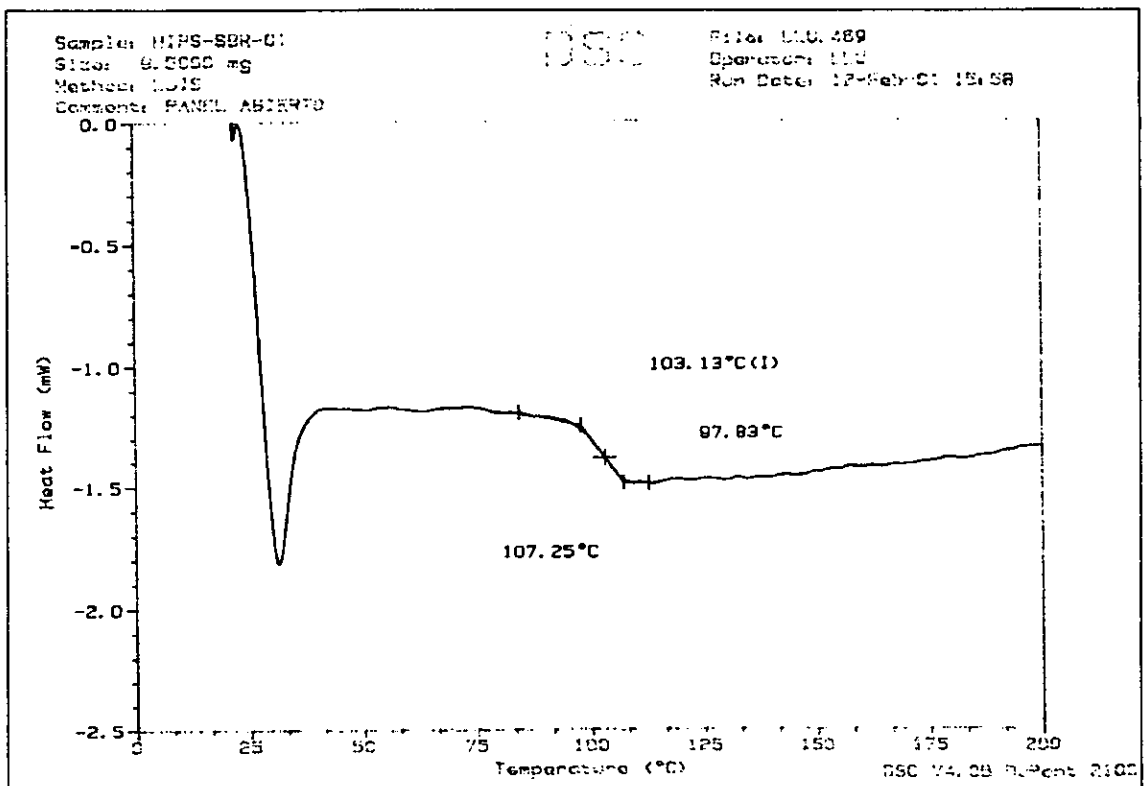


FIGURA C. 7 Termograma de la muestra MARC-HIPS-UNAM-01

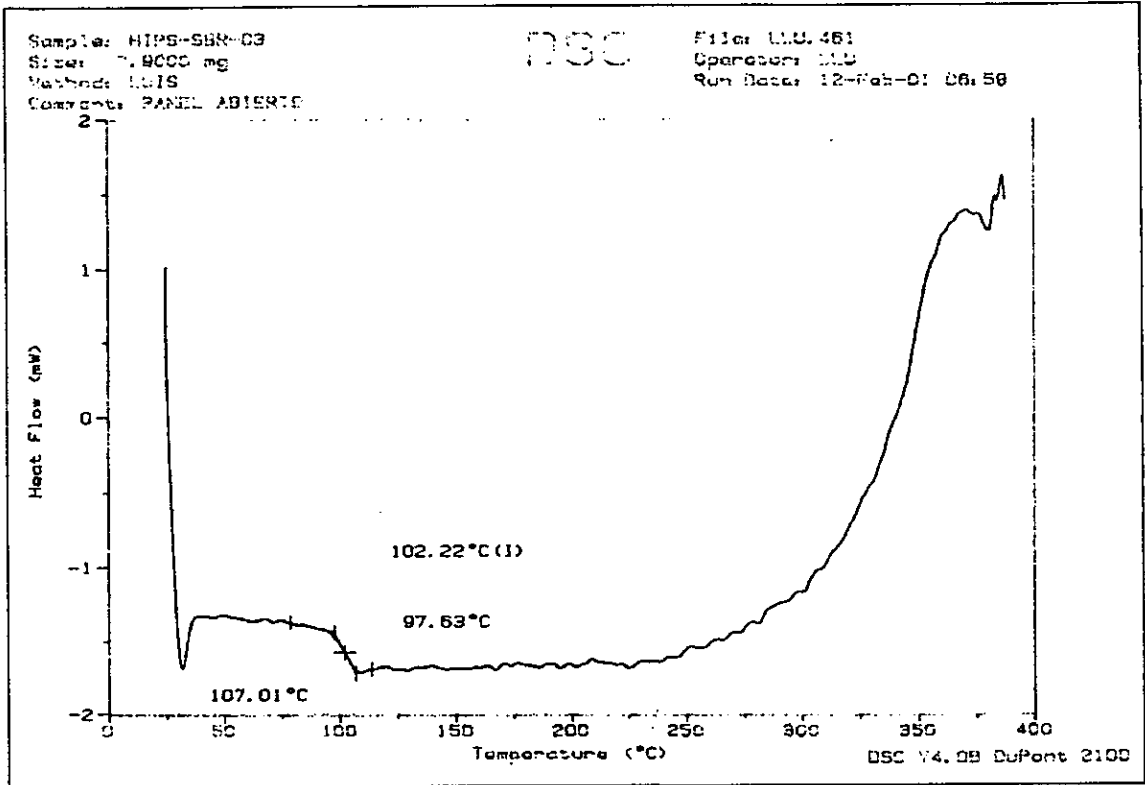


FIGURA C. 8 Termograma de la muestra MARC-HIPS-UNAM-03

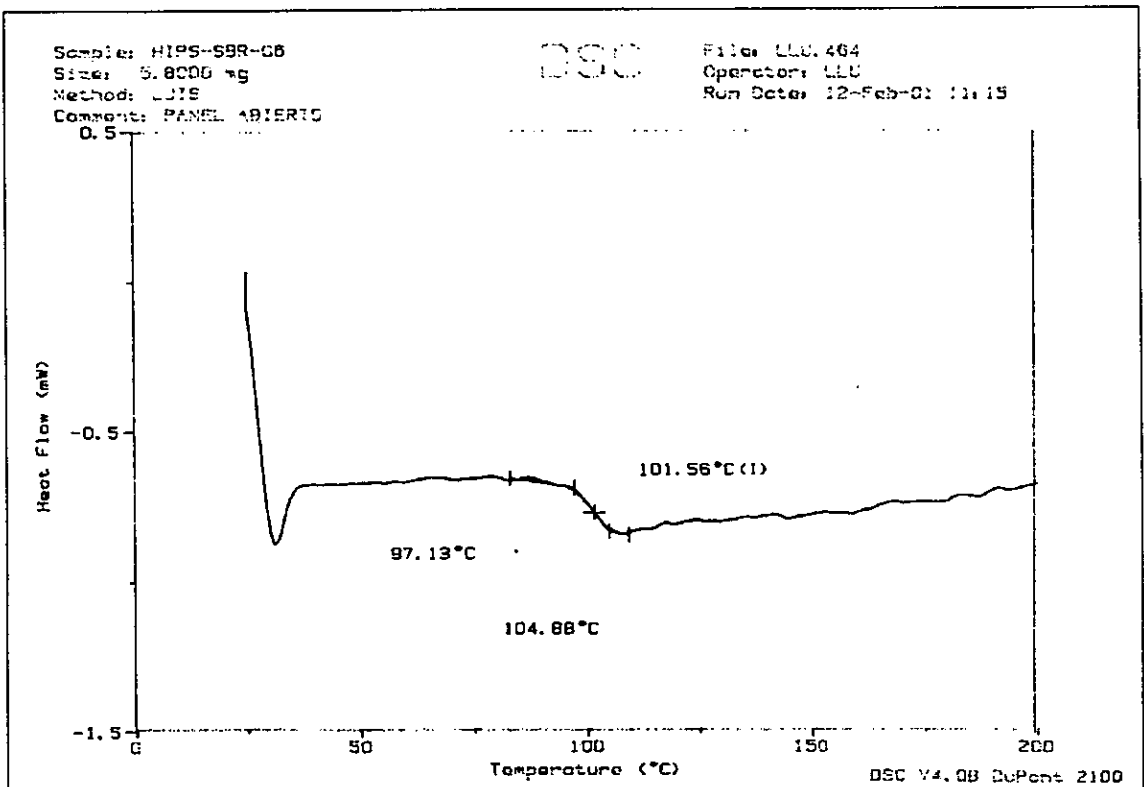


FIGURA C. 9 Termograma de la muestra MARC-HIPS-UNAM-06

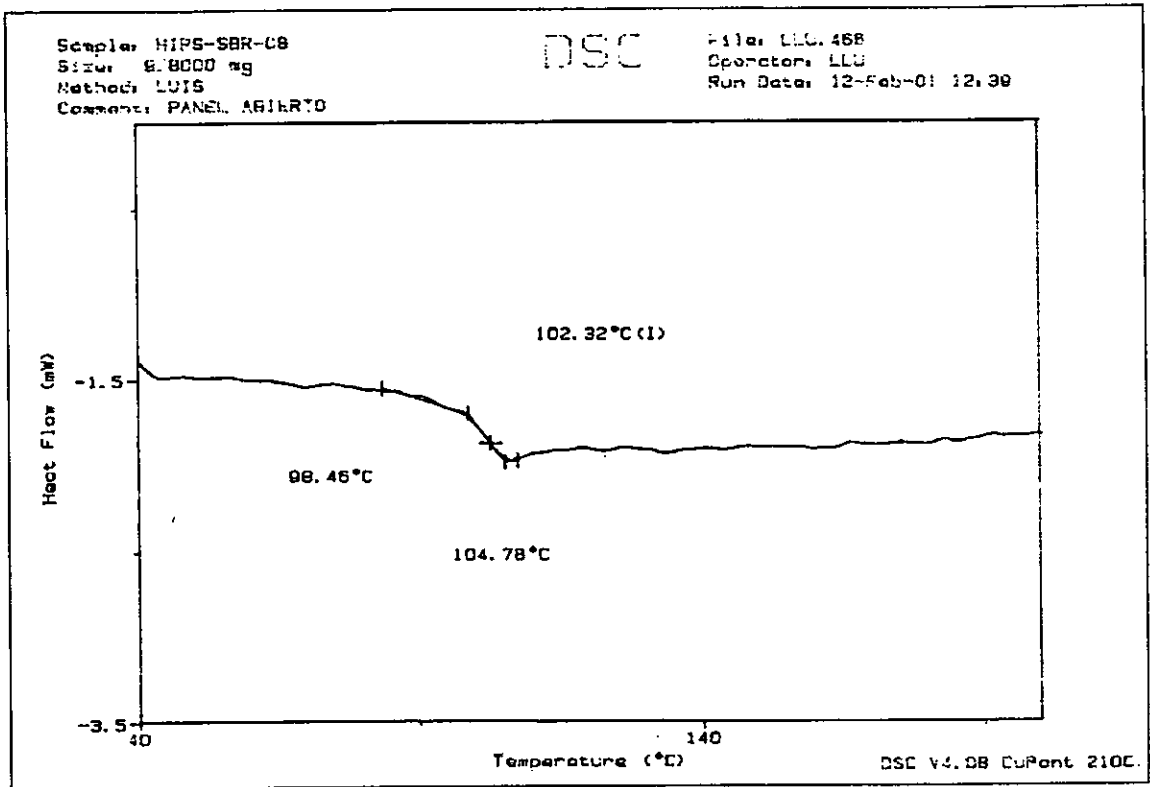


FIGURA C. 10 Termograma de la muestra MARC-HIPS-UNAM-08

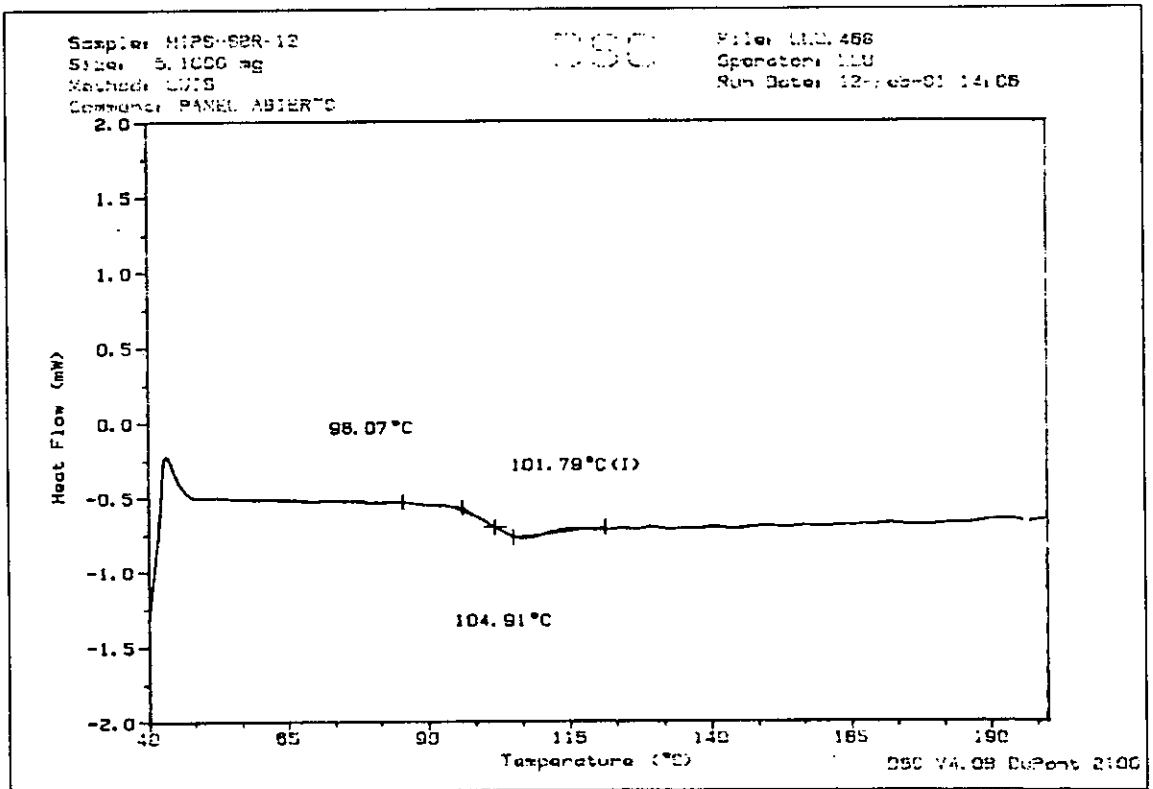


FIGURA C. 11 Termograma de la muestra MARC-HIPS-UNAM-12

APÉNDICE D
ESPECTROS DE RESONANCIA
MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

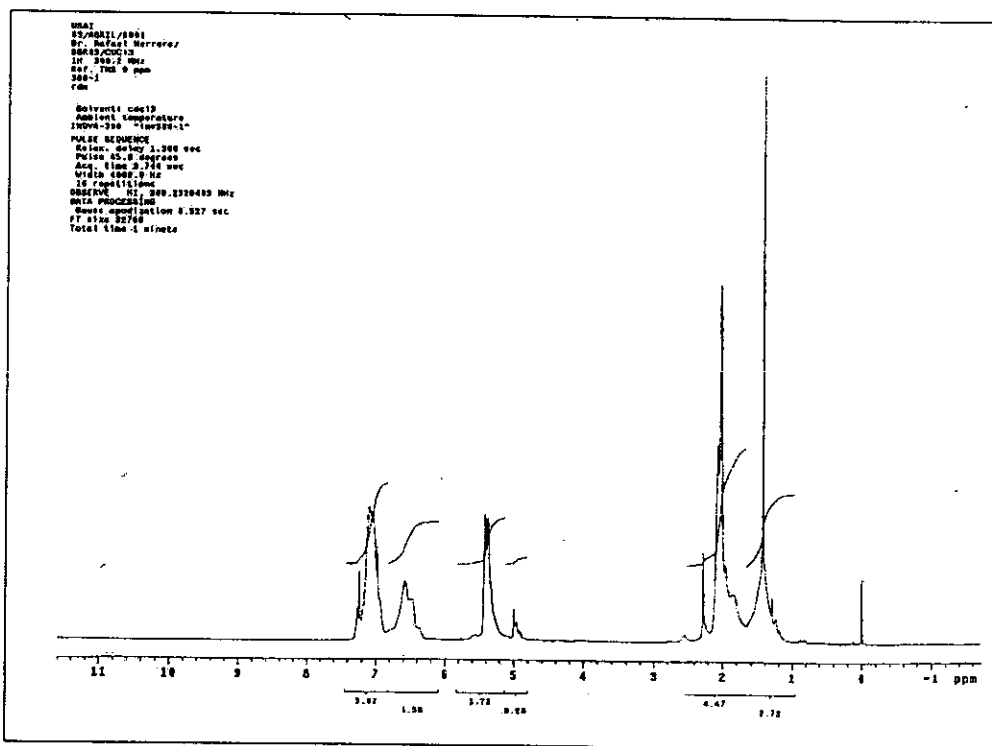


FIGURA D. 1 Espectro de ^1H RMN del copolímero SBR-03

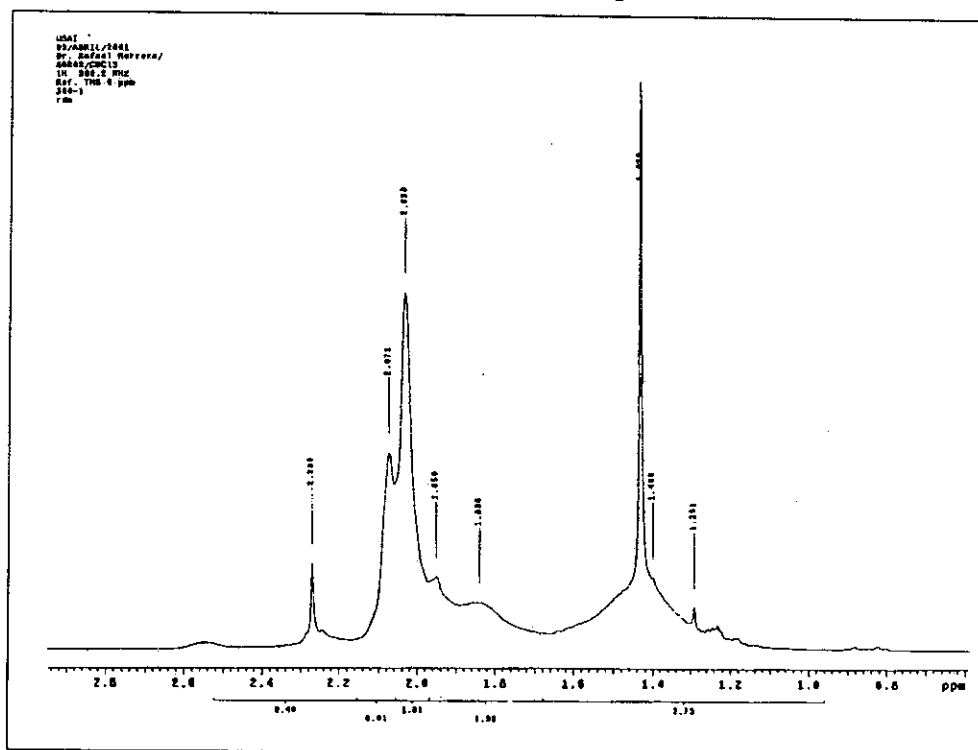


FIGURA D. 2 Espectro de ^1H RMN región alifática del SBR-03

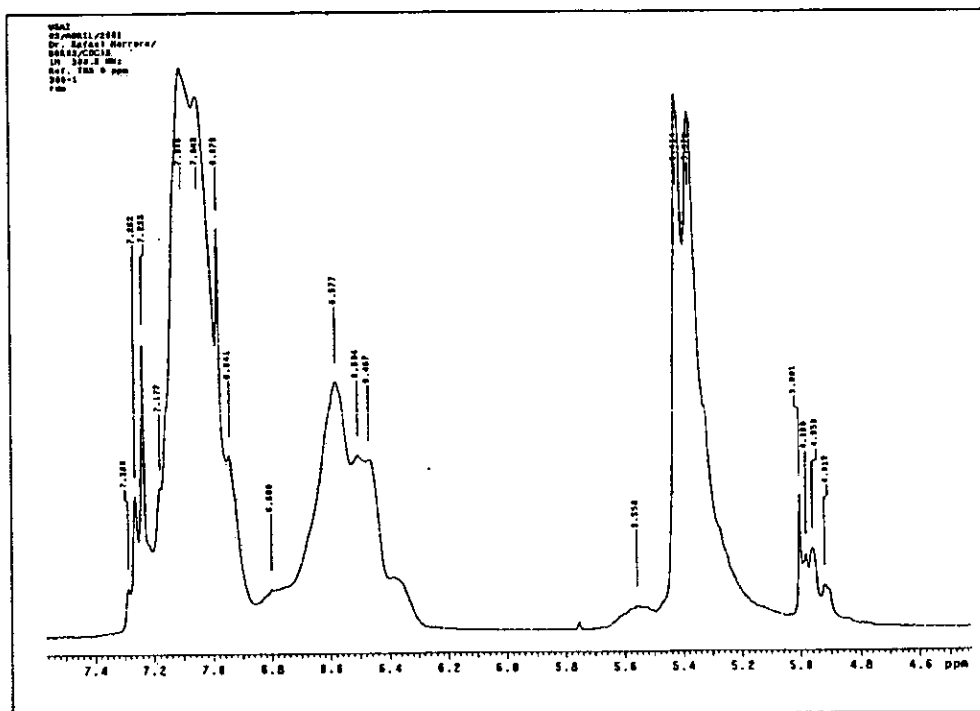


FIGURA D. 3 Espectro de ^1H RMN región olefínica del SBR-03

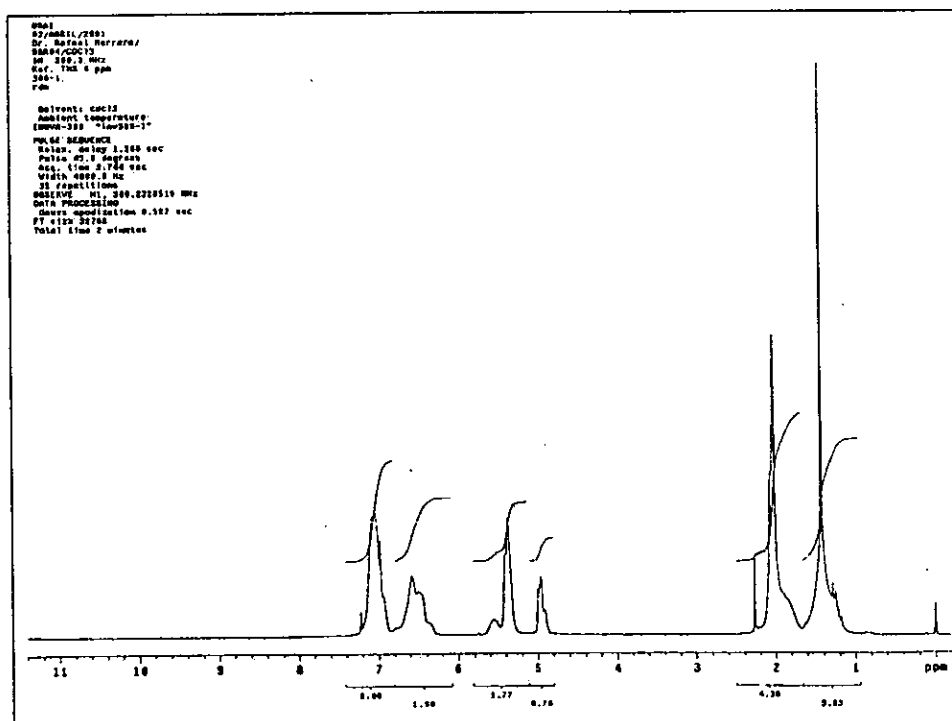


FIGURA D. 4 Espectro de ^1H RMN del copolímero SBR-06

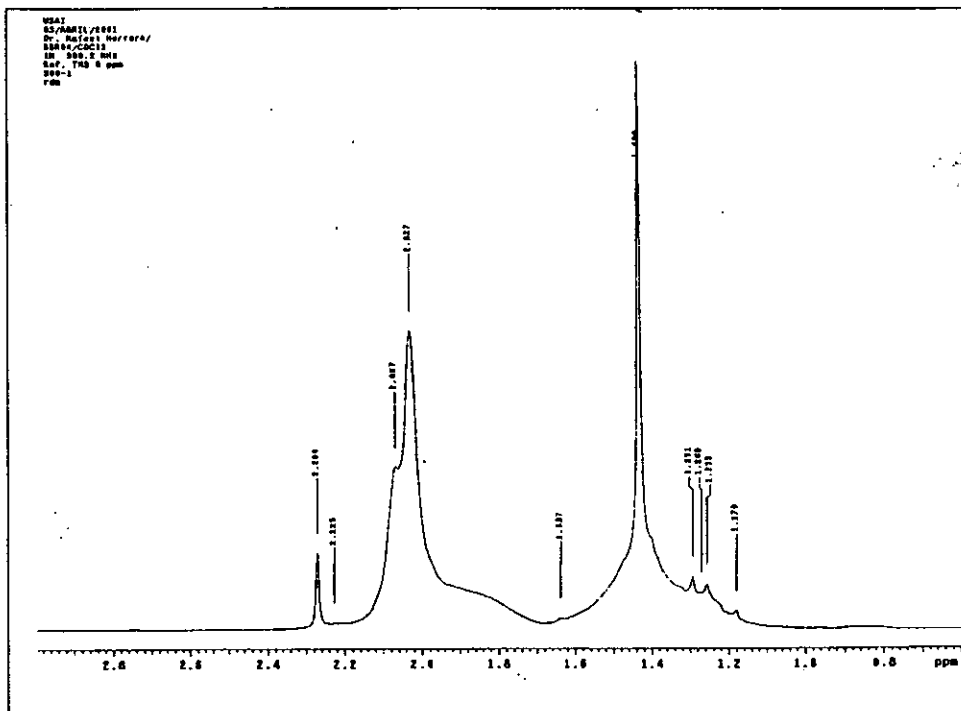


FIGURA D. 5 Espectro de ¹H RMN región alifática del SBR-06

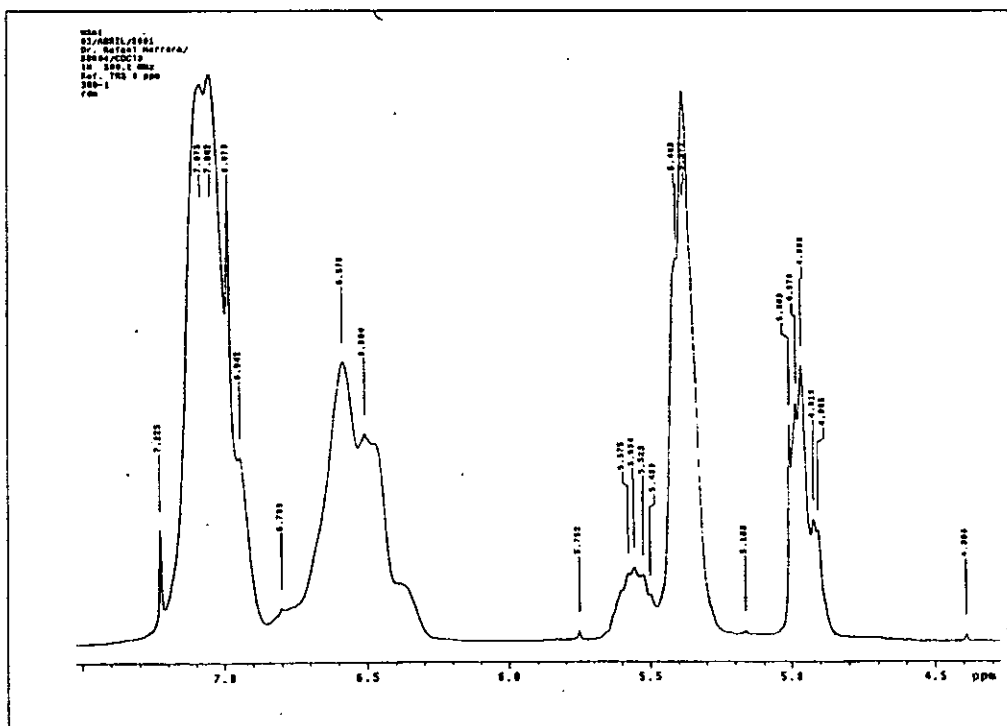


FIGURA D. 6 Espectro de ¹H RMN región olefínica del SBR-06

APÉNDICE E
PRUEBAS DE TENSION

Luis Lago Uribe
Depto Polimeros
Facultad de Quimica

tension pet

Test type: Tensile Instron Corporation
Series II Automated Materials Testing System 1-07
Test Date: 05 Jan 1980

Operator name: Alfredo Maciel

Sample Identifications: HIPS-008 Sample Type: ASTM
Interface Type: Data Systems Adapter

Machine Parameters of test:
Sample Rate (pts/sec): 9.10 Humidity (%): 50
Crosshead Speed (mm/min): 5.000 Temperature (deg. F): 73
Full Scale Load Range (kg): 1000.0000

Dimensions:
Spec. 1 Spec. 2 Spec. 3 Spec. 4 Spec. 5 Spec. 6 Spec. 7 Spec. 8

Width (mm)	12.700	12.900	12.500	12.600	12.700	12.800	12.800	12.800
Thickness (mm)	3.0000	3.0000	3.0000	2.9000	3.0000	2.9000	3.0000	3.0000
Spec gauge len (mm)	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000
Grip distance (mm)	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000

Out of 8 specimens, 0 excluded.

Specimen Number	Displacement at Max. Load (mm)	Load at Max. Load (KN)	Stress at Max. Load (MPa)	Strain at Max. Load (mm/mm)	Modulus (N/Young)	Stress at Auto. Break (MPa)	Strain at Auto. Break (mm/mm)	Tensile Energy Absorption (N/mm)	Energy to Break Point (J)
1	2.684	1.519	39.67	.0444	1222.	34.29	.1283	12.380	9.432
2	2.635	1.567	40.51	.0442	1280.	35.84	.1008	9.620	7.446
3	2.481	1.340	33.75	.0423	1174.	33.60	.0796	6.581	4.936
4	2.527	1.279	33.02	.0421	1166.	32.35	.1146	9.624	7.273
5	2.783	1.577	41.41	.0464	1226.	35.89	.0963	9.162	6.981
6	2.830	1.556	41.38	.0473	1204.	36.31	.1039	9.715	7.461
7	2.774	1.553	40.45	.0462	1213.	34.47	.1304	12.670	9.729
8	2.684	1.504	39.80	.0444	1225.	32.50	.2319	24.820	18.769
Mean:	2.673	1.484	39.27	.0446	1214.	34.41	.1259	11.020	9.003
Standard Deviations:	.124	.112	2.48	.0021	35.	1.53	.0537	3.580	4.215
Cof of Var:	4.65	7.52	6.31	4.65	2.91	4.46	42.67	47.27	46.82

FIGURA E. 1 Prueba de tensión de MARC-HIPS-UNAM-00

Luis Lago Uribe
Depto Polimeros
Facultad de Quimica

tension pet

Test type: Tensile Instron Corporation
Series II Automated Materials Testing System 1-07
Test Date: 05 Jan 1980

Operator name: Alfredo Maciel

Sample Identifications: HIPS-01 Sample Type: ASTM
Interface Type: Data Systems Adapter

Machine Parameters of test:
Sample Rate (pts/sec): 9.10 Humidity (%): 50
Crosshead Speed (mm/min): 5.000 Temperature (deg. F): 73
Full Scale Load Range (kg): 1000.0000

Dimensions:
Spec. 1 Spec. 2 Spec. 3 Spec. 4 Spec. 5 Spec. 6 Spec. 7

Width (mm)	12.800	12.800	12.700	12.800	12.700	12.500	12.800
Thickness (mm)	3.0000	2.9000	2.9000	3.0000	3.0000	3.0000	2.9000
Spec gauge len (mm)	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000
Grip distance (mm)	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000

Out of 7 specimens, 0 excluded.

Specimen Number	Displacement at Max. Load (mm)	Load at Max. Load (KN)	Stress at Max. Load (MPa)	Strain at Max. Load (mm/mm)	Modulus (N/Young)	Stress at Auto. Break (MPa)	Strain at Auto. Break (mm/mm)	Tensile Energy Absorption (N/mm)	Energy to Break Point (J)
1	1.822	.8887	23.13	.0304	907.7	20.73	.1176	6.446	5.104
2	1.937	.8936	24.08	.0322	862.4	21.71	.2237	13.380	10.270
3	2.078	.8691	23.60	.0316	831.3	21.48	.2092	12.340	9.403
4	1.826	.8936	23.29	.0314	846.4	20.99	.0806	4.340	3.333
5	1.932	.9033	23.72	.0322	900.5	21.02	.2659	12.400	9.450
6	1.904	.9082	24.22	.0317	936.6	21.42	.1840	11.110	8.334
7	2.014	.8813	24.60	.0336	1116.0	22.49	.3205	19.860	15.260
Mean:	1.938	.8911	23.81	.0323	914.5	21.41	.1932	11.440	8.736
Standard Deviations:	.084	.0122	.52	.0014	96.4	.58	.0803	4.999	3.838
Cof of Var:	4.36	1.48	2.19	4.36	10.55	2.72	41.57	43.70	43.93

FIGURA E. 2 Prueba de tensión de MARC-HIPS-UNAM-01

Luis Logo Uribe
Depto Polimeros
Facultad de Quimica

tension pet

Test type: Tensile Instron Corporation
Series II Automated Materials Testing System 1.07
Test Date: 05 Jan 1980

Operator name: Alfredo Maciel

Sample Identification: HIPS-03 Sample Type: ASTM
Interface Type: Data Systems Adapter

Machine Parameters of test:
Sample Rate (pts/sec): 9.10 Humidity (%): 50
Crosshead Speed (mm/min): 5.000 Temperature (deg. F): 73
Full Scale Load Range (kg): 1000.0000

Dimensions:
Spec. 1 Spec. 2 Spec. 3 Spec. 4 Spec. 5 Spec. 6 Spec. 7

Width (mm)	12.600	12.600	12.600	12.600	12.500	12.600	12.600
Thickness (mm)	3.0000	3.0000	2.9000	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000
Spec gauge len (mm)	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000
Grip distance (mm)	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000

Out of 7 specimens, 0 excluded.

Specimen Number	Displacement at Max.Load (mm)	Load at Max.Load (IN)	Stress at Max.Load (MPa)	Strain at Max.Load (mm/mm)	Modulus (N/Young) (MPa)	Stress at Auto. Break (MPa)	Strain at Auto. Break (mm/mm)	Tensile Energy Absorption (N/mm)	Energy to Break Point (J)
1	2.124	1.194	31.59	.0354	1107.	29.52	.0645	4.381	3.312
2	2.289	1.157	30.62	.0381	1040.	28.23	.1151	8.395	4.346
3	2.197	1.147	31.41	.0366	1080.	29.34	.1153	8.589	6.489
4	2.060	1.182	31.27	.0343	1129.	29.07	.0894	6.333	4.939
5	2.789	1.182	31.52	.0381	1159.	29.37	.1054	8.023	6.019
6	2.609	1.147	30.36	.0433	1011.	28.30	.1230	9.188	6.946
7	2.719	1.145	30.30	.0452	1022.	28.36	.1232	9.194	6.950
Mean:	2.526	1.163	31.01	.0388	1078.	28.88	.1047	7.757	5.827
Standard Deviation:	.247	.020	.56	.0041	56.	.57	.0211	1.740	1.314
Cof of Var:	10.61	1.74	1.81	10.61	5.22	1.96	20.15	22.43	22.44

FIGURA E. 3 Prueba de tensión de MARC-HIPS-UNAM-03

Luis Logo Uribe
Depto Polimeros
Facultad de Quimica

tension pet

Test type: Tensile Instron Corporation
Series II Automated Materials Testing System 1.07
Test Date: 05 Jan 1980

Operator name: Alfredo Maciel

Sample Identification: HIPS-06 Sample Type: ASTM
Interface Type: Data Systems Adapter

Machine Parameters of test:
Sample Rate (pts/sec): 9.10 Humidity (%): 50
Crosshead Speed (mm/min): 5.000 Temperature (deg. F): 73
Full Scale Load Range (kg): 1000.0000

Dimensions:
Spec. 1 Spec. 2 Spec. 3 Spec. 4 Spec. 5 Spec. 6 Spec. 7

Width (mm)	12.700	12.700	12.500	12.500	12.500	12.600	12.600
Thickness (mm)	3.0000	3.0000	3.0000	2.9000	2.9000	3.0000	3.0000
Spec gauge len (mm)	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000
Grip distance (mm)	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000

Out of 7 specimens, 0 excluded.

Specimen Number	Displacement at Max.Load (mm)	Load at Max.Load (IN)	Stress at Max.Load (MPa)	Strain at Max.Load (mm/mm)	Modulus (N/Young) (MPa)	Stress at Auto. Break (MPa)	Strain at Auto. Break (mm/mm)	Tensile Energy Absorption (N/mm)	Energy to Break Point (J)
1	2.417	1.296	34.03	.0403	1162.	32.18	.0938	7.909	6.077
2	2.948	1.279	33.59	.0491	1106.	31.92	.1001	7.951	6.059
3	2.556	1.287	34.32	.0425	1167.	32.82	.0810	6.339	4.754
4	2.850	1.262	34.83	.0475	1150.	32.94	.1250	10.229	7.660
5	2.975	1.262	34.83	.0496	1133.	32.61	.1250	10.460	7.863
6	2.481	1.318	34.89	.0413	1163.	33.46	.0667	4.973	3.775
7	2.664	1.301	34.43	.0444	1150.	32.95	.0697	5.226	3.950
Mean:	2.694	1.287	34.42	.0449	1146.	32.70	.0949	7.589	5.728
Standard Deviation:	.228	.021	.48	.0038	22.	.52	.0239	2.235	1.655
Cof of Var:	8.47	1.61	1.41	8.47	1.89	1.59	25.14	29.19	28.90

FIGURA E. 4 Prueba de tensión de MARC-HIPS-UNAM-06

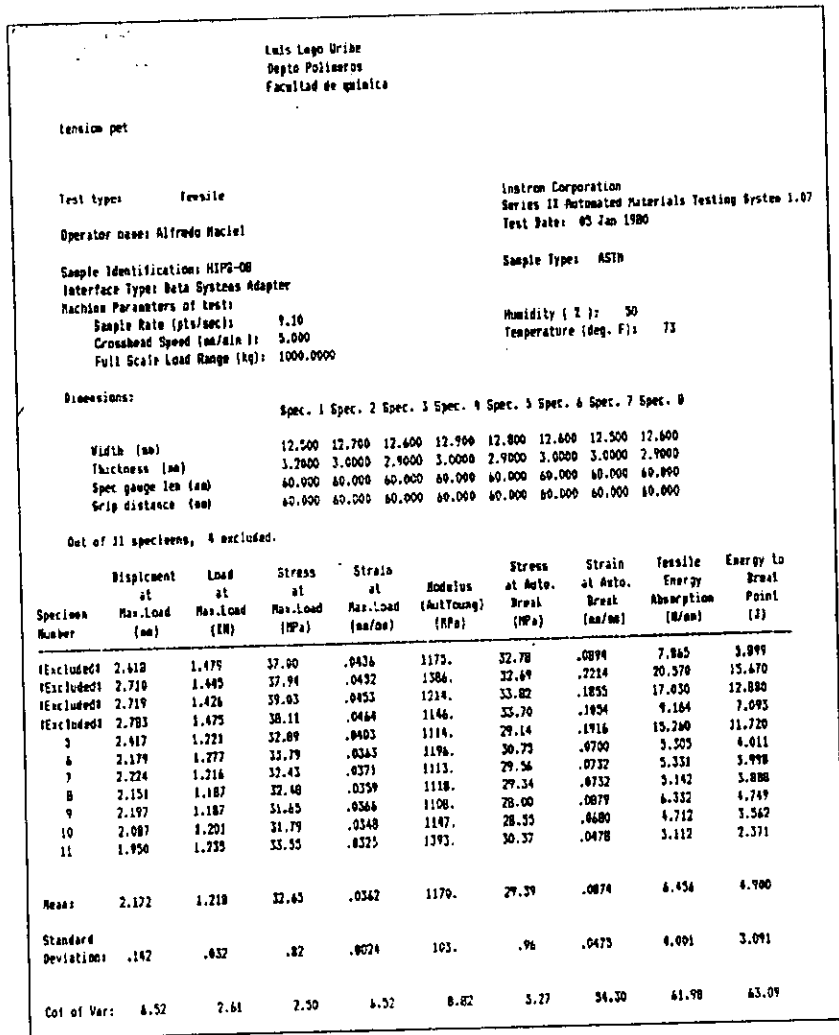


FIGURA E. 5 Prueba de tensión de MARC-HIPS-UNAM-08

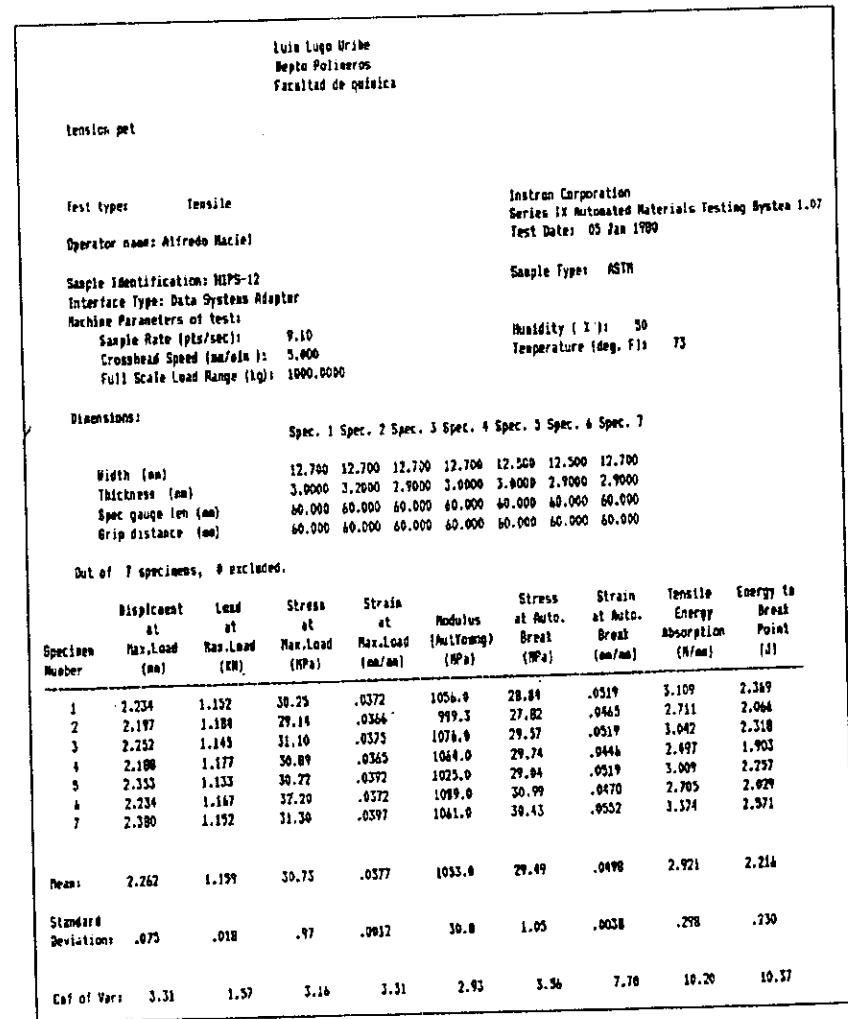


FIGURA E. 6 Prueba de tensión de MARC-HIPS-UNAM-12

Luis Lago Uribe
 Depto Polimeros
 Facultad de Quimica

ension pet

Test type: Tensile Instron Corporation
 Series II Automated Materials Testing System 1.97
 Test Date: 03 Jan 1980

Operator name: Alfredo Maciel

Sample Identification: HIPS2950 Sample Type: ASTM
 Interface Type: Data Systems Adapter

Machine Parameters of test:
 Sample Rate (pts/sec): 9.10 Humidity (%): 50
 Crosshead Speed (in/min): 5.000 Temperature (deg. F): 73
 Full Scale Load Range (kg): 1000.0000

Dimensions:
 Spec. 1 Spec. 2 Spec. 3 Spec. 4 Spec. 5 Spec. 6 Spec. 7

	Spec. 1	Spec. 2	Spec. 3	Spec. 4	Spec. 5	Spec. 6	Spec. 7
Width (mm)	12.500	12.600	12.600	12.500	12.500	12.500	12.500
Thickness (mm)	2.9000	3.1000	3.1000	3.0000	3.0000	3.0000	3.2000
Spec gauge len (mm)	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000
Grip distance (mm)	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000

Out of 7 specimens, 6 excluded.

Specimen Number	Displacement	Load	Stress	Strain	Modulus (N/Young) (MPa)	Stress	Strain	Tensile	Energy to
	at Max. Load (mm)	at Max. Load (EN)	at Max. Load (MPa)	at Max. Load (mm/mm)		at Auto. Break (MPa)	at Auto. Break (mm/mm)	Energy Absorption (W/mm)	Break Point (J)
1	1.629	1.211	33.41	.0272	1330.	26.24	.2687	29.370	15.280
2	1.620	1.204	30.88	.0270	1229.	25.24	.0974	6.525	4.933
3	1.639	1.250	32.01	.0273	1250.	25.26	.0708	5.127	3.876
4	1.675	1.211	32.30	.0279	1302.	25.79	.1335	11.440	8.501
5	1.629	1.189	31.71	.0272	1285.	25.46	.2420	18.460	13.550
6	1.684	1.235	32.95	.0281	1324.	25.79	.0668	4.632	3.489
7	1.748	1.187	29.67	.0291	1198.	24.79	.0587	4.096	3.074
Mean:	1.661	1.213	31.85	.0277	1274.	25.55	.1337	10.040	7.539
Standard Deviations:	.046	.023	1.26	.0008	50.	.36	.0679	6.755	3.059
Cof of Var:	2.75	1.91	3.97	2.75	3.94	2.18	64.75	67.29	67.11

FIGURA E. 7 Prueba de tensión de HIPS-2950

APÉNDICE F
MICROGRAFÍAS DE MICROSCOPIA
ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)



FIGURA F. 1 Micrografía de TEM de MARC-HIPS-UNAM-01, 5000 aumentos.

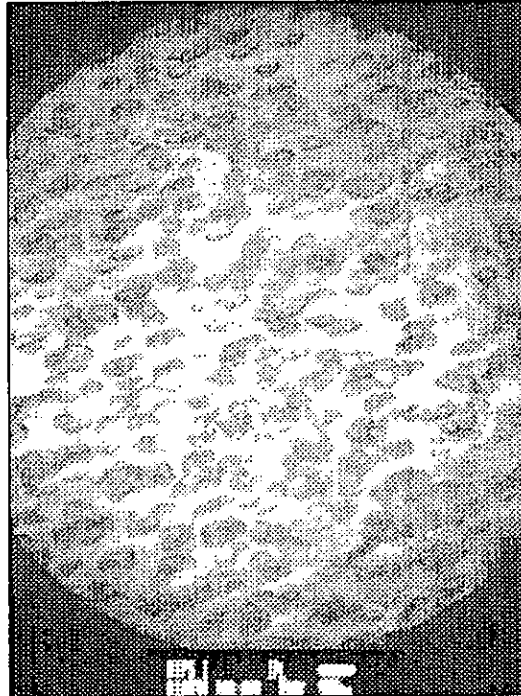


FIGURA F. 2 Micrografía de TEM de MARC-HIPS-UNAM-01, 10,000 aumentos.

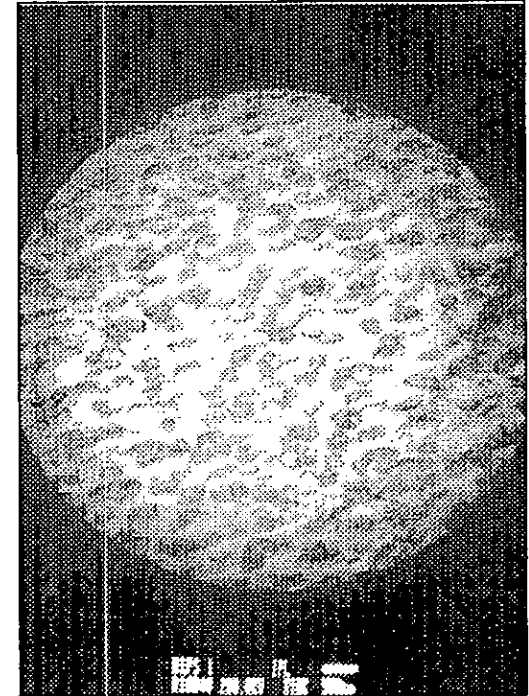


FIGURA F. 3 Micrografía de TEM de MARC-HIPS-UNAM-01, 10,000 aumentos.

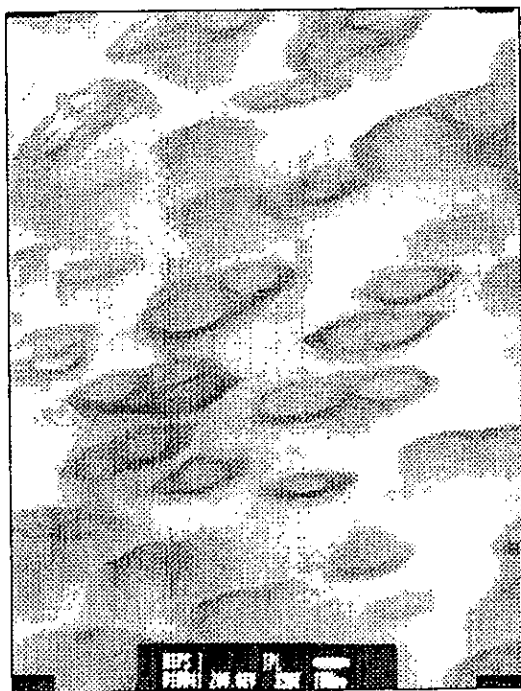


FIGURA F. 4 Micrografía de TEM de MARC-HIPS-UNAM-01, 50,000 aumentos.

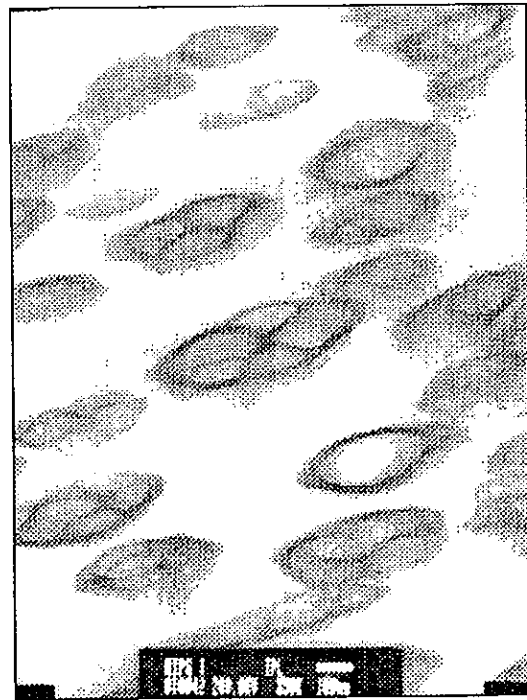


FIGURA F. 5 Micrografía de TEM de MARC-HIPS-UNAM-01, 50,000 aumentos.

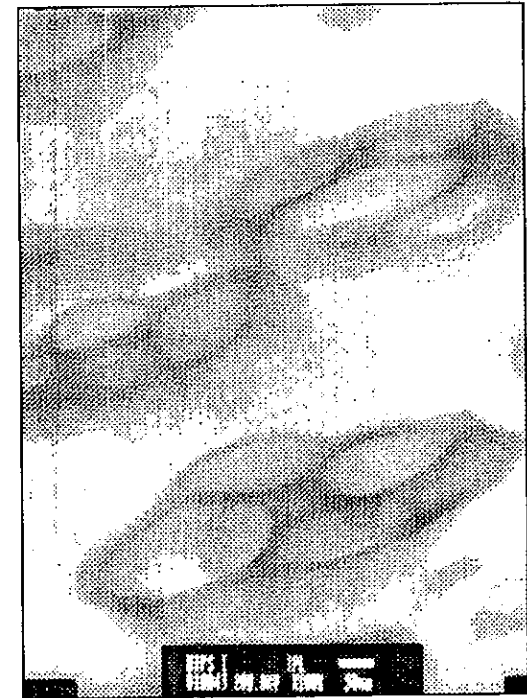


FIGURA F. 6 Micrografía de TEM de MARC-HIPS-UNAM-01, 100,000 aumentos.

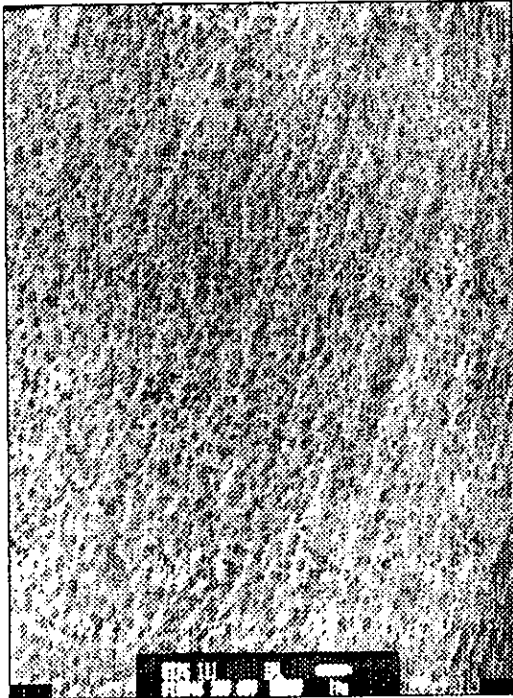


FIGURA F. 7 Micrografía de TEM de MARC-HIPS-UNAM-03, 5000 aumentos.

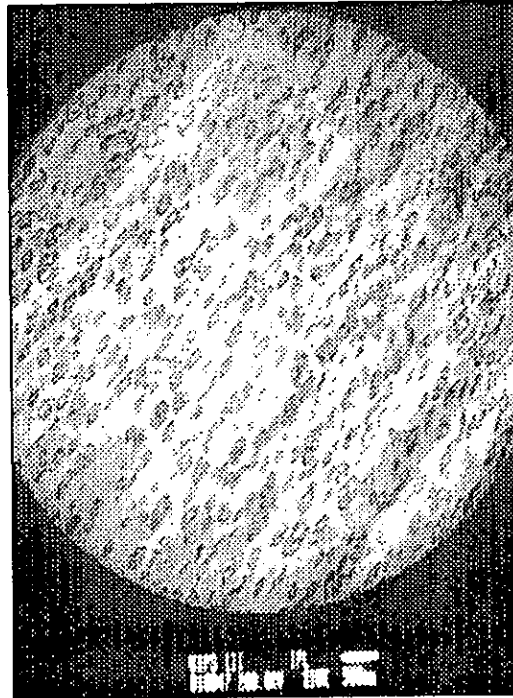


FIGURA F. 8 Micrografía de TEM de MARC-HIPS-UNAM-03, 10,000 aumentos.



FIGURA F. 9 Micrografía de TEM de MARC-HIPS-UNAM-03, 50,000 aumentos.

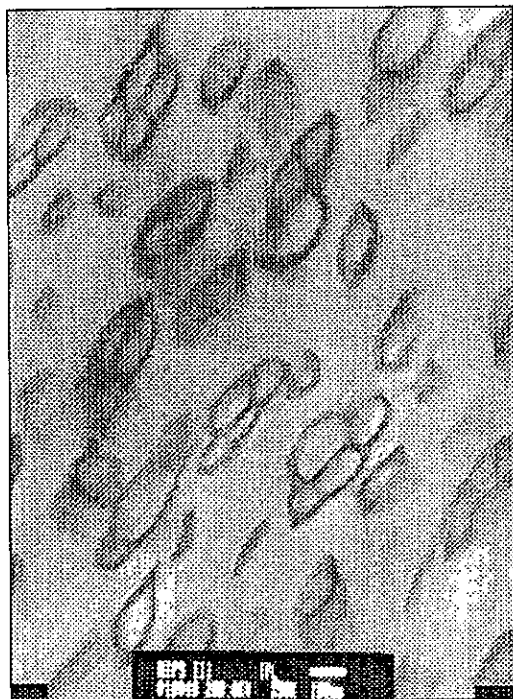


FIGURA F. 10 Micrografía de TEM de MARC-HIPS-UNAM-03, 50,000 aumentos.

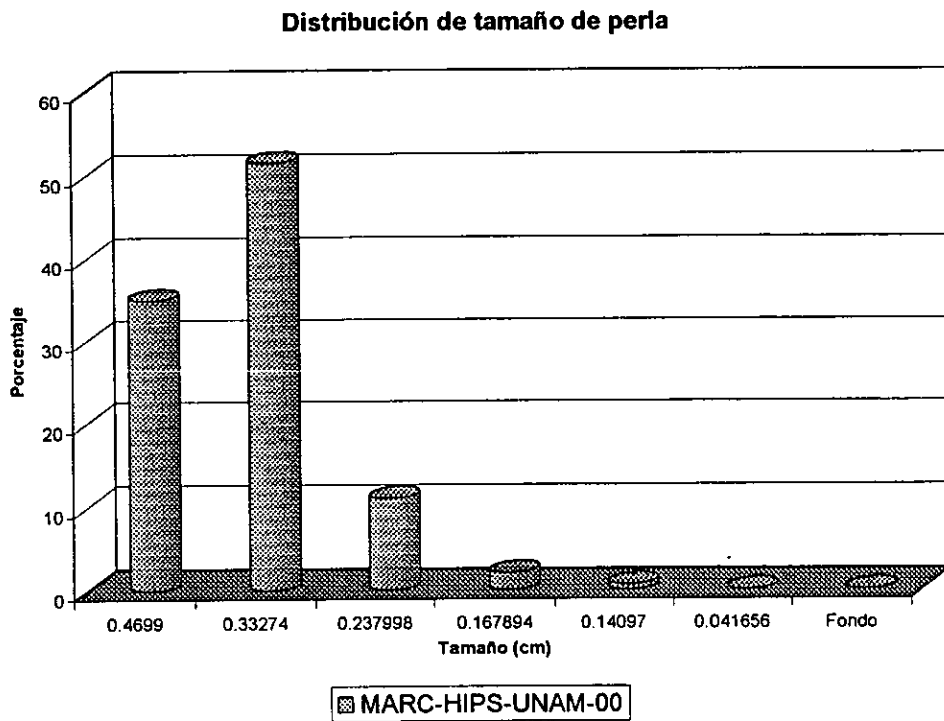


FIGURA F. 11 Micrografía de TEM de MARC-HIPS-UNAM-03, 100,000 aumentos.

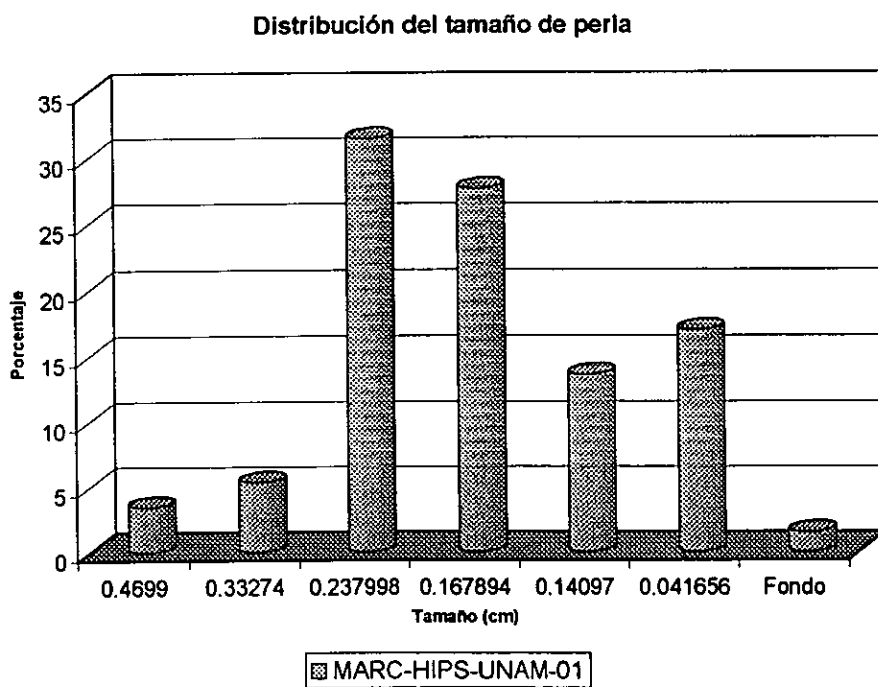


FIGURA F. 12 Micrografía de TEM de MARC-HIPS-UNAM-03, 100,000 aumentos.

APÉNDICE G
DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO
DE PERLAS.

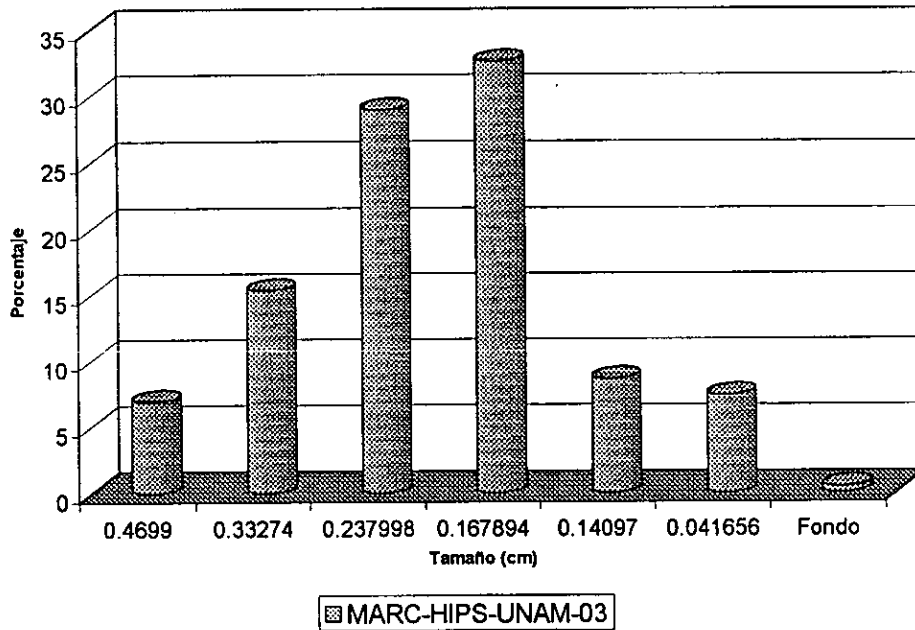


Gráfica G. 1 Distribución del Tamaño de perla de la muestra MARC-HIPS-UNAM-00



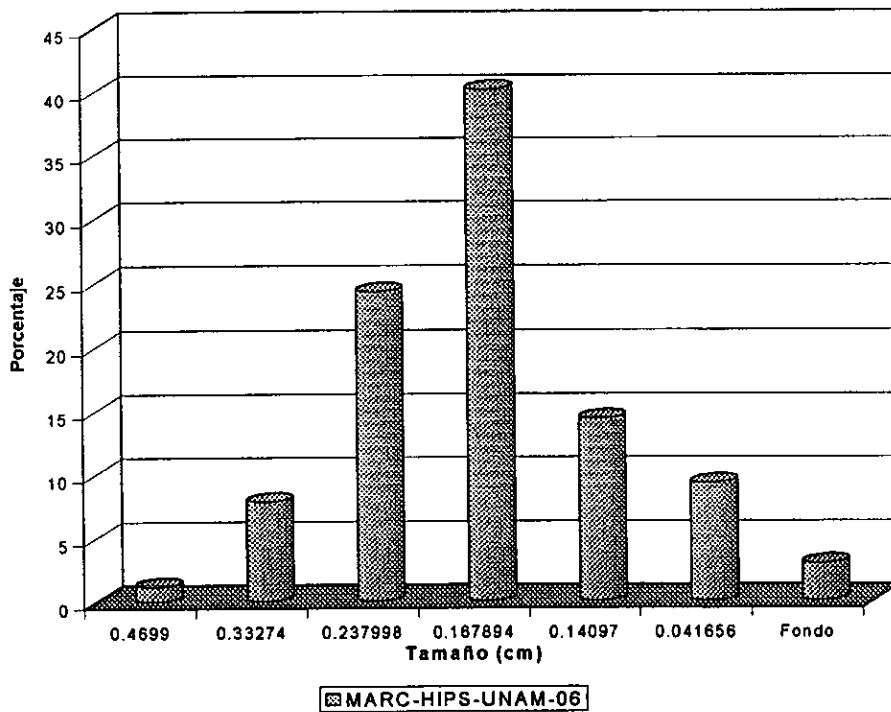
Gráfica G. 2 Distribución del Tamaño de perla de la muestra MARC-HIPS-UNAM-01

Distribución de tamaño de perla



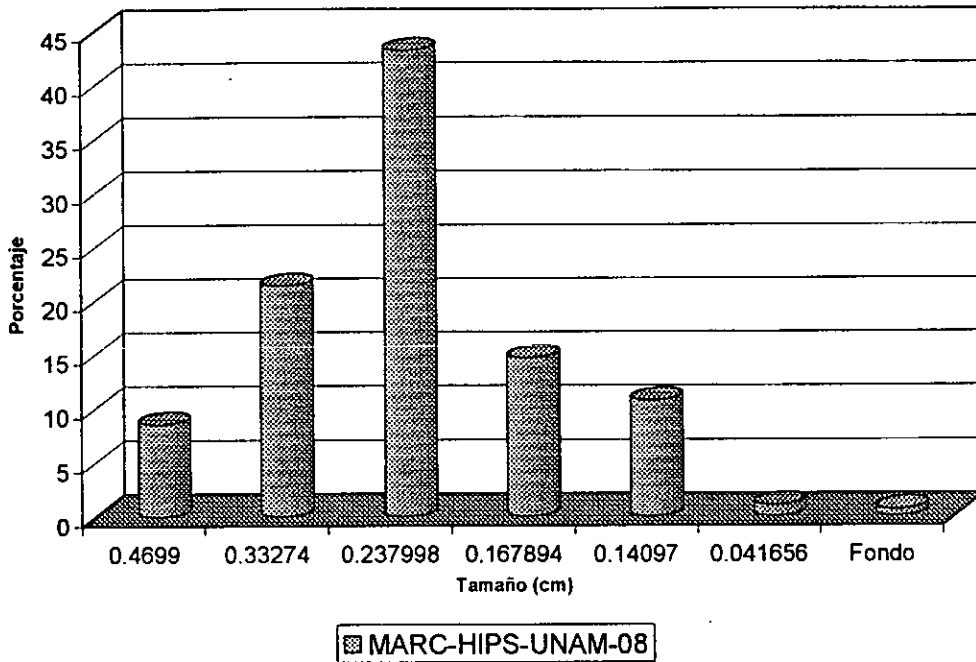
Gráfica G. 3 Distribución del Tamaño de perla de la muestra MARC-HIPS-UNAM-03

Distribución del tamaño de perla



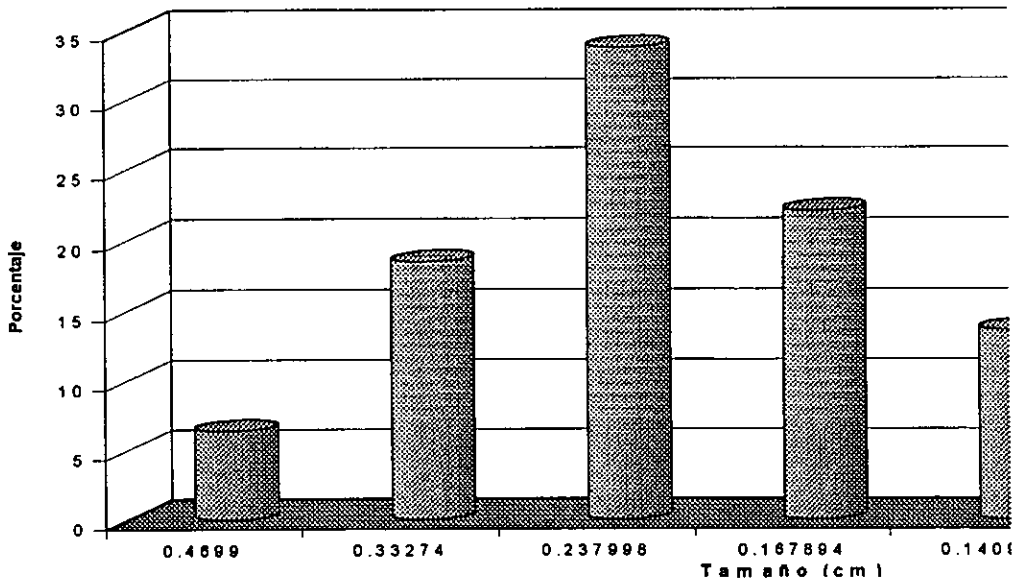
Gráfica G. 4 Distribución del Tamaño de perla de la muestra MARC-HIPS-UNAM-06

Distribución de tamaño de perla



Gráfica G. 5 Distribución del Tamaño de perla de la muestra MARC-HIPS-UNAM-08

Distribución de tamaño de p



Gráfica G. 6 Distribución del Tamaño de perla de la muestra MARC-HIPS-UNAM-12

APÉNDICE H
PRUEBAS DE IMPACTO

APÉNDICE H: PRUEBAS DE IMPACTO IZOD.

MARC-UNAM-HIPS-00			
Número	Ancho (mm)	Angulo	Impacto Izod
1	12.5	106	29.39599983
2	12.5	105	31.95803371
3	12.7	105	31.45475759
4	12.7	107	26.42564401
5	12.7	107	26.42564401
6	12.7	106	28.93307069

MARC-UNAM-HIPS-01			
Número	Ancho (mm)	Angulo	Impacto Izod
1	12.6	92	65.69727021
2	12.9	91	66.76764041
3	12.8	91	67.2892626
4	12.5	88	76.95972668
5	12.8	92	64.67075036
6	12.7	91	67.81909931
7	12.6	91	68.35734613
8	12.9	92	64.16942672
9	12.6	91	68.35734613
10	12.9	90	69.3682318
11	12.9	90	69.3682318
12	12.7	90	70.4606449
13	12.8	90	69.91017112

MARC-UNAM-HIPS-03			
Número	Ancho (mm)	Angulo	Impacto Izod
1	12.5	105	31.95803371
2	12.6	106	29.16269824
3	12.7	104	33.98993656
4	12.8	106	28.70703108
5	12.8	106	28.70703108
6	12.7	107	26.42564401
7	12.7	105	31.45475759
8	12.9	105	30.96708693
9	12.7	104	33.98993656
10	12.9	106	28.48449595

MARC-UNAM-HIPS-06			
Número	Ancho (mm)	Angulo	Impacto Izod
1	12.7	105	31.45475759
2	12.9	102	38.49151236
3	12.9	105	30.96708693
4	12.8	104	33.72439018
5	12.7	104	33.98993656
6	12.7	105	31.45475759
7	12.7	105	31.45475759
8	12.7	106	28.93307069
9	12.8	105	31.20901729
10	12.8	105	31.20901729
11	12.9	105	30.96708693
12	12.8	103	36.25238353
13	12.9	104	33.4629608
14	12.8	103	36.25238353
15	12.8	103	36.25238353

MARC-UNAM-HIPS-08			
Número	Ancho (mm)	Angulo	Impacto Izod
1	12.7	99	46.84105356
2	12.7	100	44.25007173
3	12.9	101	41.0226583
4	12.6	97	52.46172553
5	12.6	100	44.60126278
6	12.8	100	43.90436805
7	12.6	98	49.83322827
8	12.8	100	43.90436805
9	12.6	100	44.60126278
10	12.7	100	44.25007173
11	12.5	99	47.59051041
12	12.7	101	41.66868441

MARC-UNAM-HIPS-12			
Número	Ancho (mm)	Angulo	Impacto Izod
1	12.7	105	31.45475759
2	12.7	106	28.93307069
3	12.7	104	33.98993656
4	12.8	105	31.20901729
5	12.7	106	28.93307069
6	12.7	105	31.45475759
7	12.8	105	31.20901729
8	12.8	105	31.20901729
9	12.9	104	33.4629608
10	12.8	106	28.70703108
11	12.8	106	28.70703108
12	12.8	106	28.70703108
13	12.7	104	33.98993656

HIPS 29 (COMERCIAL)			
Número	Ancho (mm)	Angulo	Impacto Izod
1	12.8	107	26.21919367
2	12.7	111	16.55374505
3	12.8	106	28.70703108
4	12.8	106	28.70703108
5	12.9	110	18.70201996
6	12.8	111	16.42441892
7	12.8	106	28.70703108
8	12.7	108	23.93324132
9	12.9	107	26.0159441
10	12.7	107	26.42564401
11	12.5	112	14.35504492
12	12.9	112	13.90992724
13	12.9	109	21.12396103
14	12.8	108	23.74626287
15	12.8	108	23.74626287