

00580



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PROGRAMA DE POSGRADO EN INGENIERIA  
MAESTRIA EN INGENIERIA

"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DEL POLIESTIRENO DE  
ALTO IMPACTO EN FUNCION DEL TAMAÑO DEL BLOQUE  
DEL SBS UTILIZADO COMO MODIFICADOR"

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA**

P R E S E N T A:

**PEDRO RAYMUNDO GARCIA MORAN**

DIRECTOR DE TESIS: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA



MEXICO, D.F.

MARZO, 2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Humberto Vázquez Torres

Vocal: M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado

Secretario : Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos

Primer Suplente: Dra. Lioudmila Fomina

Segundo Suplente: Dr. Eduardo Vivaldo Lima

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

Asesor del tema:

Sustentante

---

Dr. Rafael Herrera Nájera

---

Pedro Raymundo García Morán

## RESUMEN

En este trabajo se investigó el efecto del tamaño de bloque de los copolímeros de estireno butadieno estireno sobre el comportamiento del poliestireno de alto impacto (también conocido como HIPS por High Impact Polystyrene). Para la síntesis de los copolímeros de SBS se eligió el proceso de polimerización aniónica en solución para tener un mejor control del tamaño de bloque; en tanto que el poliestireno de alto impacto se sintetizó por el método de masa-suspensión. Se sintetizaron dos series de copolímeros de SBS en los cuales al centro se encuentra un bloque de polibutadieno y un bloque de poliestireno en cada uno de sus extremos. En la primera serie se mantuvo constante el tamaño del bloque de polibutadieno ( $M_n = 93,000$  g/mol), y el tamaño de cada uno de los bloques de poliestireno se fue aumentando desde 5,000, 7,000 a 12,000 g/mol. En la segunda serie el peso molecular de cada bloque de poliestireno se mantuvo en un valor de alrededor de 14,000g/mol, y el bloque de polibutadieno se fue aumentando desde 41,000, 62,000, 78,000 g/mol. Ya que en ambas series el tamaño del bloque de polibutadieno fue mucho mayor que el del poliestireno como contraste se sintetizó una muestra de HIPS con un SBS en la que sus tres bloques tuvieron prácticamente el mismo tamaño.

Los copolímeros de SBS fueron caracterizados por cromatografía de permeación en gel para determinar su peso molecular; también se determinó por calorimetría diferencial de barrido que estaban polimerizados en bloque, igualmente se determinó por espectroscopia de infrarrojo que todos los SBS utilizados tuvieron alrededor de 10% de grupos vinílicos. Con estos SBS se sintetizaron dos series de materiales de poliestireno de alto impacto, los cuales se sometieron a pruebas de deformación a esfuerzo constante (creep), de impacto de dardo y la morfología se analizó por microscopia electrónica de transmisión.

Se encontró que a  $-10^\circ\text{C}$  la capacidad de deformación del poliestireno de alto impacto se incrementó conforme aumentó el tamaño del bloque de polibutadieno, en tanto que a temperaturas de 0 y  $40^\circ\text{C}$  la deformación aumentó con la disminución del tamaño del mismo bloque. La capacidad de recuperación a  $-10^\circ\text{C}$  aumenta conforme disminuye el tamaño del  $M_n$  del bloque de polibutadieno y a temperaturas de 0 y  $40^\circ\text{C}$  aumenta conforme dicho bloque crece.

En todas las corridas se obtuvieron partículas con un diámetro menor a  $0.2\mu\text{m}$  (200nm). Debido a esto, todos los materiales resultaron ser translúcidos, a diferencia de los HIPS tradicionales que tienen una apariencia opaca. De acuerdo a las micrografías se observó un ligero aumento en el tamaño de las partículas conforme disminuye el tamaño del bloque de poliestireno, y lo mismo ocurre cuando aumenta el tamaño de bloque de polibutadieno.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al proyecto UNAM - CONACYT con clave 27981-U

Al proyecto PAPIT DEGAPA IN-104500

Al M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado por su valiosa ayuda.

Al ing. Ernesto Sánchez del Instituto de Investigación en Materiales.

A los compañeros que colaboraron en la caracterización de las muestras J. José Benvenuto Tapia, Luis Edmundo Lugo Uribe, María de los Ángeles Vargas Hernández, Jorge Virúes.

## **DEDICATORIA**

*A todas las personas que de cualquier manera  
contribuyeron  
a la realización de  
este trabajo.*

---

**ÍNDICE**

<b>Introducción</b>	1
<b>Objetivo e Hipótesis</b>	3
<b>Antecedentes</b>	4
1.1.-Generalidades	4
1.2.- Factores que determinan las propiedades finales del poliestireno de alto impacto (HIPS).	6
1.2.1.-Volumen de la fase elastomérica	6
1.2.2.-Tamaño de las partículas de hule	7
1.2.3.-Injerción	8
1.2.4.-Entrecruzamiento	10
1.2.5.-Peso molecular de la matriz de poliestireno	10
1.2.6.-Tipo de elastómero usado como modificador	11
1.3.-Usos del poliestireno de alto impacto	12
1.4.- Síntesis de poliestireno de alto impacto.	12
1.5.- Síntesis de elastómeros	15
1.5.1.-Antioxidantes	18
1.5.2.-Formulación de un polímero	19
1.6.-Caracterización de polímeros	20
1.6.1.-Cromatografía de permeación en gel, GPC	20
1.6.2.- Infrarrojo, IR	22
1.6.3.- Calorimetría diferencial de barrido, DSC	22
1.6.4.-Deformación a esfuerzo constante (creep).	24
1.6.5.-Impacto de dardo	26
1.6.6.-Microscopia electrónica de transmisión, TEM	27
<b>Desarrollo experimental</b>	28
2.1.-Material y equipo	28
2.2.-Síntesis de los elastómeros	29
2.2.1.-Proceso de síntesis	31
2.3.-Caracterización de los SBS sintetizados	31
2.4.-Síntesis de poliestireno de alto impacto	32
2.4.1.-Acondicionamiento del sistema de reacción	33
2.4.2.-Limpieza y reacondicionamiento del reactor	37
2.5.- Procesamiento del poliestireno de alto impacto	38
2.6.-Prueba de deformación a esfuerzo constante	38
2.7.-Prueba de impacto dinámico	40
2.8.- Microscopia electrónica de transmisión, TEM.	42
<b>Resultados y discusión de resultados</b>	43
3.1.-Resultados de la síntesis y caracterización de los SBS.	43
3.2.- Seguimiento del avance de la reacción de la síntesis del poliestireno de alto impacto.	46
3.3.-Resultados de la prueba de deformación a esfuerzo constante (creep)	47
3.3.1.- Módulo contra peso molecular de cada bloque.	55
3.4.-Resultados de la prueba de impacto de dardo.	58
3.5.-Resultados del análisis por microscopia, TEM.	60
<b>Conclusiones</b>	71
<b>Apéndices</b>	72
<b>Bibliografía</b>	85

---

**LISTA DE TABLAS**

<b>Tablas</b>	<b>Pag.</b>
Tabla 1.1.- Dependencia del tamaño de partícula con respecto al peso molecular. Mw = Peso molecular, PBD = Polibutadieno, PS = Poliestireno.	8
Tabla 1.2.-Tg en función del tipo de enlace.	11
Tabla 1.3.-Usos de el poliestireno de alto impacto.	12
Tabla 2.1.- Peso molecular numeral (Mn) de cada bloque de los SBS.	30
Tabla 2.2.-Composición de las muestras de poliestireno de alto impacto.	33
Tabla 2.3.-Formulación de las muestras de HIPS.	34
Tabla 3.1.-Peso molecular numeral (Mn) de cada uno de los SBS determinados por GPC. %PS y %PBD indican el porciento total en peso de poliestireno y polibutadieno respectivamente.	44
Tabla 3.2.- Microestructura de los SBS. Composición porcentual de los enlaces cis, trans y vinilo, determinados por IR	45
Tabla 3.3.-Temperaturas de transición vítrea de cada bloque en cada uno de los SBS y la composición porcentual de cada monómero.	46
Tabla 3.4.-Energía de fractura para cada de HIPS a tres temperaturas.	58
Tabla 3.5.-Razón del Mn del bloque de polibutadieno al Mn de uno de los bloques de poliestireno en los SBS.	70



**LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura</b>	<b>Pag</b>
Fig. 1.1 Curvas de esfuerzo contra deformación para el poliestireno y poliestireno de alto impacto (1).	5
Fig.1.2 Proceso discontinuo, de masa suspensión, para la producción de poliestireno de alto impacto (15).	13
Fig.1.3 Proceso continuo de polimerización en masa (15).	13
Fig. 1.4.-Diagrama ternario que muestra cómo la polimerización del estireno provoca la separación de fases (1).	14
Fig.1.5.-Esquema de un GPC, en el que se muestran las partes principales que lo integran (17).	21
Fig. 1.6.-Esquema de un aparato de DSC, donde r se refiere a la celda de referencia y s a la celda de la muestra (17).	23
Fig.1.7.-Esquema de deformación de una viga con doble soporte cuando se le aplica una fuerza flexionante (21).	24
Fig. 1.8.-Esquema de una viga con soporte sencillo, (a) viga sin flexionar, (b) viga flexionada. (22).	25
Fig.1.9.-Esquema del principio de una máquina de prueba de cuerpo en caída.	27
Fig. 2.1.-Esquema del reactor utilizado en la polimerización aniónica para la síntesis de los copolímeros de estireno butadieno.	30
Fig. 2.2.-Diagrama del reactor de polimerización de poliestireno de alto impacto.	36
Fig. 2.3.- Esquema de una probeta para la prueba de cedencia bajo esfuerzo constante (Creep).	38
Fig.2.4.-Vista frontal de la forma en la que se debe colocar la muestra en las mordazas (22).	39
Fig.2.5.-Esquema del módulo DMA983 de Du Pont Instruments (22).	39
Fig.2.6.-Esquema de una placa de polímero para la prueba de impacto.	40
Fig. 2.7.-Esquema que muestra las partes principales de una máquina de impacto Instron Dynatup (27).	41

Fig. 3.1.-Cromatograma de un SBS sintetizado por la vía del acoplamiento.	43
Fig. 3.2.- Cromatograma del SBS 2SP01 sintetizado por adición secuencial de monómeros.	44
Fig.3.3.-Diagrama de infrarrojo para el SBS 2SP01.	45
Fig. 3.4.-Termograma de DSC para el copolimero SBS 2SP01.	46
Fig. 3.5.-Curvas de seguimiento del avance de la reacción de polimerización en la etapa de masa, durante la síntesis del poliestireno de alto impacto.	47
Fig. 3.6.-Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para la primera serie de HIPS. Estas corridas se efectuaron a $-10^{\circ}\text{C}$ .	48
Fig. 3.7.-Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para la primera serie de HIPS, corridas efectuadas a $0^{\circ}\text{C}$ .	48
Fig. 3.8.- Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para la primera serie de HIPS, corridas efectuadas a $40^{\circ}\text{C}$ .	49
Fig.3.9.-Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para las muestras de HIPS sintetizadas con los SBS de la segunda serie, corrida realizada a $-10^{\circ}\text{C}$ .	50
Fig.3.10.-Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para las muestras de HIPS sintetizadas con los SBS de la segunda serie, a $0^{\circ}\text{C}$ .	51
Fig.3.11.- Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para las muestras de HIPS sintetizadas con los SBS de la segunda serie de SBS a $40^{\circ}\text{C}$ .	51
Fig.3.12.-Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para las siete muestras de HIPS. Estas corridas se efectuaron a $-10^{\circ}\text{C}$ .	52
Fig. 3.13.-Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para las siete muestras de HIPS, corridas efectuadas a $0^{\circ}\text{C}$ .	53
Fig. 3.14.- Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para las siete muestras de HIPS, corridas efectuadas a $40^{\circ}\text{C}$ .	53
Fig. 3.15.- Tendencia del porcentaje de deformación como consecuencia del tamaño de bloque de polibutadieno del SBS.	54
Fig. 3.16.-Tendencia en el porcentaje de recuperación del poliestireno de alto impacto con la temperatura y con el aumento del bloque de polibutadieno.	54
Fig.3.17.- Módulo contra $M_n$ de uno de los bloques de poliestireno en el SBS.	55

Fig. 3.18.-Módulo contra $Mn_{PS} / Mn_{SBS}$ de los SBS para la primer serie de SBS.	55
Fig.3.19.-Módulo contra $Mn$ de uno de los bloques de poliestireno, a tres diferentes temperaturas.	56
Fig.3.20.-Módulo contra $Mn_{PS}/Mn_{SBS}$ .	56
Fig. 3.21.- Módulo contra $Mn$ del bloque de polibutadieno, para la segunda serie de SBS.	57
Fig. 3.22.- Módulo contra $Mn_{PBD}/Mn_{SBS}$ del bloque de polibutadieno, para la segunda serie de HIPS.	57
Fig.3.23-Energía de fractura contra el peso molecular de uno de los bloques de poliestireno, para la primera serie de materiales.	58
Fig.3.24.-Energía de fractura contra el peso molecular de uno de los bloques de poliestireno para la segunda serie de materiales.	59
Fig.3.25.- Energía de fractura contra el peso molecular del bloque de polibutadieno para la segunda serie de materiales.	59
Fig.3.26.-Micrografía del HIPS1, con 20,000 aumentos.	61
Fig.3.27.-Micrografía del HIPS2, con 25000 aumentos.	61
Fig.3.28.- Micrografía de la muestra HIPS3, con 40,000 aumentos.	62
Fig. 3.29.-Micrografía del HIPS1 a 150,000 aumentos.	62
Fig.3.30.-Micrografía de la muestra HIPS4, con 25,000 aumentos.	63
Fig.3.31.-Micrografía de la muestra HIPS4 con 40,000 aumentos.	63
Fig.3.32.-Micrografía de la muestra HIPS5 con 25,000 aumentos.	64
Fig.3.33.-Micrografía de la muestra HIPS5 con 40,000 aumentos.	64
Fig.3.34.-Micrografía de la muestra HIPS6 con 25,000 aumentos.	65
Fig.3.35.-Micrografía de la muestra HIPS6 con 40,000 aumentos.	65
Fig.3.36.-Micrografía de la muestra HIPS6 con 150,000 aumentos.	66
Fig.3.37.-Micrografía de la muestra HIPS7 con 25,000 aumentos.	66

Fig.3.38.-Micrografía de la muestra HIPS7 con 40,000 aumentos.	67
Fig.3.39.-HIPS sintetizado con polibutadieno puro disuelto en poliestireno. Obsérvese al centro la formación de una partícula de aproximadamente una micra.	68
Fig.3.40.- La misma muestra anterior, vista a un mayor aumento. Al centro se observa la misma partícula de aproximadamente una micra.	68
Fig.3.41.-Tendencia en el tamaño de las partículas de hule en las muestras de poliestireno de alto impacto correspondientes a la primera serie.	69
Fig. 3.42.-Tendencia en el tamaño de las partículas de hule en las muestras de poliestireno de alto impacto correspondientes a la segunda serie.	70

# **INTRODUCCIÓN**

## **INTRODUCCIÓN**

En el presente trabajo se estudian las propiedades mecánicas de un material compuesto, como es el poliestireno de alto impacto (HIPS). Este material recibe el calificativo de alto impacto debido a su capacidad para acumular energía de deformación antes de ceder a la fractura. Esto se logra adicionando una fase suave elastomérica a una matriz rígida de poliestireno. Esta fase suave está formada por partículas de polibutadieno.

El proceso de síntesis de este material ha sufrido pocos cambios desde que lo introdujo a la industria la compañía Dow Chemical a finales de la década de los cuarenta. Tradicionalmente se ha sintetizado disolviendo polibutadieno en estireno fresco. Formando una solución de una sola fase de polibutadieno en estireno, conforme avanza la reacción se empieza a formar una segunda fase formada por poliestireno en estireno. Durante la reacción ocurren reacciones de homopolimerización en las que se forma poliestireno, pero también hay reacciones de injercción de cadenas de poliestireno en las instauraciones de las cadenas de polibutadieno. Cuando la relación de volúmenes de la fase rica en polibutadieno a la fase rica en poliestireno es de 10 a 1 se lleva a cabo una inversión de fases. Entonces en la fase continua de poliestireno quedan gotas dispersas de polibutadieno, las cuales contienen inclusiones de estireno que más tarde reaccionará injertándose en las insaturaciones del polibutadieno.

Como resultado de este proceso en el material resultante hay dispersas partículas suaves de polibutadieno, que actúan como centros concentradores de energía. Estas partículas se adaptan a la forma en la que la matriz se deforma confiriéndole la capacidad de alcanzar mayores esfuerzos. Además, cuando se forman pequeñas fracturas éstas se detienen cuando se encuentran con una partícula de un tamaño adecuado. Sin embargo como consecuencia de la aplicación de un esfuerzo llega haber formación de cavidades en la interfase entre las partículas de polibutadieno y la matriz de poliestireno, para superar ésta limitación se ha propuesto agregar copolímeros de estireno butadieno (SBR) y así aumentar la adhesión de las fases.

Una cuestión interesante es ¿qué pasará si el polibutadieno se introduce en una forma diferente?, es decir, no como polibutadieno puro, sino como un copolímero formado por tres bloques, al centro el bloque de polibutadieno y en sus dos extremos un bloque de poliestireno. Esto debe aumentar la solubilidad de ambas fases, lo cual se verá reflejado en el tamaño de las partículas que se formen; esta modificación repercutirá directamente sobre las propiedades del material. Además, variando el tamaño de los bloques del copolímero modificador puede averiguarse si el tamaño de los bloques tiene alguna influencia en las propiedades del material resultante.

Con la finalidad de averiguar el efecto del tamaño de bloque, de los copolímeros de estireno butadieno estireno (SBS), sobre las propiedades del poliestireno de alto impacto se diseñó el siguiente experimento. Se sintetizaron dos series de copolímeros de SBS. En la primera serie el bloque de polibutadieno se mantuvo constante y el tamaño de bloque de poliestireno se fue aumentando; en la segunda serie el tamaño de bloque del polibutadieno se fue aumentando y el tamaño de bloque de poliestireno se mantuvo constante. Como el

trabajo se puede extender hasta donde se desee o hasta donde se cuente con recursos, éste se limitó a pesos moleculares numerales de los SBS de alrededor de 100,000 g/mol. Con estas dos series se sintetizaron las respectivas dos series de materiales de poliestireno de alto impacto, con la intención de que al caracterizarlos se revele la influencia del tamaño de los bloques sobre las propiedades del HIPS.

En el primer capítulo de este trabajo se encuentra una revisión documental sobre este tema, con el fin de establecer la importancia de las variables que influyen en las propiedades del material final. En el segundo capítulo se da una explicación sobre las técnicas utilizadas en las diferentes etapas del trabajo experimental. En el tercer capítulo contiene los resultados obtenidos como producto de las pruebas de caracterización, al mismo tiempo que se hace un análisis de éstos. Finalmente se presentan las conclusiones a las que se llegó como fruto de este trabajo.

## **OBJETIVOS E HIPÓTESIS**



## **OBJETIVO GLOBAL**

Investigar el efecto del tamaño del bloque de los copolímeros de estireno butadieno estireno (SBS) sobre las propiedades del poliestireno de alto impacto (HIPS).

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

- Sintetizar dos series de muestras de SBS. En la primera serie se mantendrá fijo el peso molecular numeral del bloque de polibutadieno y se irá incrementando el peso molecular de los bloques de poliestireno, en tanto que en la segunda serie se procederá al contrario.
- Aplicar las técnicas de caracterización de GPC e IR a cada uno de los SBS.
- Con cada uno de los SBS sintetizar una muestra de poliestireno de alto impacto por el proceso de masa – suspensión.
- Caracterizar cada una de las muestras de poliestireno de alto impacto con las técnicas de cedencia bajo esfuerzo constante (Creep), Impacto Dynatup y Microscopía Electrónica de Transmisión.
- Analizar los datos obtenidos y obtener una conclusión.

## **HIPÓTESIS**

Si las propiedades del poliestireno de alto impacto dependen de la forma en la que el polibutadieno utilizado es incorporado, entonces el efecto del tamaño de bloque de los SBS sobre el poliestireno de alto impacto debe manifestarse en la morfología y las propiedades mecánicas de éste último.

**CAPÍTULO UNO**  
**ANTECEDENTES**

# CAPÍTULO 1

## ANTECEDENTES

### 1.1.- Generalidades <sup>1, 2, 3, 4, 5, 6</sup>

El objetivo de crear un material compuesto es el de mejorar algunas de las propiedades del material modificado. Las propiedades de interés pueden ser de naturaleza diversa por ejemplo resistencia al impacto, resistencia química, brillo; y dependen de la aplicación a la que se vaya a destinar el material resultante.

El material que ahora interesa es el poliestireno. Éste es un material transparente, rígido, fácilmente procesable y relativamente barato; su principal desventaja es su extrema fragilidad y su alta susceptibilidad a la formación de fracturas (crazing) por líquidos orgánicos. El poliestireno fue uno de los primeros materiales en ser reforzados con elastómeros. Al final de los años cuarenta Dow Chemical presentó el primer poliestireno de alto impacto (1, 2). Por otro lado, los elastómeros son un material con alta elasticidad, una gran resistencia a la tensión, alta elongación, alta resistencia al corte, a la flexión y al congelamiento. Hay una gran variedad de elastómeros, éstos van desde el hule natural (cis-1,4-polibutadieno) hasta los más complicados, como los copolímeros de estireno-butadieno (SBR) o cualquier material con propiedades similares a las del hule natural (3). Una forma de mejorar las propiedades mecánicas del poliestireno es incorporándole partículas de elastómero.

El poliestireno reforzado con elastómeros recibe el nombre de poliestireno de alto impacto o HIPS por sus siglas en inglés (high impact polystyrene).

Los elastómeros usados como agentes modificadores de impacto son diversos. Lo más importante es que el módulo de corte del elastómero sea menor que el de la matriz rígida, para que las partículas de éste funcionen como puntos concentradores de esfuerzo. No obstante, si los elastómeros se encuentran por encima de su temperatura de transición vítrea, éste requerimiento no es una restricción (1).

Si se desea que el HIPS resultante tenga una buena resistencia al impacto a bajas temperaturas, debe escogerse un elastómero que tenga una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) baja. La mayoría de los elastómeros saturados tienen una T<sub>g</sub> de aproximadamente -50° C, en tanto que la del polibutadieno es de alrededor de -100° C.

Se han investigado varios de los factores que se cree que controlan la eficiencia del elastómero en el poliestireno de alto impacto (3,4). La resistencia al impacto es sólo una de las propiedades deseables. Otras propiedades deseables son la procesabilidad y la apariencia superficial en un producto terminado. Entre los factores más importantes que

influyen en las propiedades del producto final se encuentran las siguientes, para la matriz de poliestireno: el peso molecular y su distribución, y los aditivos que se agreguen para su procesamiento; para el elastómero se tienen: el tipo de elastómero, relación del volumen de las fases, tamaño y distribución de las partículas de elastómero, estructura de las partículas, grado de injercción y grado de entrecruzamiento de la fase elastomérica; y para el producto final se tienen: la rigidez, la tenacidad, la distorsión al calor, resistencia a la fractura por esfuerzos, brillo, transparencia y resistencia al intemperismo.

Los mecanismos a través de los cuales el poliestireno de alto impacto promueve la absorción de energía son la iniciación de cedencia local y la cedencia de corte, incluso pueden darse ambos mecanismos (5,6).

La característica principal de un polímero modificado con hule es el aumento de su capacidad para alcanzar altas deformaciones antes de romperse. Un polímero modificado de esta manera tiene mayor capacidad para absorber energía debido a la flexibilidad que se logra en la matriz. Las partículas de hule disminuyen el valor del módulo y la cedencia del polímero promueve múltiples fracturas, lo cual permite una mayor deformación antes de romperse. La Figura 1.1 presenta la curva de una muestra bajo esfuerzo de tracción axial contra porcentaje de deformación, en la que se observa cómo el poliestireno modificado se deforma mucho más que el poliestireno puro antes de romperse.

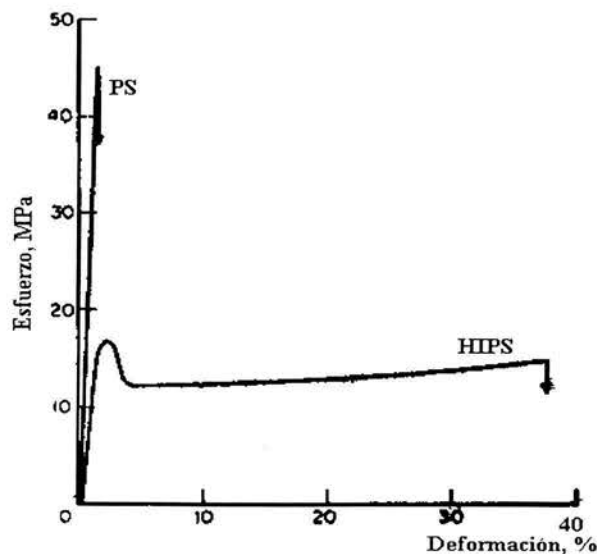


Fig. 1.1 Curvas de esfuerzo contra deformación para el poliestireno y poliestireno de alto impacto (1).

El comportamiento que se observa en la Figura 1.1 se debe a la cedencia en la matriz, en tanto que las partículas de hule se adaptan a la deformación de ésta (3). Las partículas de polibutadieno actúan de tres maneras; en la primera aceleran la cedencia actuando como concentradores de esfuerzo, con lo que inician la deformación de la matriz; en la segunda

responden a la componente normal<sup>1</sup> del esfuerzo cavitando e incrementado el volumen, esto permite que la deformación de la matriz se incremente y, tercero estabilizan al polímero deformado tomando una parte del esfuerzo aplicado.

La importancia relativa de estas tres funciones varía, dependiendo del mecanismo que contribuya al endurecimiento y la cinética de la deformación. Los dos mecanismos por los cuales la matriz puede ser deformada son la cedencia ordinaria y la fractura (crazing).

En la cedencia ordinaria una delgada capa de polímero se deforma al corte, a aproximadamente volumen constante. En la fractura (crazing), una delgada capa de polímero sufre una fractura que se ve ensanchada por moléculas de polímero desenrolladas que mantienen unidos ambos lados de la fractura. Los dos mecanismos pueden actuar al mismo tiempo, es decir que no son excluyentes uno del otro.

## **1.2.- Factores que determinan las propiedades finales del poliestireno de alto impacto.**

### **1.2.1.-Volumen de la fase elastomérica<sup>7</sup>**

Se sabe que las propiedades del poliestireno de alto impacto están influenciadas por el contenido de polibutadieno y por la relación volumétrica de cada una de las dos fases que forman a este material. La magnitud del volumen de la fase de polibutadieno se ve alterada por el número y tamaño de las oclusiones de estireno en las partículas de polibutadieno, por el grado de injercción de estireno en el polibutadieno y por el contenido del elastómero mismo (3). Se ha demostrado que se puede aumentar el volumen de la fase elastomérica a través de la agitación de la mezcla de reacción (4). Puede lograrse que dos muestras con el mismo contenido de elastómero tengan diferentes volúmenes de la fase elástica. Si a la primera se le somete a una agitación intensa, todo el estireno ocluido dentro de las partículas de elastómero será expulsado, con lo que se habrá reducido el porcentaje de oclusión y por lo tanto el tamaño de los geles de polibutadieno; si por el contrario, se aplica una agitación suave, permitiendo que el estireno ocluido reaccione y se injerte dentro de las partículas de polibutadieno se tendrá un gran volumen de la fase elastomérica.

El contenido de polibutadieno varía desde 2 hasta un 20%, dependiendo de la aplicación a que se destine el producto resultante (7). Sin embargo, conforme se aumenta el contenido de polibutadieno el brillo superficial, la resistencia al impacto y la facilidad de procesamiento disminuyen. Algo similar ocurre con el aumento del volumen de la fase elástica. A medida que ésta aumenta, el módulo tensil disminuye, la Tg crece, al igual que la elongación a la ruptura; en tanto que el impacto al péndulo, primero aumenta y luego disminuye. Por lo que las propiedades del producto final estarán directamente relacionadas con el contenido de elastómero y con la magnitud de las fases.

---

<sup>1</sup> Si el sistema es tal que un elemento de área siempre experimenta un esfuerzo normal a si mismo y éste esfuerzo es independiente de la orientación, el esfuerzo es llamado hidrostático. Rutherford Aris, Vectors, Tensors and the Basic Equations of Fluids Mechanics, editorial Dover, Nueva York 1989, pag.105.

**1.2.2.-Tamaño de las partículas de hule** <sup>8, 9, 10, 11</sup>

Aunque está bien establecido el efecto de las partículas de hule sobre la resistencia al impacto de los polímeros modificados con hule, hay cierta controversia en cuanto al tamaño que deben tener. Se piensa que para reforzar poliestireno se necesitan partículas mayores o iguales a 1-2  $\mu\text{m}$ ; otros autores proponen un tamaño de 1-6  $\mu\text{m}$ . Hay quien sugiere que, incluso, partículas de hasta 10  $\mu\text{m}$  son útiles, pero que partículas menores a 1  $\mu\text{m}$  no son efectivas, aunque se ha reportado que el tamaño mínimo crítico para endurecer poliestireno es de 0.8  $\mu\text{m}$  (8). Por su parte, Buchnal (1) propone que el tamaño óptimo de las partículas depende de la composición de la matriz y de las propiedades requeridas, pero que típicamente está dentro de un intervalo de 0.1  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ . También indica que las partículas de alrededor de 1  $\mu\text{m}$  son más efectivas en el reforzamiento del poliestireno y que se cuenta con éstas para reforzar por un mecanismo de múltiples fracturas (crazing).

Se ha definido que el tamaño crítico de partícula es aquel por abajo del cual no hay formación de fracturas (crazes); éste decrece con el incremento del inverso del módulo de las partículas. En este sentido se ha propuesto un criterio para establecer el tamaño crítico de partícula, este criterio establece que “una partícula es demasiado pequeña como para iniciar una fractura (craze) simple cuando bajo carga total soporta un esfuerzo que le induce un desplazamiento que es más pequeño que el grosor de una fractura completamente desarrollada” (9). Se ha desarrollado una expresión para partículas esféricas, para darle un sentido cuantitativo a este criterio (10). Esta expresión cuantifica la propagación del esfuerzo a través de la fractura en términos del tamaño de partículas, distribución del tamaño de la partícula, fracción volumen y sus propiedades físicas.

También se ha propuesto la síntesis de polímeros modificados con una población bimodal de partículas de hule con la intención de mejorar las propiedades de impacto. Se desarrolló un modelo matemático que explica el mecanismo de crecimiento de fracturas. Este modelo asume que las partículas pequeñas inician las fracturas (crazes) y que se detienen cuando se encuentran con una partícula grande (11).

El tamaño de las partículas se fija en el estadio que va de la inversión de fases hasta la etapa en la que se alcanza la mayor viscosidad. En esta etapa, la emulsión está gobernada por tres influencias principales que son: esfuerzo cortante proporcionado por el agitador, la relación de las viscosidades de las dos fases, y la tensión interfacial (1,3).

A mayor rapidez de agitación el esfuerzo cortante es mayor en la mezcla. Al aumentar el esfuerzo cortante el tamaño de las partículas decrece y conforme disminuye el esfuerzo cortante aumenta el tamaño de las partículas. Los siguientes datos demuestran este comportamiento (3).

Rapidez de agitación, rpm	50	75	100	150
Diámetro de partícula	1.55 $\mu\text{m}$	0.9 $\mu\text{m}$	0.66 $\mu\text{m}$	0.45 $\mu\text{m}$

La relación de tensión interfacial, entre las fases de poliestireno en estireno y la de polibutadieno en estireno, influye en la división de las gotas. La deformación crítica,

requerida para la división de una gota, es mínima cuando esta relación de tensiones se aproxima a la unidad. Para ver cómo la tensión interfacial influye en el tamaño de partícula obsérvense los datos mostrados en la tabla 1.1. Esta tabla presenta dos series de datos, en la primera serie se aumenta el peso molecular del polibutadieno y se mantiene fijo el peso molecular del poliestireno, en la segunda serie se hace lo contrario (3).

Tabla 1.1.- Dependencia del tamaño de partícula con respecto al peso molecular. Mw = Peso molecular, PBD = Polibutadieno, PS = Poliestireno.

		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Serie 1	Mw(PBD)	100,000	170,000	260,000
	Mw(PS)	160,000	160,000	160,000
	Diámetro de partícula	0.03 $\mu\text{m}$	3.55 $\mu\text{m}$	6.2 $\mu\text{m}$
Serie 2	Mw(PBD)	180,000	180,000	180,000
	Mw(PS)	200,000	140,000	110,000
	Diámetro de partícula	0.30 $\mu\text{m}$	2.89 $\mu\text{m}$	5.59 $\mu\text{m}$

De acuerdo a la tabla 1.1, el tamaño de partícula se incrementa conforme el peso molecular del polibutadieno aumenta.

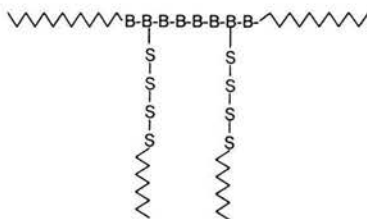
La variación de la tensión interfacial lleva a la modificación del tamaño de partícula. Cuando se desea un menor tamaño de partículas la adición de un tensoactivo puede ayudar, ya que éste reduce la tensión interfacial y con ello se logra una mayor solubilidad de las fases, trayendo como consecuencia una disminución en el tamaño de las partículas. Pueden usarse surfactantes para emulsión de aceite en aceite o copolímeros en dibloque de estireno y butadieno, o incluso de estireno butadieno estireno. La injercción también hace cambiar el tamaño de partícula ya que mientras mayor sea la inserción mayor será el tamaño de las partículas, por el contrario, cuanto menor sea el grado de inserción, menor será el tamaño de las partículas.

### 1.2.3.-Injercción<sup>12, 13</sup>

Ya se ha considerado el fenómeno de la injercción y su efecto en el volumen de la fase elastomérica y en el tamaño de las partículas de hule, ahora se verá en que consiste químicamente la injercción.

Hay tres métodos generales para sintetizar copolímeros injertados: a) injercción a partir de sitios activos que son generados desde una cadena polimerica principal y que son usados para iniciar la polimerización de un segundo monómero, b) injercción a partir de grupos funcionales reactivos distribuidos aleatoriamente en la cadena, los cuales pueden reaccionar con otra cadena que tiene un grupo funcional en la punta, y c) injercción a través de una cadena de polímero con un sitio activo en la punta, la cual se hace reaccionar, por adición, con otra cadena que posee grupos insaturados reactivos que penden de la misma (12).

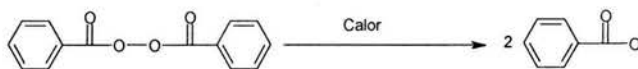
En este caso, la injercción se da entre cadenas de polibutadieno como columna principal, la cual tiene instauraciones en las que reacciona el estireno formando cadenas laterales. En el siguiente esquema se indica el mecanismo de injercción de un copolímero de estireno (S) y butadieno (B). El tamaño de las cadenas de estireno no necesariamente es el mismo.



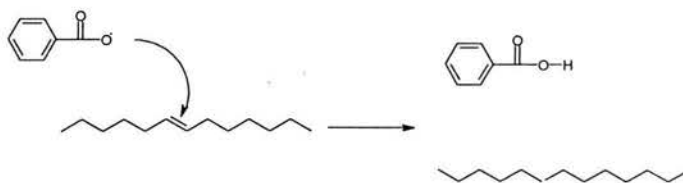
Consideremos un iniciador a base de peróxidos, como el peroxido de benzoílo. Los pasos a través de los que se lleva a cabo la reacción de injercción son los siguientes:

#### Iniciación

El iniciador se descompone en dos radicales libres por acción del calor

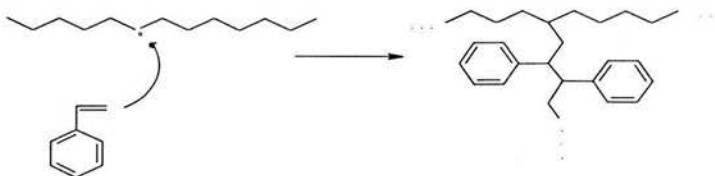


Estos radicales extraen un átomo de hidrógeno de la instauración del polibutadieno, con esto se forma ácido benzoico y se genera un sitio activo en el polibutadieno



#### Desarrollo

El estireno se va adicionando sobre el sitio activo del polibutadieno



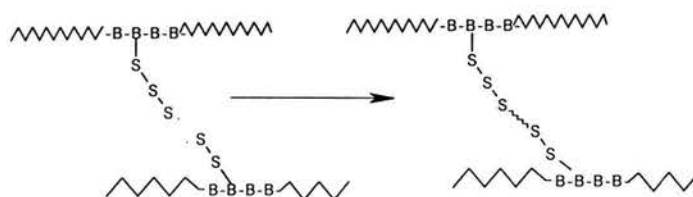
La reacción continúa hasta que se acaba el monómero de estireno que hay en la mezcla de reacción.



El grado de injercción tiene fuertes repercusiones en las propiedades mecánicas del poliestireno de alto impacto. El esfuerzo de cedencia y el módulo elástico disminuyen conforme aumenta el grado de injercción y luego se incrementan. Esta disminución se debe al incremento de la efectividad de las partículas hule en la absorción de energía; en tanto que el aumento es una respuesta de las grandes oclusiones que no están encapsuladas por capas de hule. Por otro lado, la injercción suprime la movilidad de las cadenas de hule con lo que aumenta la Tg de manera lineal con el grado de injercción (13).

#### 1.2.4.-Entrecruzamiento<sup>14</sup>

Puede ocurrir que dos cadenas de radicales de poliestireno injertados, cada cual en una cadena de polibutadieno, se encuentren y se unan a través de una reacción de terminación por combinación. Con esto se habrán entrecruzado dos cadenas de poliestireno (8).



En una sola cadena pueden existir varios entrecruzamientos. Tanto las injercciones como los entrecruzamientos no son completamente solubles, incluso en solventes como el tolueno, el cual es un buen solvente para el elastómero y poliestireno. Así se forman los geles. Debido a la injercción y al entrecruzamiento la cantidad de gel llega a ser de tres a cuatro veces la cantidad de elastómero originalmente usado.

Se ha reportado que la eficiencia de un hule para mejorar la resistencia al impacto aumenta con el incremento de la injercción y se reduce con el entrecruzamiento, por lo que para maximizar la injercción y minimizar el entrecruzamiento hay que realizar la polimerización a alta conversión y a baja temperatura (14).

#### 1.2.5.-Peso molecular de la matriz de poliestireno

El peso molecular de la matriz afecta principalmente las propiedades mecánicas y el flujo del polímero fundido. El peso molecular es regulado por las condiciones del proceso. Estas condiciones incluyen la temperatura, concentración del iniciador, contenido de solvente, e incluso agentes de transferencia de cadena, si es que se están usando. Un HIPS comercial tiene una matriz con un peso molecular de entre 170,000 – 220, 000 g/mol, con una polidispersidad (Mn/Mw) de 2.5 a 3 (3). Por otro lado, conforme aumenta el peso molecular de la parte elastomérica, aumenta la tensión interfacial y el tamaño de partícula, como ya se mostró con anterioridad.

**1.2.6.-Tipo de elastómero usado como modificador**

El poliestireno de alto impacto se sintetiza disolviendo polibutadieno en estireno y polimerizándolo posteriormente. La forma del elastómero usado puede ser diversa, pudiendo ser como polibutadieno puro, como copolímero de estireno butadieno (SBR), o un copolímeros en tribloque de estireno butadieno estireno (SBS); por supuesto, la solubilidad del polibutadieno puro será menor que la del SBS. Entre mayor miscibilidad haya entre las dos fases el tamaño de las partículas de hule formadas será menor.

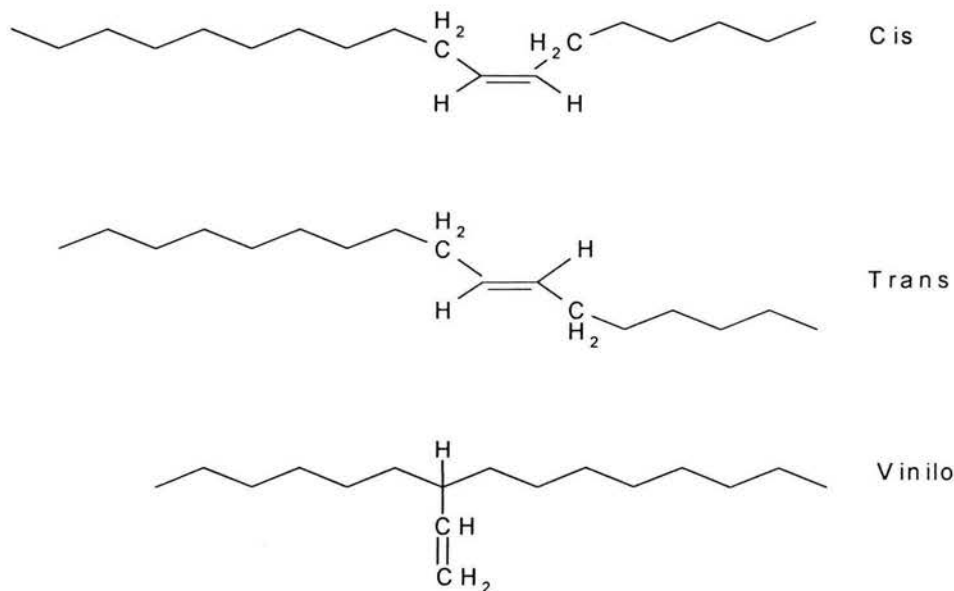
También es importante conocer la microestructura del elastómero; es decir que cantidad y tipo de enlaces tiene el elastómero. Estos enlaces pueden ser cis-, trans- y vinilos. La tabla 1.2 presenta el valor de la Tg en función del tipo de enlace, por lo que la Tg del hule puede ser modificada manipulando su microestructura.

Tabla 1.2.-Tg en función del tipo de enlace.

Microestructura	% cada enlace			Tg (°C)
	1,4-Cis	1,4-Trans	1,2-Vinilo	
Alto cis	98	1	1	-105
Medio cis	35	55	10	-85
Alto trans	14	79	7	-91

Para lograr que el elastómero tenga un alto contenido de enlaces vinílicos, es necesario que durante la síntesis del elastómero se agreguen modificadores de la microestructura.

La estructura de los enlaces es la siguiente:



Las propiedades mecánicas del poliestireno de alto impacto que se sintetice con uno u otro de estos elastómeros mostrarán diferencias, por eso es importante saber el porcentaje de cada enlace en el elastómero usado. Así, un elastómero con un alto contenido de enlaces

cis que tiene una Tg baja (-105°C) podrá ser utilizado a temperaturas más bajas que otro que presenta una Tg más alta.

### 1. 3.-Usos del poliestireno de alto impacto

La tabla 1.3 resume los principales usos de este material.

Tabla 1.3.-Usos de el poliestireno de alto impacto.<sup>1</sup>

Características del material	Usos
Hips de moldeo general	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cintas de audio cassettes</li> <li>• Envolturas</li> <li>• Empaques</li> <li>• Juguetes</li> <li>• Espuma moldeada</li> </ul>
Hips resistente al fuego	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Componentes electronicos</li> </ul>
Hips de alto brillo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Video cassettes y discos compactos</li> <li>• Juguetes</li> <li>• Platos, tazas y vasos.</li> <li>• Pequeñas aplicaciones</li> <li>• Artículos de uso doméstico</li> <li>• Ventiladores</li> </ul>
Hips resistente al impacto	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contenedores,</li> <li>• Empaques formados a vacío</li> <li>• Refrigeración</li> <li>• Juguetes</li> <li>• Carcasas de TV</li> </ul>
Hips de buen brillo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Artículos para sanitarios</li> <li>• Refrigeración</li> <li>• Empaques moldeados por vacío</li> <li>• Ventiladores</li> </ul>
Hips de alta resistencia a la intemperie y resistencia química	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Refrigeración y empaque de alimentos</li> </ul>

### 1.4.- Síntesis de Poliestireno de alto impacto, HIPS.<sup>15</sup>

Desde los años del 50 del siglo XX se desarrollaron dos procesos para la producción industrial de poliestireno de alto impacto. Uno discontinuo y otro continuo (3,15).

El proceso discontinuo fue desarrollado por Monsanto, y consta de dos partes. En primer lugar tiene un reactor para prepolimerización en masa. En este reactor se establece el tamaño y estructura de las partículas. En la segunda etapa, la mezcla de reacción se dispersa en agua, la cual contiene agentes de suspensión.

La Figura 1.2 muestra un esquema del proceso discontinuo y la Figura 1.3 presenta un esquema del proceso continuo para la síntesis de poliestireno de alto impacto.

<sup>1</sup> Tomado de la página de Styron A-Tech Polystyrene, <http://www.dow.com/styron/tech/high/product.htm>.

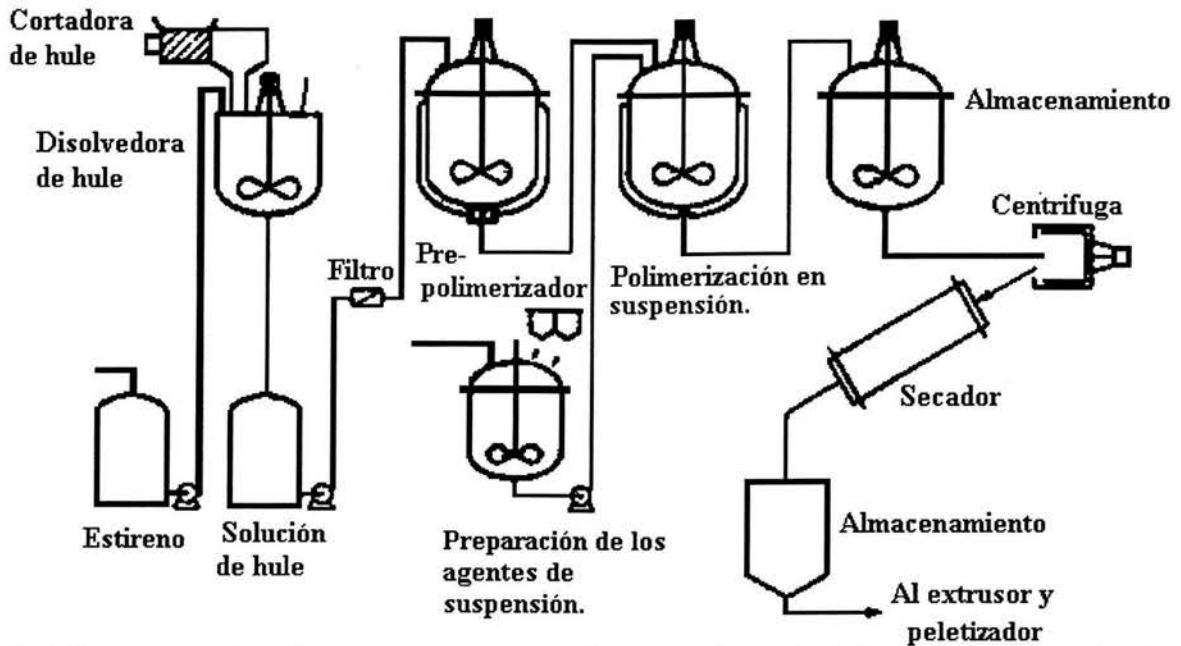


Fig.1.2 Proceso discontinuo, de masa suspensión, para la producción de poliestireno de alto impacto (15).

Por otro lado, el proceso continuo fue desarrollado por Dow Chemical. En este caso la polimerización se realiza completamente en masa en unos reactores en serie. En el primer reactor se realiza la reacción de injercción, se lleva a cabo la inversión de fases y se realiza el ajuste del tamaño de partícula. En el segundo y tercer reactores se alcanza del 80 al 85% de conversión y se pasa a un devolatilizador. Posteriormente, el polímero, se pasa por un extrusor y, finalmente, a un peletizador. Los procesos usados en la actualidad por las diferentes compañías son una variación del proceso original de tres reactores.

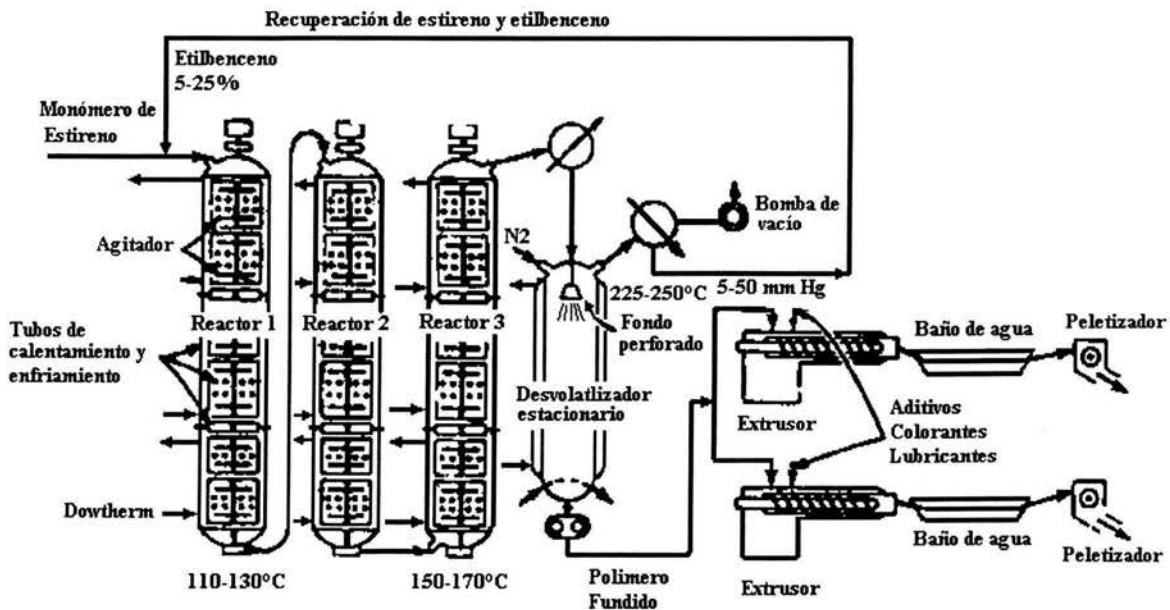


Fig.1.3 Proceso continuo de polimerización en masa (15).

De manera más detallada el proceso discontinuo consta de dos etapas que se describirán enseguida.

El poliestireno de alto impacto es una clase de polímero heterogéneo, que se caracteriza por ser un sistema de dos fases. El método tradicional para fabricar HIPS es disolver polibutadieno no entrecruzado en monómero de estireno y polimerizarlo. El contenido de polibutadieno en un HIPS varía de 2 a 20% en peso (2), pero un HIPS comercial típico es de alrededor del 8% (1).

Se empieza por disolver el elastómero en monómero de estireno, formando una sola fase. Así, la solución inicial está formada por una fase continua de polibutadieno en estireno y a medida que procede la reacción de polimerización empieza a formarse una segunda fase compuesta por poliestireno en estireno, esto ocurre cuando el contenido de poliestireno alcanza un 1% en peso. Conforme avanza la reacción el volumen de la segunda fase sigue creciendo y cuando la relación del volumen de las fases de polibutadieno a poliestireno es de 10/1 se lleva a cabo una inversión de fases; la fase continua pasa a ser la fase dispersa y viceversa (1,2,3). La figura 1.4 muestra un diagrama ternario de fases, donde se muestra cómo la polimerización de poliestireno provoca la separación de fases debido a la inmiscibilidad del poliestireno en polibutadieno. La línea punteada es la trayectoria seguida por el sistema de polimerización. Al inicio el sistema tiene 8% de polibutadieno y 92% de estireno.

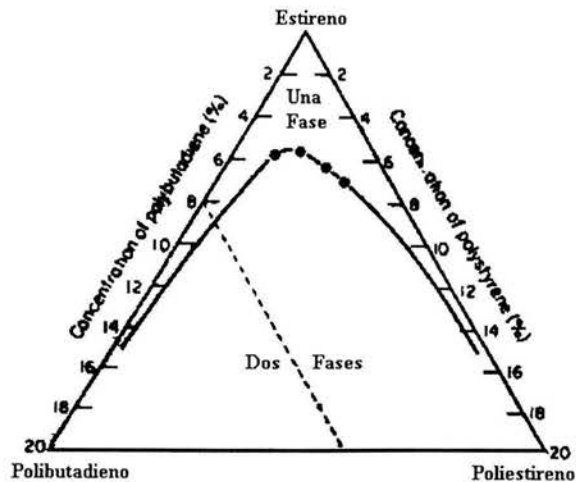


Fig. 1.4.-Diagrama ternario que muestra cómo la polimerización del estireno provoca la separación de fases (1).

Entonces la fase elastomérica queda en forma de gotas dispersas. Dentro de estas gotas hay estireno ocluido, el cual sufre reacciones de injercción con las insaturaciones del polibutadieno. La conversión se encuentra entre un 30 y 35%, además en este punto la microestructura del polímero ya se ha establecido. El nivel de agitación es determinante en las propiedades del producto final (4). En ausencia de agitación la inversión de fases no tiene lugar, por lo que el tamaño de las partículas de la fase elastomérica guarda estrecha relación con el nivel de agitación.

Para un proceso llevado a cabo por completo en masa, después de la inversión de fases, la conversión se lleva a un alto nivel. Para esto la mezcla de reacción se transfiere a otro reactor en el cual ya no se aplica agitación y, debido al aumento de la viscosidad, ya no se dan posteriores cambios en la microestructura.

Si embargo, si se decide no realizar todo el proceso de polimerización en masa, ya sea por no contar con el equipo necesario o por que se desea tener un mejor control en el tamaño y morfología de las partículas, la polimerización en suspensión es la mejor opción. Por lo tanto, la etapa de masa se interrumpe cuando se ha alcanzado una conversión del 30 al 35% y en ese momento se inicia la etapa de suspensión. Para este fin, previamente se ha preparado una solución del agente emulsionante. En este momento se agrega esta solución y una nueva cantidad de iniciador y la reacción vuelve a empezar.

Esta técnica involucra la dispersión del monómero en gotas por medio de agitación en un medio emulsionante. El monómero es insoluble en el medio emulsionante, por eso debe mantenerse agitado para tenerlo en forma de pequeñas gotas. El iniciador debe ser soluble en el medio emulsionante.

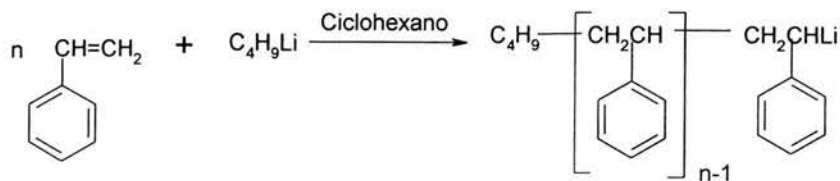
### **1.5.- Síntesis de elastómeros**

Los hules usados para modificar polímeros frágiles pueden sintetizarse por diversas maneras, pero cuando interesa tener un buen control de las características del hule quizá lo más recomendable sea recurrir a la polimerización aniónica. La polimerización aniónica tiene la virtud de ser viviente, es decir que cuando se agota el monómero que hay en la mezcla de reacción se puede agregar más monómero de la misma clase o de diferente naturaleza para continuar la polimerización. Esto da la posibilidad de sintetizar polímeros con bloques de distinto tamaño y de diferentes monómeros. En otras palabras se hace la síntesis de copolímeros en bloque por adición secuencial de monómeros y un iniciador monofuncional.

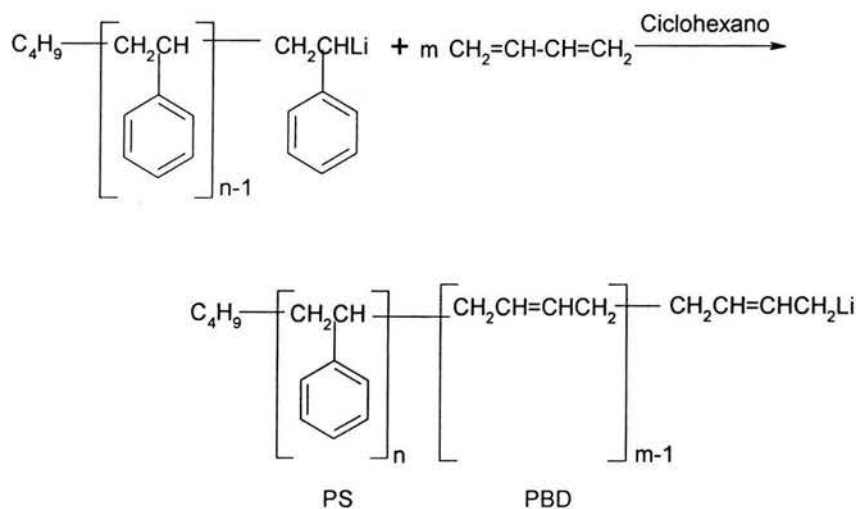
Por otro lado, la polimerización aniónica presenta una polidispersidad angosta comparada con la polimerización radicalica convencional, lo cual implica que la diferencia en la longitud de las cadenas poliméricas no es tan pronunciada ya que con este proceso de polimerización no se tienen reacciones de terminación ni de transferencia de cadena.

Existen varias maneras de sintetizar copolímeros en bloque: por acoplamiento, adición secuencial de monómeros, iniciación difusional y por síntesis de dos pasos. Describiremos las dos primeras técnicas ya que son las que intentamos en el laboratorio. La primera consiste en sintetizar cadenas en dibloque, a las que luego se les agrega un agente acoplante, como puede ser el divinilbenceno, p-cloro metil benceno o cloruro de silicio. Éste último puede formar estructuras en forma de estrella de tres y cuatro puntas o estructuras lineales si se encuentra disustituido. Al momento de acoplar, la longitud de la cadena se duplica y por consecuencia el peso molecular de las cadenas (12).

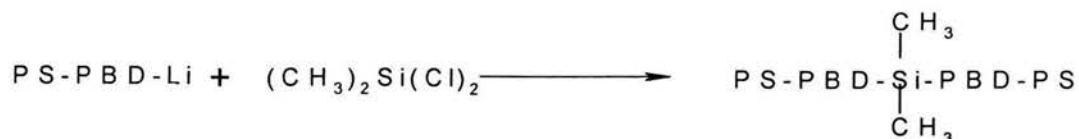
En seguida se ilustra el procedimiento de síntesis por acoplamiento. La polimerización de estireno, iniciada con un alquil litio en solución de ciclohexano, da un bloque de poliestireno.



Ya que se tienen las cadenas de poliestireno, se agrega el butadieno, aprovechando que ésta es una polimerización viviente.



En este punto se cuenta con un copolímero formado por dos bloques, uno de poliestireno (PS), y el otro de polibutadieno (PBD). Al agregar el agente acoplante, por ejemplo uno bifuncional como el dimetil dicloro silano, se une una cadena a cada lado del átomo de silicio, con lo cual se logra duplicar la longitud de la cadena de polímero.

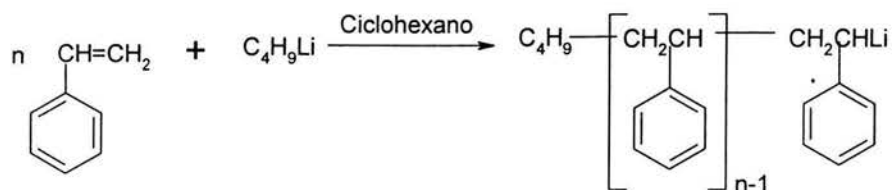


Es muy importante tener presente que al acoplar se duplica el tamaño de las cadenas de polímero, de modo que cuando se realicen los cálculos para determinar la cantidad de iniciador a utilizar se hagan las consideraciones pertinentes.

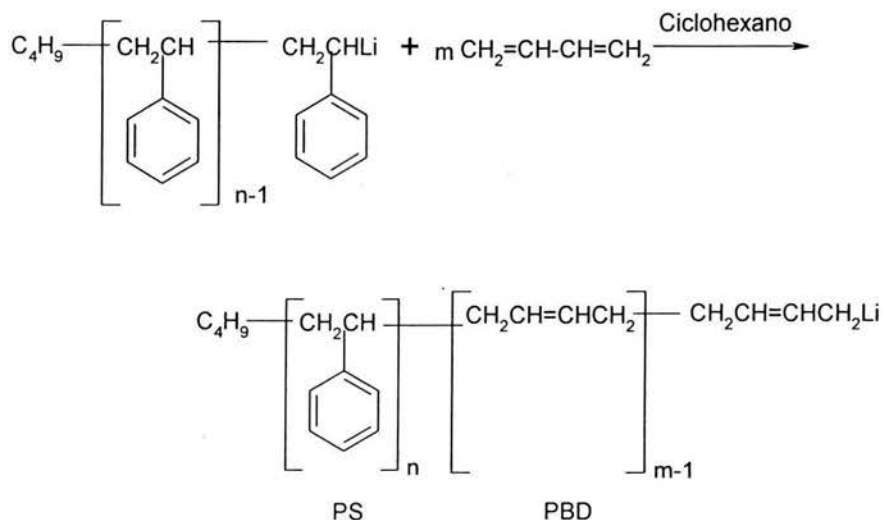
De ésta forma se ha logrado sintetizar un copolímero de tres bloques. Una desventaja de éste procedimiento para formar copolímeros en tribloque, es que la eficacia del acoplamiento es baja, es decir, que en ocasiones el agente acoplante se llega a desactivar.

Otra forma de preparar copolímeros con bloques bien definidos es por adición secuencial de monómeros, usando polimerización aniónica y un iniciador monofuncional como el butil litio. En este caso, primero se hace reaccionar una cantidad de estireno, luego se agrega otra cantidad de butadieno y al final se vuelve agregar otra cantidad de estireno. A continuación se ilustrará este procedimiento.

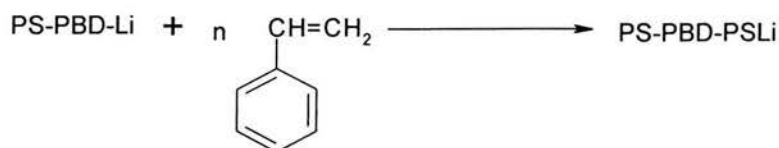
Polimerización del bloque estireno, PS:



Polimerización del bloque de butadieno, PBD:



Polimerización del segundo bloque de estireno, PS:





Así se formarán tres bloques por adición secuencial de cada uno de los monómeros.

Al final del último bloque de poliestireno aún se conserva el centro activo, es decir que si se agrega más monómero la reacción podría seguir y para evitar que se den reacciones indeseables es necesario desactivar estos centros. Esta desactivación se logra agregando, al polímero en solución, una sustancia donadora de protones como un alcohol.



El alcohol utilizado puede ser etanol o metanol. La cantidad de alcohol agregada deberá sobrepasar la cantidad usada de moles de iniciador para asegurarse de desactivar todas las cadenas.

### 1.5.1.-Antioxidantes<sup>16</sup>

Una vez que el polímero es desactivado y que todavía se haya en solución se agrega el agente antioxidante. El antioxidante debe agregarse después del alcohol para evitar que pierda su capacidad antioxidante.

La oxidación produce amarillamiento, endurecimiento, manchas, grietas, pérdida de brillo y disminución en las propiedades mecánicas.

Los copolímeros de estireno y butadieno son más sensibles a la oxidación que el poliestireno. Esto se debe a la presencia de los dobles enlaces del polibutadieno que presentan amarillamiento y pérdida de propiedades mecánicas.

Para poliestireno de alto impacto se utilizan antioxidantes o mezclas de éstos, en concentraciones que van desde 0.1 a 0.25% en peso como los siguientes (16):

- 2,6-diterbutil-p-cresol, (BHT)
- Octadecil 3-(3,5-diter butil-4-hidroxifenil) propionato, (IRGANOX 1076)
- 1,1,3-tris(5-ter butil-4-hidroxi-2-metilfenil) butano, (AO4)
- Dilauril tioldipropionato, (DLTDP)

### 1.5.2.-Formulación de un polímero

#### Cantidad de iniciador

Cuando se selecciona un polímero normalmente conocemos algunos datos de éste como son: peso molecular (Mn) y la composición porcentual entre los monómeros que lo integran. También la cantidad que se necesita (m). El peso molecular del polímero se expresa como

$$Mn = \frac{m}{n} \quad 1.1$$

donde n es el número de moles del iniciador, en este caso se trata de butil litio. Podemos escribir n como el producto volumen (Vi) por concentración (Ci) del iniciador.

$$n = Ci * Vi \quad 1.2$$

De modo que al sustituir la ecuación 1.2 en la 1.1 y despejar Vi tendremos la cantidad de iniciador.

$$Vi = \frac{m}{Mn * Ci} \quad 1.3$$

Sin embargo, en un polímero sintetizado por la vía de acoplamiento su peso molecular aumenta al momento de acoplar, por lo que ese aspecto debe tenerse en consideración al momento de calcular el volumen de iniciador. Así, si se quiere formar una estrella de cuatro brazos, el Mn deseado debe ser dividido entre cuatro porque al momento de acoplar se unirán estos cuatro brazos al agente acoplante y entonces se tendrá el peso molecular deseado.

#### Cantidad del agente acoplante

Una vez que se conoce la cantidad molar de iniciador (ni) que se debe agregar para obtener un peso molecular deseado (Mn), es factible que se conozca la concentración del agente acoplante (Ca). Si se designa con b el número de brazos que se desea que tenga el polímero ya acoplado, entonces el agente acoplante debe tener una funcionalidad igual a b, para que pueda admitir un número igual de brazos, es decir de cadenas de polímero.

$$n_a * b = n_i \quad 1.4$$

Ya que el número de moles se puede expresar como  $n_i = C_i \cdot V_i$  y  $n_a = V_a \cdot C_a$  para el iniciador y el agente acoplante respectivamente, entonces se tiene

$$C_a \cdot V_a \cdot b = n_i = C_i \cdot V_i \quad 1.5$$

Y al despejar  $V_a$  se tendrá el volumen del agente acoplante

$$V_a = \frac{C_i \cdot V_i}{C_a \cdot b} \quad 1.6$$

## 1.6.-Caracterización de polímeros<sup>17</sup>

La caracterización de un polímero es mucho más compleja que la de compuestos de bajo peso molecular. Las cadenas poliméricas pueden tener grupos colgantes y éstos pueden estar distribuidos de forma simétrica o aleatoria y un copolímero puede estar en bloque o de manera aleatoria, las cadenas pueden ser lineales, injertadas o entrecruzadas.

Entre más compleja sea la estructura de un polímero, más compleja será su caracterización. A continuación se hará una somera revisión de algunos métodos de caracterización.

### 1.6.1.-Cromatografía de permeación en gel, GPC

Este es uno de los métodos más ampliamente usados para la determinación del peso molecular, distribución del peso molecular y polidispersidad, a pesar de que no da un valor absoluto del peso molecular. En este método las moléculas son separadas de acuerdo a su tamaño molecular. Este procedimiento consiste en inyectar la solución del polímero en un flujo continuo de solvente, que luego pasa a través de una columna que contiene un empaque microporoso de partículas de gel. El gel está compuesto por partículas con tamaños de 5 a 10  $\mu\text{m}$ ; para tener un empaquete eficiente. Típicamente tienen un tamaño de poro de 0.5 a 10<sup>5</sup> nm (17).

La separación de las moléculas ocurre por penetración preferencial de las moléculas a los poros. A diferencia de las moléculas grandes las moléculas pequeñas se introducen más profundamente través de los poros de modo que su paso por la columna es más lento. El flujo continuo del solvente logra separar las moléculas de acuerdo a su tamaño. Así, las moléculas grandes son eluidas primero y las pequeñas al final. De aquí que el volumen de elusión, ésto es, la cantidad necesaria de solvente para arrastrar las moléculas de un tamaño dado desde la entrada a la salida de la columna, sea inversamente proporcional al tamaño de las moléculas.

La selección del empaque de una columna es muy importante. Si el tamaño de poro es demasiado grande, de modo que todas las moléculas se puedan introducir, entonces no habrá separación y no se apreciará la distribución del tamaño de las moléculas. Es costumbre colocar columnas en serie con distintos tamaños de poro. Aunque debido a su

costo, es preferible usar una sola con una mezcla de geles conteniendo distintos tamaños de poro.

Las columnas son empacadas con gel entrecruzado de poli(estireno-divinilbenceno), vidrio poroso o sílica. Los geles de poli(estireno – divinilbenceno) son apropiados para solventes orgánicos no polares, tales como tolueno o tetrahidrofurano, aunque la estabilidad del gel permite el uso de solventes más polares, como dimetil formamida, o-cloro fenol y N-metil pirrolidona. Las columnas actuales permiten discriminar pesos moleculares desde menos de 100 hasta aproximadamente  $10^7$ . Las columnas miden alrededor de 30 a 60 cm de largo por 7.5 mm de diámetro. Son de acero inoxidable y su diseño permite un rápido ensamble.

Una de las mayores limitaciones de esta técnica es que necesita una curva de calibración, para lo cual se usan polímeros estándar de peso molecular conocido. Desafortunadamente existen pocos estándares comercialmente disponibles. Estos estándares tienen un peso molecular de 500 a  $15 \times 10^6$  con una polidispersidad aproximada de 1.05. Los estándares comúnmente disponibles son poliestireno, polimetacrilato de metilo, poli-( $\alpha$ -metil estireno), cis-poli(isopreno), poli(óxido de etileno), polietilenglicol y polietileno. Una curva de calibración construida con una clase de estándares no es adecuada para caracterizar un polímero diferente, ya que esto llevará a errores.

Las partes principales que componen un sistema GPC son las siguientes.

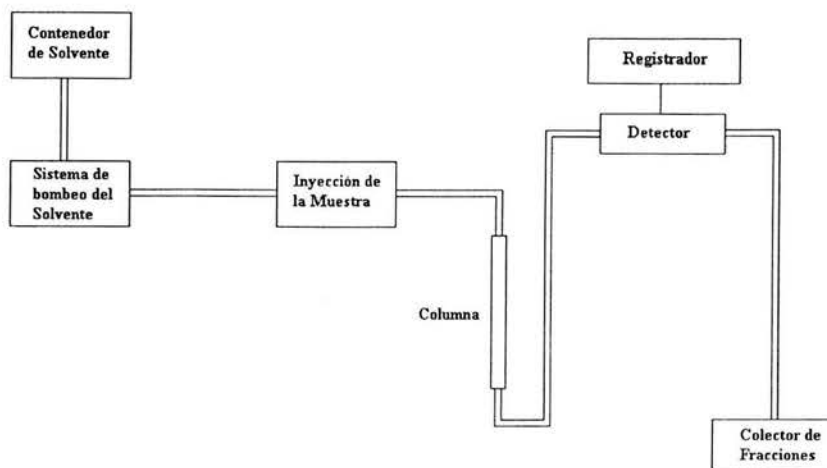


Fig.1.5.-Esquema de un GPC, en el que se muestran las partes principales que lo integran (17).

El sistema de bombeo debe ser capaz de mantener un flujo estable, incluso si cambia la viscosidad. El flujo que normalmente manejan está en el intervalo de 0.1 a 10 mL/min. El sistema de inyección debe poder entregar volúmenes pequeños de muestra, con exactitud y sin producir perturbaciones en el flujo del solvente. El sistema de detección vigila la salida de las columnas y provee los datos continuamente de las fracciones que son eluidas. El sistema de registro da una traza continua a la salida.

### 1.6.2.- Infrarrojo

La técnica de espectroscopia de infrarrojo da varias posibilidades para la caracterización de polímeros. Algunas de estas técnicas son la determinación del peso molecular promedio usando análisis de grupos terminales, el análisis del proceso de polimerización usando celdas térmicamente controladas, también se pueden estudiar transformaciones químicas como la oxidación, reducción e hidrólisis.

Otra posibilidad muy importante es el análisis de copolímeros. Otras aplicaciones incluyen la determinación de la composición y su microestructura.

La composición de un copolímero puede determinarse relacionando una banda de infrarrojo, de uno de los componentes, a la absorbancia. Lo mismo se puede hacer con el otro componente. Algunas bandas interesantes son la del estireno que se manifiesta en  $699\text{ cm}^{-1}$ , para los enlaces cis  $728\text{ cm}^{-1}$ , trans  $966\text{ cm}^{-1}$  y vinilo  $910\text{ cm}^{-1}$  en el polibutadieno.

La microestructura puede estimarse tomando en cuenta la absorbancia de cada grupo funcional en la molécula para una banda en particular. Es claro que conforme varía la concentración de un grupo funcional la intensidad de la absorbancia también variará. De modo que se puede escribir:

$$S = \sum Ai \quad 1.7$$

Donde A es la absorbancia del i en una banda específica, siendo i un grupo funcional o un tipo de enlace.

Por lo que el porcentaje de cada tipo de enlace o grupo funcional se calcula por medio de

$$\%i = \frac{Ai}{S} \quad 1.8$$

### 1.6.3.-Calorimetría diferencial de barrido, DSC

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), está especialmente diseñada para medir las propiedades térmicas de materiales. Algunas de estas propiedades son cambios en la entalpía, la entropía o la temperatura de transición vítrea (Tg). La temperatura de transición vítrea es una propiedad muy importante de los polímeros amorfos. La Tg puede definirse como la temperatura a la cual un polímero amorfo pasa del estado sólido a líquido (17).

Si un polímero se separa en fases, como es el caso de copolímeros injertados o los copolímeros en bloque, la Tg de ambas fases puede ser identificada. Lo mismo ocurre con las mezclas de polímeros. En estos casos, el valor de las Tg se encuentra muy cerca de su valor en los homopolímeros.

Básicamente un DSC somete a la muestra a un barrido de temperaturas y mide sus respuestas energéticas. Este barrido está previamente programado en un intervalo de temperaturas y a una rapidez de calentamiento determinada.

El equipo de DSC cuenta con dos celdas, aunque algunos modelos recientes vienen equipados con tres celdas para correr dos muestras al mismo tiempo. La Figura 1.6 muestra el esquema de uno de estos aparatos. Tanto la celda de la muestra como la de referencia cuentan con calentadores independientes. El bloque de calentamiento puede tener un sistema de calentamiento independiente para tener una respuesta rápida y un mejor acercamiento a la rapidez de calentamiento programada. Los calentadores individuales, de ambas celdas, mantienen la temperatura de las celdas a la temperatura programada,  $T_p$ . La temperatura de cada celda se mide continuamente y se compara contra  $T_p$ . La energía suministrada a cada celda es función de la temperatura programada, es decir  $W_s(T_s - T_p)$  y  $W_r(T_r - T_p)$ , donde  $s$  se refiere a la celda de la muestra,  $r$  a la celda de referencia y  $W$  es la capacidad calorífica de cada celda. Por lo que la cantidad de energía requerida para mantener la temperatura programada resulta ser  $[W_s(T_s - T_p) - W_r(T_r - T_p)]$ . Esta cantidad de energía se traza contra la temperatura para determinar los cambios físicos que sufre la muestra.

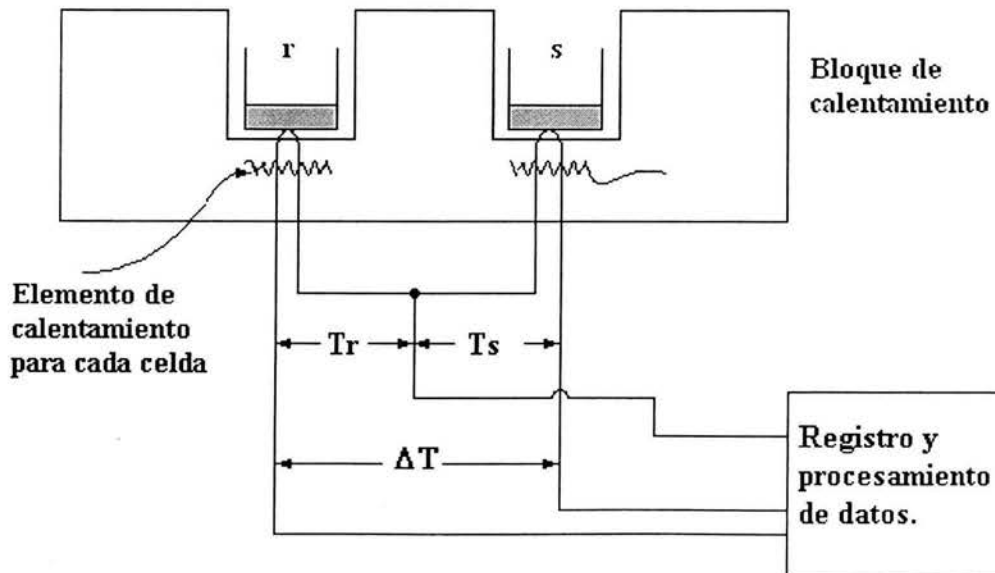


Fig. 1.6.-Esquema de un aparato de DSC, donde  $r$  se refiere a la celda de referencia y  $s$  a la celda de la muestra (17).

1.6.4.- Cedencia bajo esfuerzo constante (Creep)<sup>18,19,20,21,22</sup>

El fenómeno cedencia bajo esfuerzo constante (creep) es la deformación que se incrementa con el tiempo bajo la aplicación de una carga constante. Todos los polímeros presentan este fenómeno (18, 19). Hay varias formas de aplicar una carga a un espécimen de polímero y dependiendo de esta forma es como se designa esta prueba es decir tensil, compresivo, a la flexión, cortante y a la ruptura (20).

Muchos sólidos se deforman a altas temperaturas o a altos esfuerzos. Los polímeros son propensos a la deformación debido a las débiles fuerzas que actúan entre las moléculas. La deformación es el resultado de un proceso molecular complejo, que involucra la cooperación de movimiento segmental que lleva a cambios conformacionales de la cadena principal.

En la aplicación de los polímeros sólidos es necesario que mantengan algún grado de rigidez a través del tiempo de vida de su aplicación. La capacidad de un material para soportar cargas, sin presentar deformación excesiva, es un factor importante para su selección en el diseño de estructuras.

La prueba de cedencia bajo esfuerzo constante (creep) consiste en someter un material a un esfuerzo fijo y medir la deformación como una función del tiempo. La Figura 1.7 (a) presenta una viga en la que se ha marcado un elemento diferencial  $dx$  separado por las secciones  $ab - cd$ . Cuando se aplica una carga  $F$  se produce a una deflexión, Figura 1.7 (b). La parte superior de la viga queda sometida a un esfuerzo de compresión, en tanto que la parte inferior se encuentra en tensión, esta es la razón por la que la parte superior se acorta en una cantidad  $cc'$  y la inferior se alarga en  $dd'$ . Como producto de la deflexión se produce una elongación  $\delta$  (21).

$$\delta = dd' \quad 1.9$$

La deformación se encuentra dividiendo la elongación entre la longitud original

$$\gamma = \frac{dd'}{ef} = \frac{\delta}{ef} \quad 1.10$$

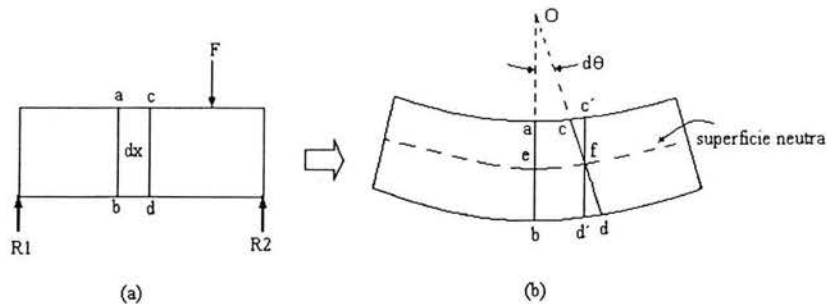


Fig.1.7.-Esquema de deformación de una viga con doble soporte cuando se le aplica una fuerza flexionante (21).

Cuando se tiene una viga soportada por un solo lado, el extremo libre puede sufrir flexión cuando se le aplica un esfuerzo. La figura 1.8 muestra el esquema de una viga bajo ésta condición (22).

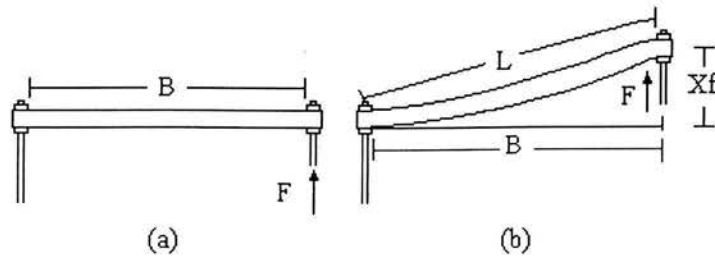


Fig. 1.8.-Esquema de una viga con soporte sencillo, (a) viga sin flexionar, (b) viga flexionada (22).

Al aplicar la fuerza  $F$  en el extremo libre de la viga se obtiene una flexión  $X_f$  dada por la ecuación

$$X_f = \frac{FL^3}{12EI} \quad 1.11$$

donde  $E$  es el módulo de tensión,  $I$  es el momento de inercia de la muestra con respecto a su sección transversal y  $L$  es la nueva longitud de la muestra deformada (22).

Además la elongación de la muestra se obtiene restando la longitud original de la muestra de la longitud deformada mediante

$$\delta = L - B \quad 1.12$$

y la deformación de la muestra es obtenida por

$$\gamma = \frac{\delta}{B} \quad 1.13$$

El módulo  $E$  y su inverso  $J$  quedan definidos como

$$E = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{1}{J} \quad 1.14$$

donde  $\sigma$  es el esfuerzo aplicado en el extremo libre de la muestra. Sin embargo como la deformación es función del tiempo el módulo puede expresarse de la siguiente manera.

$$E(\sigma, t) = \frac{\sigma_0}{\gamma(\sigma, t)} \quad 1.15$$

donde  $\gamma(\sigma, t)$  es la deformación resultante por el esfuerzo,  $\sigma_0$ , aplicado al tiempo cero y, cuya aplicación se mantiene constante por un periodo determinado de tiempo.



### 1.6.5. Resistencia al Impacto<sup>23, 24</sup>

La resistencia al impacto es una medida de la habilidad de un material o estructura, para resistir la aplicación súbita de una carga sin fallar. La resistencia al impacto de una estructura es por tanto, una función compleja de la geometría, el modo de carga, la rapidez de aplicación de la carga, el ambiente bajo el que se encuentra el material, las propiedades del material y, lo más importante, la definición de falla.

Un material que resulta altamente resistente bajo un cierto modo de carga puede fallar catastróficamente en otro modo. Por lo tanto, la resistencia al impacto de una estructura sólo es relevante para un modo particular de carga. Una estructura bien diseñada puede fallar inexplicablemente si la geometría de un componente estructural es alterada por un cambio gradual de forma, desgaste de la pieza, crecimiento de fractura, o si el modo de carga es cambiado.

Cuando la rapidez de acumulación de energía es más grande que la que el material puede disipar, en la vecindad de una fractura o de una irregularidad, pueden surgir fracturas inestables. Sin embargo, no sólo las condiciones extremas pueden ser causa de fallas, sino también las condiciones medias como bajas rapidezces de carga o temperaturas medias.

Existen varios instrumentos para realizar estas pruebas. Hay máquinas tipo péndulo que son usadas para probar muestras de distintas dimensiones. Las pruebas podrán ser realizadas en la modalidad de impacto Izod o Charpy, y los especímenes podrán ser ranurados para orientar el modo de fractura o sin ranurar (23).

Otra máquina es la de caída libre de un cuerpo, la cual consiste en dejar caer, por gravedad, un cuerpo de peso conocido sobre el espécimen de prueba. Esta máquina usa especímenes en forma de hojas cuadrada. La velocidad terminal del cuerpo en caída, de acuerdo a la ecuación 1.23, depende de la raíz cuadrada de la altura desde la cual se dejó caer.

$$V = \sqrt{2gh} \quad 1.16$$

La Figura 1.9 muestra un esquema simplificado del principio de la máquina de caída. En la parte inferior del cuerpo se suele colocar un dardo, es el que propiamente impacta la muestra, y en el que se ha colocado una celda electrónica que registra los datos.

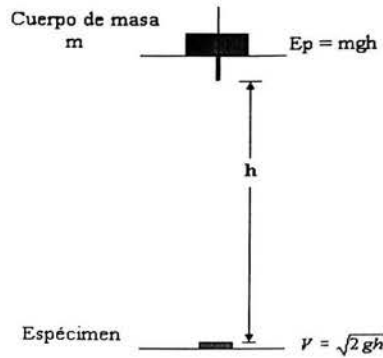


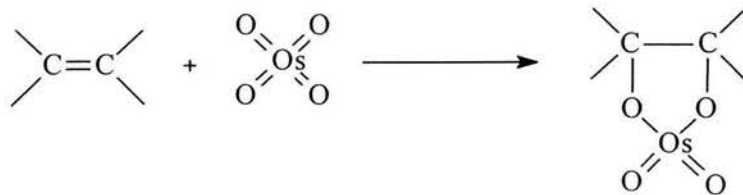
Fig.1.9.-Esquema del principio de una máquina de prueba de cuerpo en caída.

La energía potencial del cuerpo es transformada en energía cinética la cual es consumida por la fricción con las guías que dirigen al cuerpo en caída, por el espécimen al ser fracturado y un remanente que el cuerpo conserva después del impacto. Por lo tanto sólo una parte de la energía es usada para fracturar la muestra.

### 1.6.6.-Microscopia electrónica de transmisión, TEM<sup>25, 26, 27</sup>

La microscopia electrónica de transmisión (TEM) da información detallada de la morfología de los materiales. En los polímeros es posible obtener información en el intervalo de 1 a 100 nm. Una ventaja de esta técnica es que puede ajustarse muy rápidamente sobre un área específica de la muestra. Esto facilita la investigación de la orientación y estructuras cristalinas, además de las características morfológicas.

La principal desventaja de este tipo de microscopia es el grosor de las muestras. Las muestras deben tener un grosor menor a 100 nm. Esto significa que las muestras requieren de una preparación especial. Para ver muestras a base de polibutadieno, que contiene dobles enlaces, es necesario teñir con  $OsO_4$ , el cual saturara los dobles enlaces (25, 26). La forma en la que el tetraóxido reacciona con los dobles enlaces es la siguiente (27). El teñido se hace preparando una solución acuosa, de  $OsO_4$ , al 1% en peso. Luego, la muestra ya cortada al grosor necesario, puede ser teñida por inmersión en la solución o por exposición a sus vapores. La elección, de una u otra forma, depende del contraste que se logre en cada caso; aunque por cuestiones de toxicidad del osmio es preferible limitar el contacto al mínimo por lo que bastará teñir por contacto con los vapores del tetraóxido de osmio.



Las partes teñidas con  $OsO_4$  aparecen oscuras en tanto que el entorno se ve en un tono claro. Las zonas oscuras corresponden al polibutadieno y las claras al poliestireno.

**CAPÍTULO DOS**

**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## CAPÍTULO 2

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la primera parte de este trabajo se sintetizaron los materiales elastoméricos (SBS), y luego se usaron para sintetizar las diferentes muestras de poliestireno de alto impacto (HIPS).

#### 2.1.-Materiales y equipo

Materiales:

- Ciclohexano
- Butadieno
- Estireno
- N-butil litio
- Dicloro dimetil silano
- Etanol
- Trígonox 29 (1,1-di-(terbutilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano)
- Trígonox 22-E50 (1,1-de-(terbutilperoxi)ciclohexano)
- Trigonox 101 (2,5-dimetil-2,5-(terbutilperoxi)hexano)
- Aceite mineral
- Irganox 1079
- Estearato de zinc
- Dodecilsulfonato de sodio
- Cloruro de sodio
- Hidróxido de sodio
- Agua desionizada
- Tetrahidrofurano

Equipo

- Reactor enchaquetado con vaso de vidrio de  $\frac{3}{4}$  de galón equipado con agitador mecánico, tacómetro, indicador de temperatura y manómetro. Marca CEMCO.
- Reactor enchaquetado con vaso de acero inoxidable de  $\frac{3}{4}$  de galón equipado con agitador mecánico, tacómetro, indicador de temperatura y manómetro. Marca CEMCO.
- Sistema de tanque con gas nitrógeno para presionar el reactor.
- Baño de calentamiento con agua, marca Haake B5 TYP 002-9479
- Baño de calentamiento con aceite, marca Haake B5 TYP 002-9479
- 3 jeringas de vidrio marca Gastight # 1002, de 2.5 mL
- Jeringa de vidrio marca Gastight #1025, de 25 mL

- Cromatógrafo marca Hewlett Pakard, modelo HP 1090 con detector de índice de refracción marca Agilent, serie 1100
- Equipo para análisis mecánico dinámico DMA983 Du Pont Instruments
- Equipo para análisis térmico marca Du Pont Instruments, modelo 910DSC
- Inyector Custom Scientific Instruments (CSI), modelo CS-194AV-262
- Extrusora Custom Scientific Instruments (CSI), CS-183MMV-222
- Prensa Carver laboratory press, modelo 2697, serie 2697-208
- Máquina de impacto Instron Dynatup de torre de caída de dardo modelo 8250.
- Microscopio electrónico de transmisión Jeol 1200 Ex II con capacidad de aumento de 500K y una tensión de 100 KV.

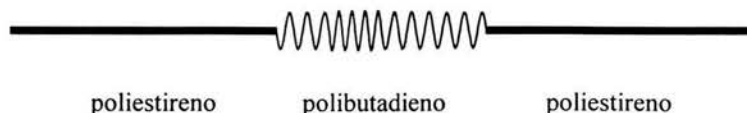
#### Equipo de seguridad

- Bata de algodón
- Guantes de latex
- Lentes
- Respirador 3M6200

### 2.2.-Síntesis de los elastómeros

Las materias primas se sometieron al siguiente tratamiento antes de usarlas. El ciclohexano se pasó por cinco columnas de alúmina y una de malla molecular de 3A° de poro para disminuir su contenido de humedad, el butadieno se pasó por una columna de alúmina y una de malla molecular, también de 3A°, y el estireno se filtró a vacío en una columna empacada con alúmina de partícula fina, de alrededor de una malla Tyler de 150. Este tratamiento se hizo para disminuir el contenido de inhibidor de autopolimerización del estireno y butadieno.

Los elastómeros que se sintetizaron, usados para modificar al poliestireno, fueron copolímeros de estireno butadieno en tribloque. El siguiente esquema muestra la estructura que dichos elastómeros tuvieron.



Como el objetivo de este trabajo es averiguar el efecto del tamaño de bloque de cada uno de los monómeros sobre las propiedades mecánicas del poliestireno de alto impacto, hubo que preparar dos series de copolímeros conservando esta estructura. En una de las series se mantuvo constante la magnitud del bloque de polibutadieno ( $M_n$ ) y se fue aumentando la longitud de los bloques de poliestireno ( $M_n$ ), en tanto que en la otra serie se procedió al contrario, es decir que se mantuvo constante la longitud del bloque de poliestireno y se fue aumentando la del polibutadieno. De esta forma, conforme se aumentó la cantidad de uno de los monómeros, también aumentó el peso molecular promedio del copolímero

sintetizado. La tabla 2.1 resume las características de cada uno de los copolímeros de estireno butadieno estireno (SBS) preparados.

Tabla 2.1.- Peso molecular numeral, Mn, de cada bloque de los SBS.

	Clave	Mn del primer bloque de poliestireno, g/mol	Mn del bloque de polibutadieno, g/mol	Mn del segundo bloque de poliestireno, g/mol	Mn total g / mol
Serie 1	1SP07A	5,000	93,000	5,000	103,000
	2SP01	7,000	93,000	7,000	107,000
	3SP02	12,000	93,000	12,000	117,000
Serie 2	4SP01A	30,000	31,000	30,000	91,000
	5SP01	17,700	41,000	17,700	76,000
	6SP01	14,500	62,000	14,500	91,000
	7SP01	10,900	77,700	10,900	99,500

La Figura 2.1 muestra un esquema representativo del reactor utilizado en la síntesis de los SBS. El reactor consiste en un vaso de vidrio en el que se lleva a cabo la reacción de polimerización. El calentamiento se logra a través de un enchaquetado y un serpentín (no se muestran en la figura), que son alimentados desde un baño de calentamiento. El agitador se mueve por medio de una línea de aire. También cuenta con una línea de nitrógeno para purgar el reactor y presurizarlo durante la descarga. El ciclohexano llega por otra línea, una vez que ha pasado por una serie de columnas de alúmina y malla molecular, las cuales tienen la función de limitar el contenido de humedad. Igualmente, hay una línea por la cual se introducen los monómeros, que también se han hecho pasar por una columna de alúmina y otra de malla molecular. Tanto la línea de ciclohexano como la de los monómeros cuentan con aditamentos para purgar las líneas y así evitar errores en la medición de las cantidades de sustancias.

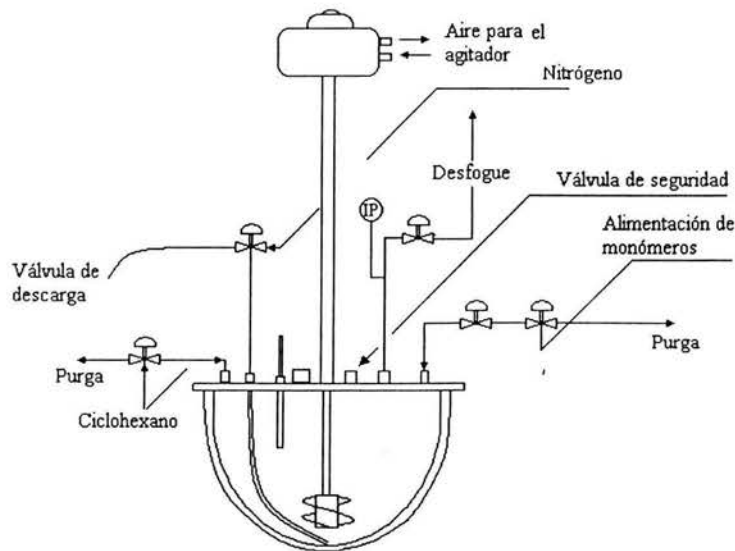


Fig. 2.1.-Esquema del reactor utilizado en la polimerización aniónica para la síntesis de los copolímeros de estireno butadieno.

### **2.2.1.-Proceso de síntesis**

El primer paso consiste en asegurarse que el sistema está habilitado para ser operado. Para lo cual se revisa que no haya fugas en las líneas y válvulas, que los instrumentos funcionen, que las materias primas que se emplearán estén acondicionadas.

Luego se hace un barrido del interior del reactor con nitrógeno con la finalidad de desplazar el oxígeno que interfiere con la reacción. Entonces se carga la cantidad requerida de ciclohexano y se calienta hasta la temperatura establecida. En todos los casos se trabajó a 70° C y a una presión inicial de 5 psi de presión de nitrógeno para tener una atmósfera inerte.

La síntesis de los SBS se intentó primero por la vía del acoplamiento con dicloro dimetil silano y posteriormente por adición secuencial de monómeros.

Para el proceso de síntesis por acoplamiento se sintetizó un copolímero de poli(estireno-butadieno) y luego se acopló con dicloro dimetil silano. Una vez que se alcanzó la temperatura deseada se cargó la cantidad de estireno, se inyectó el iniciador calculado y se dejó reaccionar por 30 minutos, tiempo en el cual debió alcanzarse una conversión de más del 90%. Pasado este tiempo se carga el volumen de butadieno, y también se deja reaccionar por 30 minutos. Finalmente se adiciona el agente acoplante, el cual se fue agregando poco a poco de forma que en todo momento estuviera como reactivo limitante, con la idea de hacer más eficiente la reacción de acoplamiento.

Para el caso de síntesis por la ruta de adición secuencial de monómeros, el volumen de estireno se dividió en dos partes iguales. Se inyectó el primer volumen de estireno y se dejó reaccionar. Posteriormente se inyectó el volumen de butadieno, se hizo reaccionar y finalmente se agregó el segundo volumen de estireno. Las tres etapas se dejaron reaccionar por 30 minutos.

Para descargar el polímero se presuriza el reactor con nitrógeno a 10 libras de presión. El polímero se va descargando con suavidad y cuidando de no provocar salpicaduras, ya que el polímero está caliente y puede causar quemaduras.

Las muestras deberán guardarse en recipientes en los que se agregará el antioxidante.

### **2.3.-Caracterización de los SBS sintetizados**

Los polímeros resultantes se caracterizaron por su peso molecular numeral ( $M_n$ ), a través de cromatografía de permeación en gel (GPC). Se utilizó un GPC HP 1090 Liquid chromatograph equipado con un detector Agilent de índice de refracción 1100 series y con una curva de calibración que cubre los pesos moleculares numerales que va desde 3000 a 5.00E6 g/mol. Se usó como solvente tetrahidrofurano.

Como el polímero se hallaba en solución fue necesario separarlo del solvente precipitándolo en alcohol o agua con algún tensoactivo. Después se secó poniéndolo en una

estufa a 40°C y vacío por un lapso de dos a tres horas. Para determinar el peso molecular se pesaron 0.0112g de polímero y se disolvieron en 5mL de tetrahidrofurano. Luego se esperó el tiempo necesario para que el polímero se disolviera, se filtró para eliminar los posibles geles que pudieran tapar la columna del GPC. Es importante asegurarse que el polímero se disuelva porque de lo contrario solo se estará analizando la parte soluble del polímero.

Debe tenerse cuidado al manejar el tetrahidrofurano (THF), ya que puede causar una fuerte irritación en la piel. Una vez que el THF se halla utilizado deberá colectarse en algún recipiente exclusivo. Se recomienda trabajar en un área lo más ventilada posible.

También se hizo espectroscopía de infrarrojo (IR) para comprobar la relación entre el porcentaje de enlaces vinilo, cis y trans. Estos polímeros se consideran de bajo porcentaje de enlaces vinílicos, puesto que no se utilizó ningún agente modificador.

Las muestras fueron preparadas disolviendo 0.115 g de polímero en 10 mL de tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>). Es importante que la muestra esté bien disuelta, ya que de lo contrario puede precipitarse una parte, con lo que se tendrán lecturas erróneas. Cabe recordar que el análisis de infrarrojo es sensible a la concentración de la muestra. Por esta razón y con motivos de comparación siempre debe medirse la misma cantidad de muestra.

Además se hizo caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las muestras se prepararon pesando de 10 a 15 mg de polímero en la charola portamuestras. El intervalo en el cual se hizo el barrido de temperaturas fue desde -130 hasta 120°C, con el fin de evitar las perturbaciones que suelen darse al inicio de la corrida y para que la Tg del poliestireno y polibutadieno queden dentro de ese intervalo. Es muy deseable correr dos veces la misma muestra, ya que en la primera vez se relevan esfuerzos de la muestra, además de que se logra un mejor contacto entre la muestra y la charola. De modo que en la segunda pasada se obtendrán menos irregularidades en los datos. Sin embargo, ocurre que cuando la cantidad de uno de los componentes del copolímero no es lo suficiente como para ser detectada sólo se observará una Tg.

#### **2.4.-Síntesis de poliestireno de alto impacto**

La siguiente etapa de este trabajo, una vez que ya se tenían con los elastómeros, fue la síntesis de cada una de las muestras de poliestireno de alto impacto o HIPS (High Impact Polystyrene). Como se revisó en los antecedentes el poliestireno de alto impacto se sintetiza con estireno en el que se disuelve una cantidad de un elastómero, en proporciones que van desde 2 al 20 por ciento. Pero un material comercial típico contiene alrededor de 8% de elastómero, lo cual significa que la cantidad de estireno debe ser el 92% restante.

Teniendo esto en mente, hay que recordar que cada uno de los SBS contiene diferentes cantidades de poliestireno y polibutadieno, esto se deberá tener en cuenta para hacer la corrección en cada formulación y poder respetar los porcentajes de 8% de polibutadieno y 92 % de poliestireno.



$$m_{\text{HIPS}} = \underbrace{(m_{\text{butadieno}} + m_{\text{estireno}})_{\text{SBS}}}_{100\% \quad 8\%} + \underbrace{m_{\text{estireno extra}}}_{92\%}$$

La tabla 2.2 resume las relaciones de estireno a polibutadieno en los materiales de poliestireno de alto impacto. En cada caso se sintetizaron 1400 gramos de acuerdo a la capacidad del reactor.

Tabla 2.2.-Composición de las muestras de poliestireno de alto impacto.

	Masa de SBS			Masa total de HIPS (gramos)	% de sólidos en la disolución inicial
	Polibutadieno (gramos)	Poliestireno (gramos)	Estireno extra (gramos)		
HIPS1	112	20	1268	1400	9.42
HIPS2	112	48	1240	1400	11.43
HIPS3	112	32	1288	1400	12.57
HIPS4	112	168	1120	1400	40.00
HIPS5	112	191.7	1208.2	1400	10.28
HIPS6	112	96	1192	1400	17.14
HIPS7	112	64	1336	1400	14.85

Debido al tipo de reactor con que se cuenta se optó por el proceso de masa suspensión. Este proceso consta de dos partes. De modo que es necesario disponer lo necesario con anticipación para realizar la reacción en masa y luego la reacción en suspensión.

### 2.4.1.-Acondicionamiento del sistema de reacción

Antes de hacer cualquier intento se debe estar seguro que el sistema de reacción funciona apropiadamente. Las partes principales que se deben revisar son:

- Empaque entre la chaqueta y el vaso del reactor
- Uniones de la línea de aceite de calentamiento
- Línea entre el tanque FA-01 y el reactor (Figura 2.2).
- Manómetros
- Válvula de descarga
- Septum
- Sistema de agitación
- Gato hidráulico para subir y bajar el vaso del reactor
- Termopozo
- Baño de calentamiento

En la primera etapa se polimeriza en masa una disolución de SBS en estireno. Es recomendable preparar esta disolución con un día de anticipación para asegurarse que el

SBS se disuelva bien. Para elaborar esta disolución primero se agrega el estireno requerido al reactor y se pone una agitación suave, unas 100 revoluciones por minuto, para evitar que el estireno salpique y se adhiera en la parte superior. Luego se calienta a 60°C y se van agregando poco a poco trozos del SBS. No se debe agregar todo el SBS en un instante porque se aglutina en el fondo del reactor y toma más tiempo disolverlo. Pasadas unas dos horas se toma una muestra de un gramo y se seca a 100°C por diez minutos y se determinan los sólidos. Si el porcentaje de sólidos concuerda con el esperado la disolución se ha logrado, de lo contrario hay que esperar una hora más y repetir la prueba. Generalmente la disolución se logra en un lapso de dos a tres horas. Esta disolución puede dejarse dentro del reactor o sacarse y guardarla en un recipiente para volverla a introducir al día siguiente e iniciar la reacción propiamente.

Por otro lado, también los agentes de suspensión que serán usados en la segunda etapa de la reacción deben ser preparados con anticipación, ya que el cambio de proceso es muy rápido. De lo contrario el contenido de sólidos se puede incrementar demasiado, con lo que no se formaría bien la suspensión y se tendrían problemas de agitación por el aumento de la viscosidad. En la segunda etapa también se deben agregar los aditivos.

La tabla 2.3 presenta un resumen de la formulación del poliestireno de alto impacto.

Tabla 2.3.-Formulación de las muestras de HIPS.

<b>Etapa de polimerización en masa.</b>		
<b>Función de la Sustancia</b>	<b>Sustancia</b>	<b>% en base al polímero</b>
Matriz del polímero	Estireno	92
Modificador de la matriz de poliestireno.	SBS (considerando sólo la parte del polibutadieno)	8
Iniciador	Trígonox 29	0.03
<b>Etapa de suspensión</b>		
<b>Aditivos</b>		
Plastificante	Aceite mineral	1.5
Antioxidante	Irganox 1076	0.198
Desmoldante	Estearato de Zinc	0.05
<b>Agentes de emulsión</b>		
Agua	Agua desionizada	114
Tensoactivo	Dodecilsulfonato de sodio	0.155
Dispersante	Naftalen sulfonato de sodio	0.236
Estabilizador de la emulsión	Cloruro de sodio	0.140
Iniciador	Trígonox 22-E50	0.250
<b>Etapa de terminación</b>		
Iniciador	Trígonox 101	0.080

Para preparar los agentes de emulsión se procede de la siguiente manera,

1. Pesar el agua necesaria y ponerla a calentar, en una parrilla de calentamiento, a 80°C.
2. Acondicionar un sistema de agitación mecánica.
3. Pesar el tensoactivo. Accionar el sistema de agitación e ir agregando poco a poco el tensoactivo. No se debe adicionar de una sola vez porque se aglomera y no se forma la emulsión apropiadamente.
4. Pesar el agente dispersante y agregarlo poco a poco.
5. Pesar el NaCl y agregarlo, puede adicionarse de una sola vez, ya que es muy soluble en agua.
6. Dejar que se mezcle por 5 minutos más y guardar en un lugar seguro.

El aditivo se prepara de la siguiente manera,

1. Se pesa la cantidad calculada de aceite mineral.
2. Pesar el antioxidante y adicionarlo al aceite mineral.
3. Pesar el agente desmoldante y agregarlo al aceite mineral.
4. Mezclar todo, agitándolo con una espátula hasta que se homogenice.
5. Guardarlo en un lugar seguro.

Para iniciar la reacción primero se carga la disolución de SBS y estireno, previamente preparada, se calienta a 105°C y se fija un nivel de agitación de 100 RPM. Cuando se alcanza esta temperatura se inyecta el iniciador y se va vigilando el avance de la reacción. Se toma una muestra, cada 15 minutos y se determina el porcentaje de sólidos por gravimetría, como se hizo antes. Cuando se alcanza el 30% de sólidos se suspende la etapa de masa y se inicia la de suspensión. En este punto, la viscosidad del polímero ha aumentado y se dificulta la agitación, esto puede observarse por la variación de la lectura que el tacómetro muestra. Si se continuara con la etapa de masa hasta alta conversión se dañaría el sistema de agitación. Esto ocurre cuando se alcanzan altos porcentajes de conversión en masa y el polímero se transforma en una masa sólida y rígida que se adhiere a la propela y le impide girar. Esta es la razón por la que hay que cambiar de proceso y pasar a un proceso de suspensión.

Para iniciar la etapa de suspensión se sigue el procedimiento que se describe a continuación y con base a la Figura 2.2.

1. Se abre la válvula de carga y se agrega el aditivo, se cierra y se presiona con nitrógeno a una presión superior (en 7 psi) a la presión que hay en el reactor. No debe usarse una presión demasiado alta porque se puede sobrepresionar el reactor.
2. se abre la válvula VA-01 y se hace pasar el aditivo al reactor, cuando se escucha que empieza a pasar el nitrógeno se cierra esta válvula.
3. Se abre la válvula VA-04 y se despresuriza el tanque FA-01, dejando la válvula abierta.

4. Se abre la válvula de carga y se agrega el agente de emulsión. Se cierra la válvula de carga y la válvula VA-04 se direcciona para presionar el tanque FA-01. Cuando la presión es de 7 psi por arriba de la presión del reactor se cierra esta válvula y se abre la válvula VA-01 y se hace pasar el agente de suspensión al reactor. Cuando se escucha que empieza a pasar nitrógeno se cierra esta válvula.
5. Se usan unos 90 ml de agua de lavado, este volumen se toma de la cantidad total de agua desionizada calculada para preparar la emulsión. Para esto, se repiten los pasos 3 al 4.
6. En una jeringa con seguro se pesa el iniciador y se adiciona por el Septum.
7. Se eleva la temperatura a 115°C.
8. Se ajusta el nivel de agitación a 250 RPM. Este es un nivel de agitación adecuado para formar la dispersión, un nivel por debajo de éste podría no permitir que el polímero en masa se disperse bien en el agente de emulsión.
9. Se deja reaccionar durante un periodo de 3 horas.

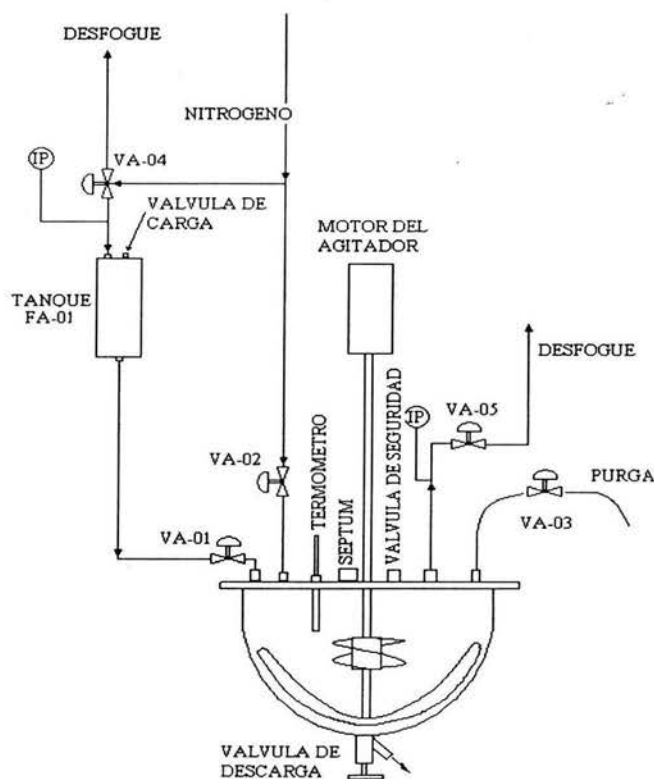


Fig. 2.2.-Diagrama del reactor de polimerización de poliestireno de alto impacto.

El calentamiento se lleva a cabo mediante un baño de calentamiento con aceite que inunda la chaqueta del reactor, la cual no se muestra en la figura. El número de revoluciones por minuto (RPM) se mide con un tacómetro unido a la flecha del reactor. El nitrógeno usado para impulsar los fluidos se toma de un tanque.

Debe mantenerse una estrecha vigilancia del sistema de reacción mientras se trabaja, ya que pueden surgir diversos problemas. Cuando la dispersión no se forma apropiadamente el polímero se aglomera en el fondo del reactor y empieza a dar tumbos, se puede dañar el sistema de agitación y en el peor de los casos habrá que abortar la corrida. Otros problemas salvables son el desajuste del nivel de agitación o variación del nivel de calentamiento.

Cuando ha transcurrido el tiempo de reacción planeado, se llega a la etapa de terminación. En esta última etapa lo que se busca es agotar todo el monómero que existe en la suspensión. Para lograr esto se agrega más iniciador y se eleva la temperatura a 130°C, manteniendo todas las demás variables sin cambio. Se deja reaccionar por dos horas más.

Cuando falten unos 15 minutos para terminar la etapa de terminación es necesario empezar a preparar la descarga del reactor.

Para acelerar el enfriamiento del reactor se puede agregar a éste agua fría. Para ello se pone en un bote de 10 litros la mitad de hielo y el resto de agua. Cuando se ha completado el tiempo de reacción, en el tablero de control del baño de calentamiento se programa una temperatura de 20°C, se libera la presión hasta donde sea posible y se agrega de uno a uno y medio litros de agua fría a través del tanque FA-01, igual que se hizo cuando se agregó el agente de emulsión.

Por otro lado se preparan unos 15 litros de solución de NaOH 0.025 mol/L, para lavar el producto de reacción. El producto se recibirá en un bote conteniendo esta solución.

Debe esperarse el tiempo suficiente para que la temperatura del reactor descienda por debajo de 90° C, para que ya no se forme más vapor de agua que genere presión. Una vez que la presión se encuentre por debajo de 17 psi, se abre la válvula de descarga lentamente hasta que empiece a salir el producto. Debe tenerse cuidado de no abrir totalmente esta válvula ya que el producto puede salir bruscamente y derramarse. También puede ocurrir que el producto venga acompañado por burbujas de vapor que hagan pequeñas explosiones que resulten peligrosas o que derramen el producto. Si la presión ha descendido totalmente puede presionarse a 7 psi con N<sub>2</sub> para tratar de expulsar el resto de producto que haya quedado dentro. Es recomendable que el reactor sea abierto para revisarlo y recuperar el producto que aún se encuentre dentro.

Cuando el producto ya se tiene en la solución de sosa se recupera filtrándolo con un saco de malla. Se deja escurriendo por 48 horas al medio ambiente hasta que se seque.

#### **2.4.2.-Limpieza y reacondicionamiento del reactor**

Para desprender el polímero que se encuentre adherido a la propela y las paredes internas del reactor bastará con inundarlo con ciclohexano, calentarlo a 80° C por dos horas y someterlo a una agitación de unas 200 RPM. Terminada esta operación hay que dejar enfriar de 20 a 40° C. Entonces se recupera el ciclohexano en un recipiente de desechos. Después se abre el reactor y con ayuda de una espátula o de una pinza puede desprenderse el polímero adherido que se ha vuelto muy suave.

En este momento se deben volver a revisar los empaques, conexiones e instrumentos del reactor. Toda pieza que se encuentre dañada es necesario cambiarla ya que puede causar un accidente o puede ser motivo de que se aborte una corrida, con la consiguiente pérdida de tiempo y materiales.

### 2.5.- Procesamiento del poliestireno de alto impacto

Las pruebas a las que se desea someter cada una de las muestras son cedencia bajo esfuerzo constante (creep), impacto Dynatup y microscopía electrónica de transmisión, por lo que es necesario elaborar probetas de prueba. Antes de elaborarlas es necesario secar cada muestra para evitar la formación de burbujas por la presencia de agua. Con este fin se sometieron a un calentamiento de entre 2 a 3 horas a  $80^{\circ}\text{C}$  y vacío. Sin embargo esto sólo eliminó el agua que se encuentra en la superficie de las partículas de polímero; el agua que se haya en el interior de las partículas no logra escapar. Por eso para eliminar el material volátil y homogenizar cada muestra se sometieron a extrusión. A través de una prueba de calorimetría diferencial de barrido se encontró que estos materiales se pueden fundir a  $180^{\circ}\text{C}$ . Después de ésta etapa el material estuvo listo para elaborar las probetas de prueba.

### 2.6.-Prueba de cedencia bajo esfuerzo constante (Creep)<sup>22</sup>

Para la prueba de cedencia bajo esfuerzo constante (creep) se elaboraron unas probetas de 120X12X3 mm por inyección como la del esquema mostrado en la Figura 2.3.

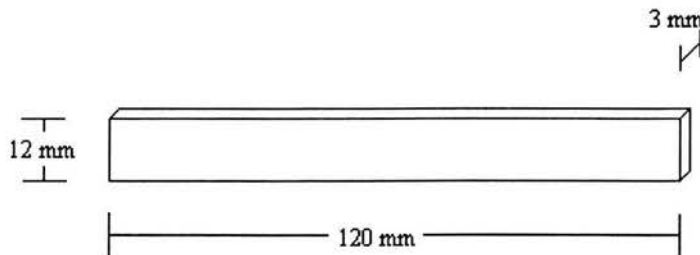


Fig. 2.3.- Esquema de una probeta para la prueba de cedencia bajo esfuerzo constante (Creep).

La prueba de cedencia bajo esfuerzo constante (Creep) consiste en aplicar un esfuerzo constante a la probeta durante un tiempo establecido e ir midiendo la deformación que sufre la probeta. Para realizar esta prueba se empleó una máquina DMA Dupont 983. En este equipo se debe establecer una deformación inicial y automáticamente la máquina aplica un esfuerzo constante para lograr dicha deformación. En todos los casos la deformación inicial aplicada fue de 0.5 mm. La prueba se hizo a  $-10$ ,  $0$  y  $40^{\circ}\text{C}$ .

La presión aplicada a las mordazas que sujetan la muestra se ajustó a 10 libras por pulgada, usando un torquímetro. Para establecer esta presión se siguió la guía de recomendaciones hechas en el manual del equipo, ya que una presión alta podría dañar el equipo o la

mordazas lo que nos llevaría a obtener datos erróneos. La muestra debe ser colocada y nivelada horizontalmente como se ilustra en la Figura 2.4. Esto es importante para evitar que se generen otro tipo de esfuerzos.

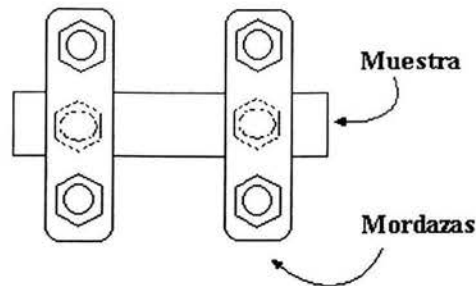


Fig.2.4.-Vista frontal de la forma en la que se debe colocar la muestra en las mordazas (22).

La Figura 2.5 presenta un esquema del módulo para DMA983. Las partes principales de este módulo son el horno o cámara de acondicionamiento térmico, ubicada en la parte superior derecha. Esta cámara cuenta con resistencias metálicas para el calentamiento eléctrico; también cuenta con una línea de alimentación de nitrógeno líquido para llevar la muestra a baja temperatura. En la parte superior izquierda se encuentra el ensamble conductor, donde se encuentra el motor que mueve el brazo que ejerce el esfuerzo sobre la muestra; ahí también se encuentran unas pinzas que sujetan los brazos para evitar que se desajusten cuando no estén trabajando. También contiene un electromagneto que traduce el esfuerzo aplicado a una señal eléctrica para la adquisición de datos.

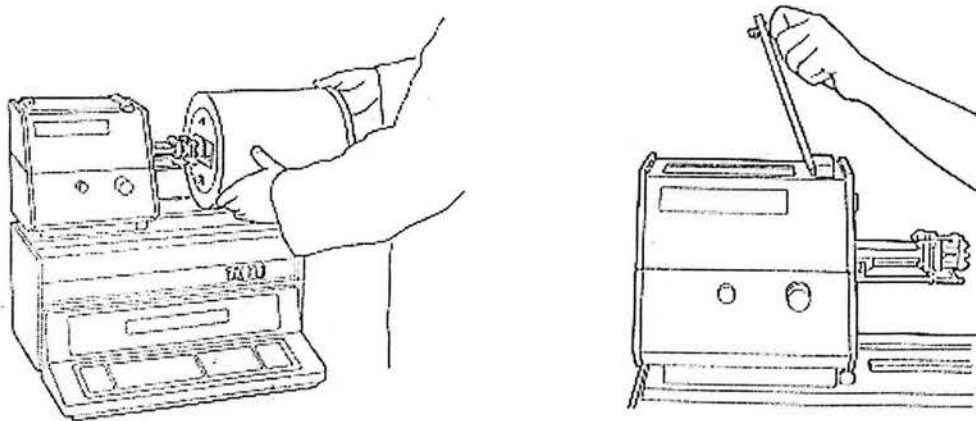


Fig.2.5.-Esquema del módulo DMA983 de Du Pont Instruments (22).

### 2.7.-Prueba de impacto dinámico<sup>24</sup>

Para la prueba de impacto se hicieron unas placas de 10X10X3 mm por prensado. En la prensa se utilizó una presión de 5000 psi, ya que si se utilizaba una presión menor las burbujas no lograban ser expulsadas. Estas pruebas de impacto dinámico por caída de dardo se corrieron a tres temperaturas que fueron  $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$  y  $40^{\circ}\text{C}$ . Cada corrida se hizo por duplicado, es decir dos placas por muestra por temperatura. En total se hicieron 42 placas, considerando que son 7 muestras a tres temperaturas y las pruebas se hicieron por duplicado. La Figura 2.6 presenta un esquema de las placas utilizadas para realizar las pruebas de impacto.

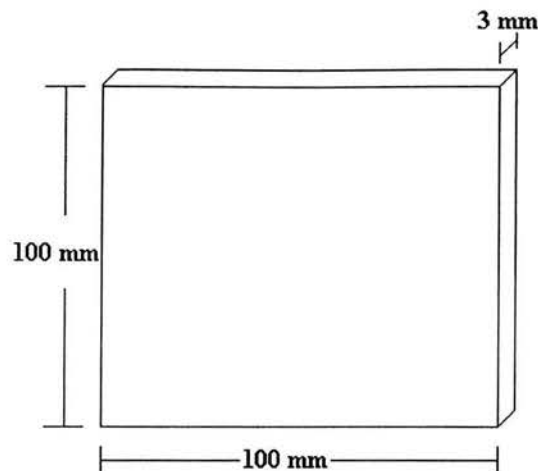


Fig.2.6.-Esquema de una placa de polímero para la prueba de impacto.

Para realizar esta prueba se utilizó un probador de impacto Instron Dynatup de torre de caída libre de dardo modelo 8250. Las muestras se colocaron dentro de una cámara ambiental para realizar pruebas de baja temperatura. La cámara ambiental permite controlar la temperatura a la que se lleva a cabo la corrida. Todas las pruebas se hicieron dejando caer un peso de 3.073 kg, desde una altura que permitió alcanzar una velocidad terminal de 3.5 m/s. El peso del martillo incluye el peso de las pesas, el dardo y su extensión y el del tornillo que lo sujeta.

La prueba consiste en colocar la muestra en el receptáculo y luego dejarle caer el martillo. El impacto romperá la muestra y de esta manera se determinará la cantidad de energía necesaria para fracturar el material.

La fuerza generada dentro del espécimen deformado se mide con una celda de carga colocada en el dardo. La velocidad del martillo se mide en el instante en el que éste hace contacto con el espécimen.

Se puede obtener una curva de carga contra deflexión a partir de la curva de carga contra tiempo, suponiendo que la velocidad del martillo no cambia significativamente, debido a los efectos gravitacionales y a la energía absorbida por el espécimen durante la fractura.



La Figura 2.7 muestra el esquema de una máquina de impactometría Instron Dynatup. Ésta consiste de una base sobre la que se encuentra el receptáculo del espécimen y cuenta con dos guías por las que se desliza el martillo. Por debajo del martillo se halla el dardo con su celda de carga. Debido al ruido que se produce en la señal del dardo es necesario filtrarla, por lo que el filtro se fijó en 100 kHz. El equipo cuenta con una interface para la adquisición de información, la cual es almacenada en una computadora para su posterior manipulación a conveniencia del usuario.

El intervalo de tiempo durante el cual se adquieren datos fue de 20 milisegundos, este valor se fijó debido a que valores más pequeños provocan la pérdida de información y valores más altos llevan a la pérdida de sensibilidad de los datos.

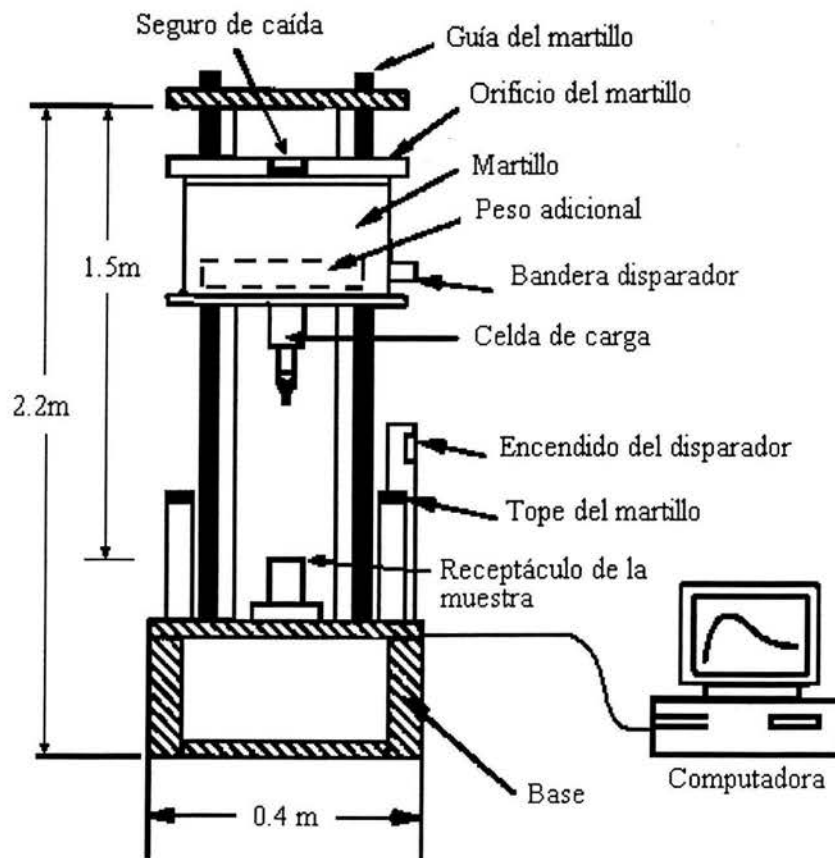


Fig. 2.7.-Esquema que muestra las partes principales de una máquina de impacto Instron Dynatup (27).

A través de esta prueba se espera establecer una tendencia entre la energía de fractura y el tamaño de bloque de los SBS.

## **2.8.- Microscopia electrónica de transmisión.**

Para el caso de la microscopia se utilizaron probetas de las que se prepararon para la prueba de cedencia bajo esfuerzo constante (Creep), de éstas se obtuvieron cortes a través de un ultramicrotomo. Se prepararon dos cortes para cada muestra. Los cortes fueron de menos de 100 nm. Luego se tiñeron colocandolos en una cámara donde se expusieron a los vapores de tetraóxido de osmio por un lapso de 24 horas.

El equipo utilizado fue un microscopio Jeol 1200 Ex II con un aumento máximo de 500K, y una tensión de 100 KV.

Este análisis permitió establecer la morfología de las muestras de HIPS.

## **CAPÍTULO TRES**

# **RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS**

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos como producto del trabajo experimental, así como su análisis. Primero se presentarán los resultados de la síntesis de los copolímeros de SBS y posteriormente para el HIPS.

#### 3.1.-Resultados de la síntesis y caracterización de SBS.

La síntesis de los SBS se intentó realizar de dos maneras, una por acoplamiento y otra por adición secuencial. Los materiales elastoméricos que se sintetizaron por la vía del acoplamiento con dimetil dicloro silano tuvieron un bajo porcentaje de acoplamiento. En la mayoría de los casos se obtuvo un acoplamiento del 38 al 60%. La Figura 3.1 muestra un cromatograma de GPC en el que se advierten dos picos, el pico más alto corresponde a la porción de polímero sin acoplar y el otro a la parte que si logró acoplar. Este cromatograma pertenece a un SBS que pretendía tener un  $M_n$  de 150, 000 g/mol en el cual sólo se tuvo un acoplamiento de alrededor del 56%.

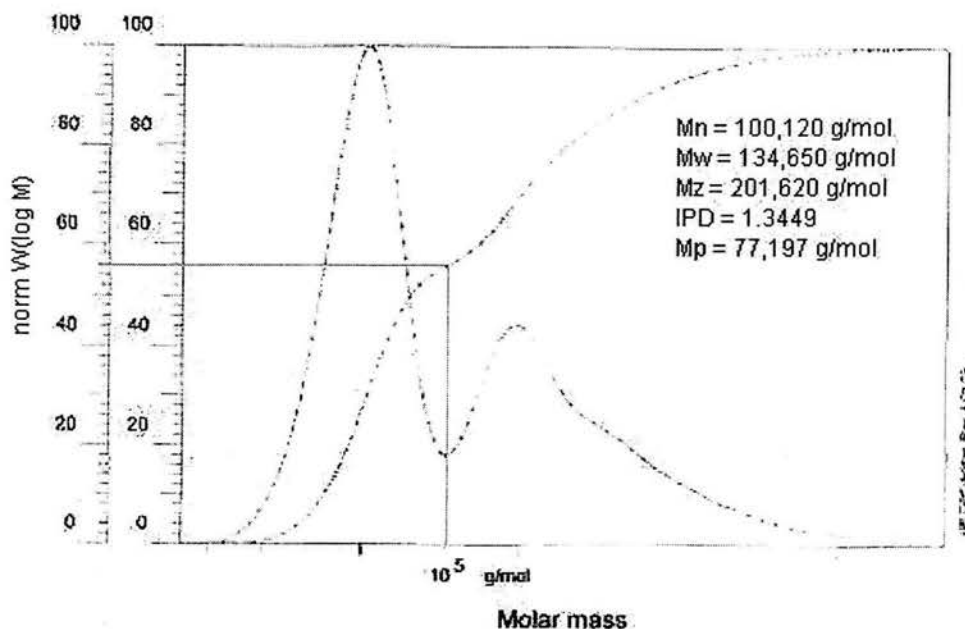


Fig. 3.1.-Cromatograma de un SBS sintetizado por la vía del acoplamiento.

Con la finalidad de superar éste bajo nivel de acoplamiento se realizó la síntesis de los SBS por adición secuencial, se obtuvo un resultado mucho más aceptable como puede verse en los cromatogramas presentados en el apéndice A. La Figura 3.2 presenta un ejemplo de cromatograma de un SBS sintetizado por éste procedimiento. Todos los SBS se sintetizaron por adición secuencial

de monómero. La tabla 3.1 presenta el peso molecular numeral promedio de los SBS determinado por GPC.

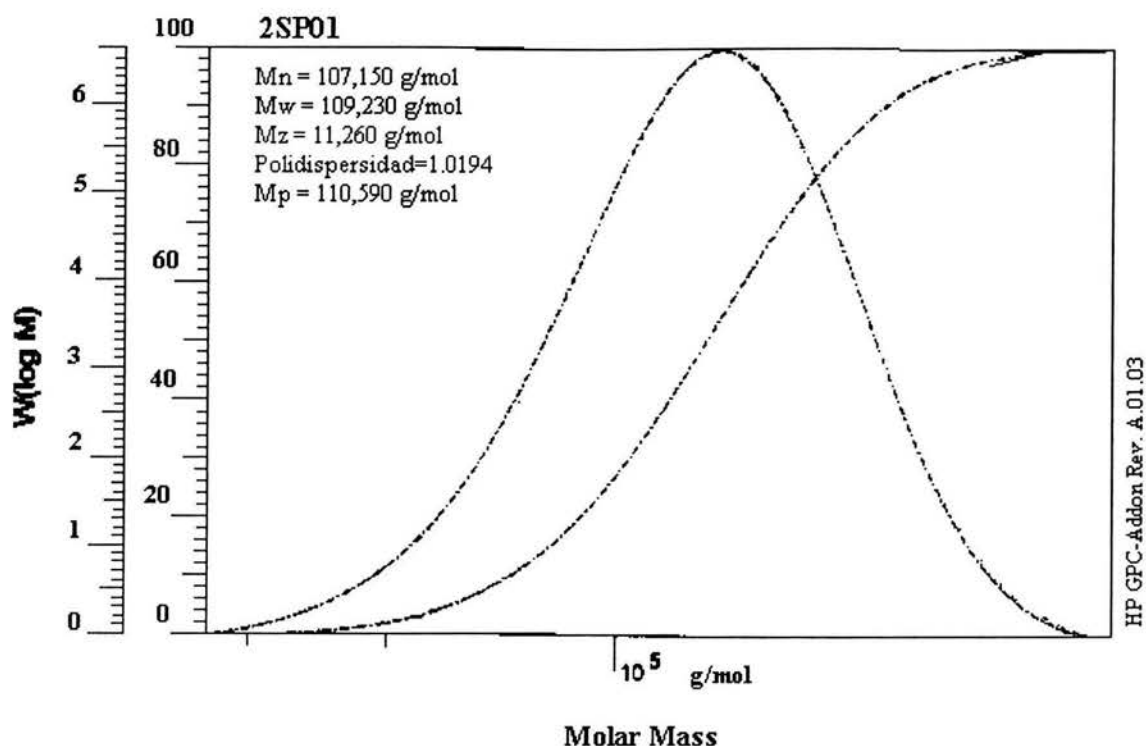


Fig. 3.2.- Cromatograma del SBS 2SP01 sintetizado por adición secuencial de monómeros.

Tabla 3.1.-Peso molecular numeral (Mn) de cada uno de los SBS determinados por GPC. %PS y %PBD indican el porcentaje total en peso de poliestireno y polibutadieno respectivamente.

	Clave	% PS	%PBD	Mn uno de lo bloques de PS	Mn Bloque de PBD	Mn deseado g / mol	Mn Obtenido g/mol	IPD
Serie 1	1SP07A	15	85	5,000	93,000	103,000	118,000	1.06
	2SP01	22.2	77.7	7,000	93,000	107,000	107,000	1.01
	3SP02	30	70	12,000	93,000	117,000	128,000	1.02
Serie 2	4SP01A	80	20	30,000	31,000	91,000	90,000	1.03
	5SP01	63.2	36.8	17,700	41,000	76,000	79,000	1.03
	6SP01	46.2	53.8	14,500	62,000	91,000	110,800	1.03
	7SP01	36.4	63.6	10,900	77,700	99,500	103,000	1.03

Se observa que en algunos casos hay cierto alejamiento del valor deseado. Debe tenerse en cuenta que esta discrepancia se debe en parte a las impurezas presentes en los monómeros y solvente y otra parte al método utilizado para determinarlos, ya que el equipo de GPC está calibrado con estándares de homopolímero de poliestireno. El tiempo de elusión de los copolímeros se ve afectado por los bloques que lo componen.

Los SBS también fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo para determinar su microestructura. La Figura 3.3 presenta un ejemplo de diagrama de infrarrojo para la determinación de la microestructura. El apéndice B contiene los demás diagramas. La tabla 3.2 presenta estos resultados.

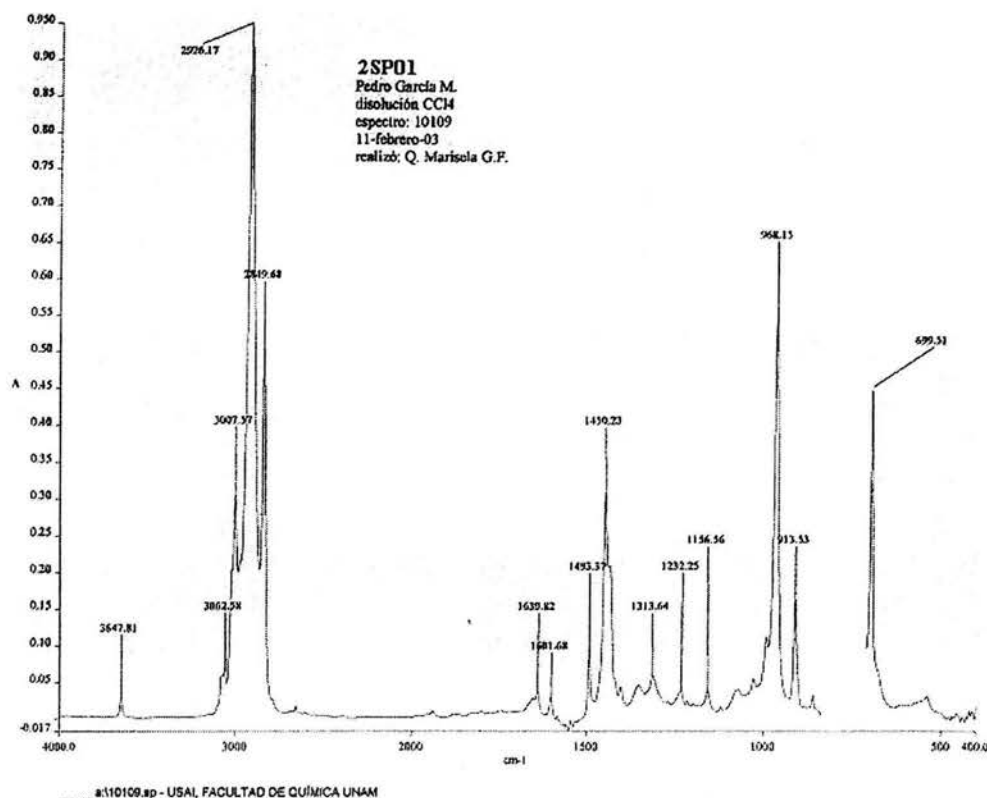


Fig.3.3.-Diagrama de infrarrojo para el SBS 2SP01.

Tabla 3.2.- Microestructura de los SBS. Composición porcentual de los enlaces cis, trans y vinilo, determinados por IR.

	Clave	% cis	% trans	% vinilo
Serie 1	1SP07A	11.2	68.5	15.5
	2SP02	37.7	47.5	14.8
	3SP01	44.2	43.4	12.4
Serie 2	4SP01A	69.3	21.3	9.3
	5SP01	70.3	22.3	7.4
	6SP01	27.5	55.1	16.9
	7SP01	47.7	40.4	11.9

La composición porcentual de enlaces fue determinada a partir de los datos de absorbancia del análisis de infrarrojo y usando las ecuaciones 1.7 y 1.8. El porcentaje de enlaces vinilo en todas las muestras es bajo; a lo más es de un 16.95% y el más bajo es de 7.44%.

Con la finalidad de saber si los copolímeros estaban sintetizados en bloque o al azar se realizó un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC). La tabla 3.3 presenta los resultados de DSC de los SBS. En esta tabla se ve la Tg de los copolímeros en bloque; claramente se observa la Tg del polibutadieno. En general, la Tg que se observa corresponde al monómero que se encuentra en mayor proporción. La Figura 3.4 presenta un termograma de DSC para el material 2SP01. Los demás diagramas se encuentran en el apéndice C. Cabe recordar que la Tg del polibutadieno es de alrededor de  $-100^{\circ}\text{C}$  y la del poliestireno de  $100^{\circ}\text{C}$ . Estos resultados demuestran que los SBS están en bloque ya que se aprecian bien la Tg de cada homopolímero.

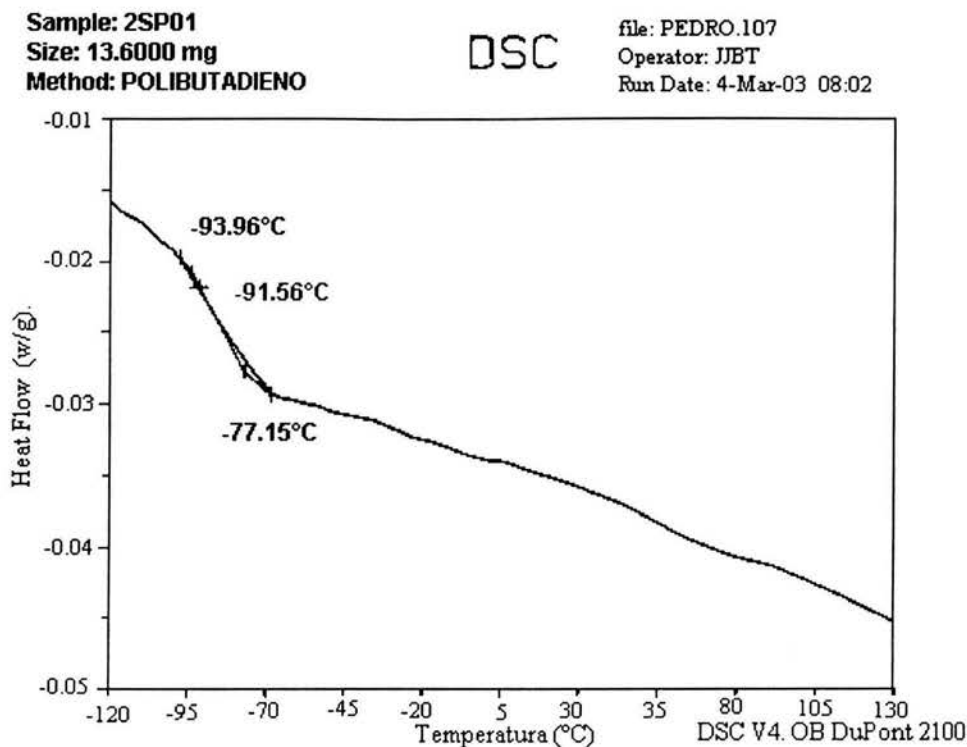


Fig. 3.4.-Termograma de DSC para el copolimero SBS 2SP01.

Tabla 3.3.-Temperaturas de transición vítrea de cada bloque en cada uno de los SBS y la composición porcentual de cada monómero.

	Clave	%PBD	%PS	Tg PBD	Tg PS
Serie 1	1SP07A	85	15	-89.2 °C	
	2SP01	77.7	22.2	-91.5 °C	
	3SP02	70	30	-85.1 °C	
Serie 2	4SP01A	20	80		94.2°C
	5SP01	36.8	63.2	-94.8 °C	
	6SP01	53.8	46.2	-97.2 °C	
	7SP01	63.6	36.4	-95.3 °C	

Cuando la cantidad de alguno de los monómeros fue pequeña no se logró observar la Tg de ése monómero, por eso se observan espacio en blanco en la tabla 3.3. Una vez caracterizados los SBS se pasó a la siguiente etapa, es decir a la síntesis del poliestireno de alto impacto.

### 3.2.- Seguimiento del avance de la reacción de la síntesis del poliestireno de alto impacto.

Durante el proceso de síntesis del poliestireno de alto impacto la etapa de masa se llevó hasta un 30% de sólidos. En algunos casos este porcentaje fue sobrepasado ligeramente debido a las diferentes cantidades de poliestireno que el SBS contenía. La Figura 3.5 muestra las curvas del seguimiento de la reacción en esta etapa.

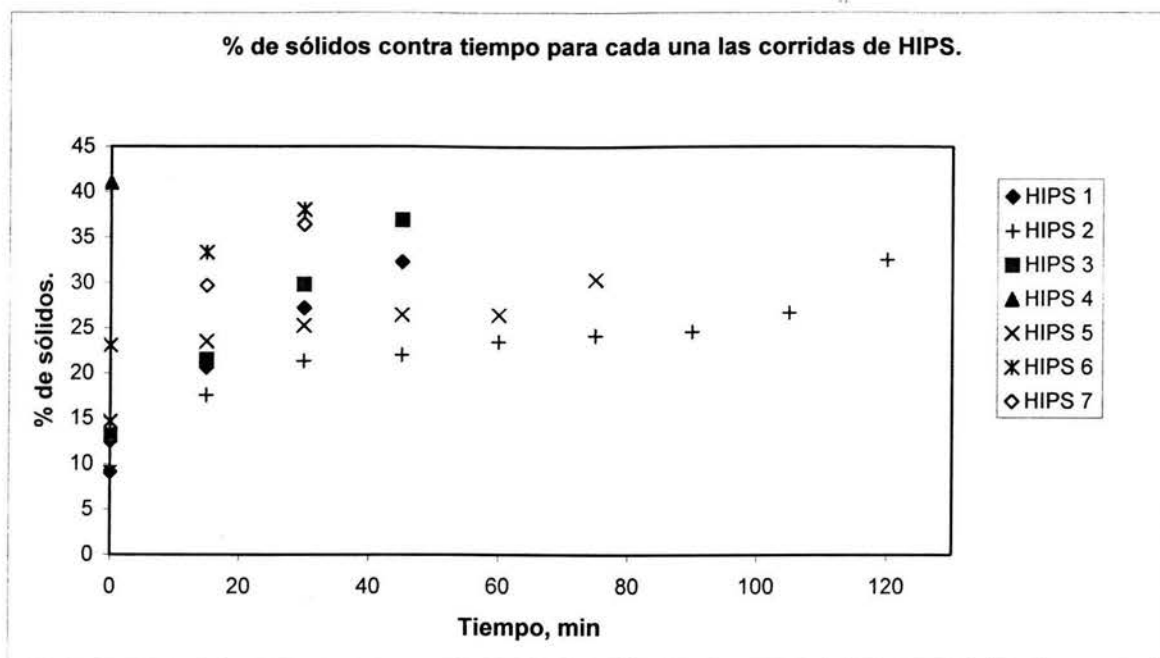


Fig. 3.5.-Curvas de seguimiento del avance de la reacción de polimerización en la etapa de masa, durante la síntesis del poliestireno de alto impacto.

Como puede verse en la Figura 3.5 no todas las corridas empiezan con el mismo porcentaje de sólidos, eso se debe a que cada SBS tiene un diferente porcentaje de estireno. Es interesante observar que la muestra HIPS 4 empezó con 40% de sólidos, por lo que la síntesis se inició directamente en la etapa de suspensión, cabe recordar que este material fue sintetizado con un SBS que tiene 80% de estireno y sólo 20% de polibutadieno.

Se sabe que la morfología del producto final se establece durante la primera etapa de polimerización, es decir en la etapa de masa, y que la inversión de fases se alcanza alrededor del 24% de conversión, es por estas razones que en algunos casos no habrá tal inversión.

Una vez que se sintetizaron todas las muestras de poliestireno de alto impacto, se sometieron a diferentes pruebas con la finalidad de poner de manifiesto la relación entre el tamaño de bloque de los SBS y las propiedades mecánicas, obteniéndose los siguientes resultados.

### 3.3.-Resultados de la prueba de cedencia bajo esfuerzo constante (Creep)

La prueba de cedencia bajo esfuerzo constante (creep) fue realizada a  $-10$ ,  $0$  y  $40^{\circ}$  C. Los resultados se presentan para cada serie y por temperatura. Las figuras 3.6, 3.7 y 3.8 presentan los resultados de deformación y recuperación para la primera serie a las tres temperaturas respectivamente. En cada figura se insertó una ampliación de las curvas de deformación para apreciar mejor su comportamiento, ya que en la imagen grande todas estas curvas se sobreponen y parecen tener el mismo comportamiento.



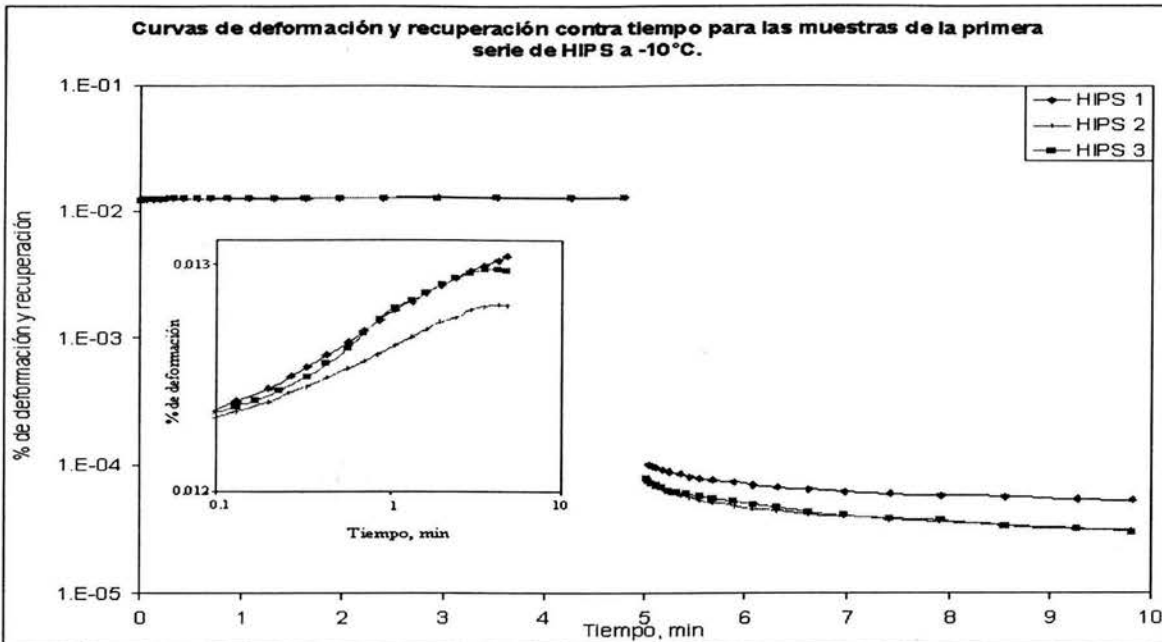


Fig. 3.6.-Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para la primera serie de HIPS. Estas corridas se efectuaron a  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Bajo estas condiciones los materiales HIPS1 y HIPS3 se comportan muy similarmente pero al final de la lapso de la prueba el HIPS2 muestra una deformación 1.65% menor respecto del HIPS1. La recuperación es instantánea, sin embargo la curva HIPS1 tiene una recuperación del 99.59% en tanto que las HIPS2 y HIPS3 99.77 y 99.76% respectivamente.

En seguida se presenta la gráfica para  $0^{\circ}\text{C}$ .

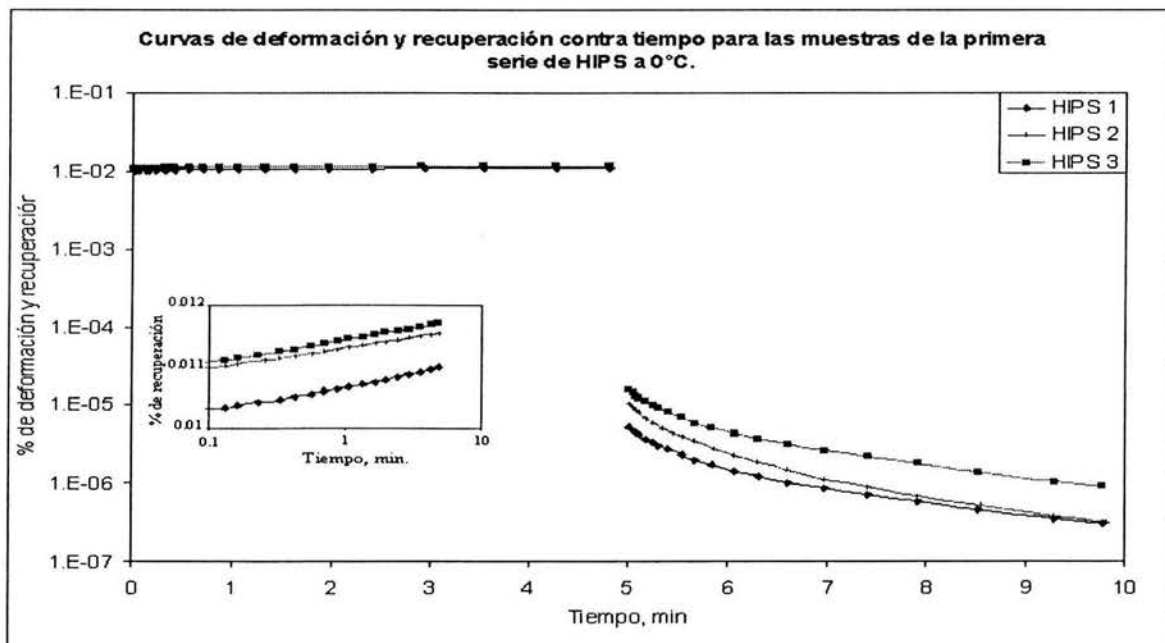


Fig. 3.7.-Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para la primera serie de HIPS, corridas efectuadas a  $0^{\circ}\text{C}$ .

A diferencia de los datos mostrados en la Figura 3.6 aquí se observó que la muestra HIPS1 presentó la menor deformación, en tanto que la HIPS3 fue la más deformada, mostrando una deformación de 6.59% mayor que la del HIPS1. A ésta temperatura los tres materiales tuvieron alta recuperación, la muestra HIPS1 alcanzó una recuperación del 99.9922% y las muestras HIPS1 y HIPS2 del 99.9972%. Bajo estas condiciones se observó que conforme disminuyó el tamaño del bloque de poliestireno de los SBS aumentó el porcentaje de recuperación.

En la Figura 3.8 se presentan los resultados de la prueba realizada a 40°C. La muestra HIPS1 presentó una deformación intermedia en la serie. La muestra HIPS2 presentó una deformación 8.76% mayor que la nuestra HIPS1, en tanto que la HIPS3 se deformó 7.27% menos también con respecto a la muestra HIPS1. En cuanto a le recuperación de acuerdo a la figura se observó claramente el orden de recuperación. La muestra con la menor recuperación fue la HIPS2 con 99.68%, las muestras HIPS3 y HIPS1 tuvieron una recuperación de 99.91 y 99.97% respectivamente.

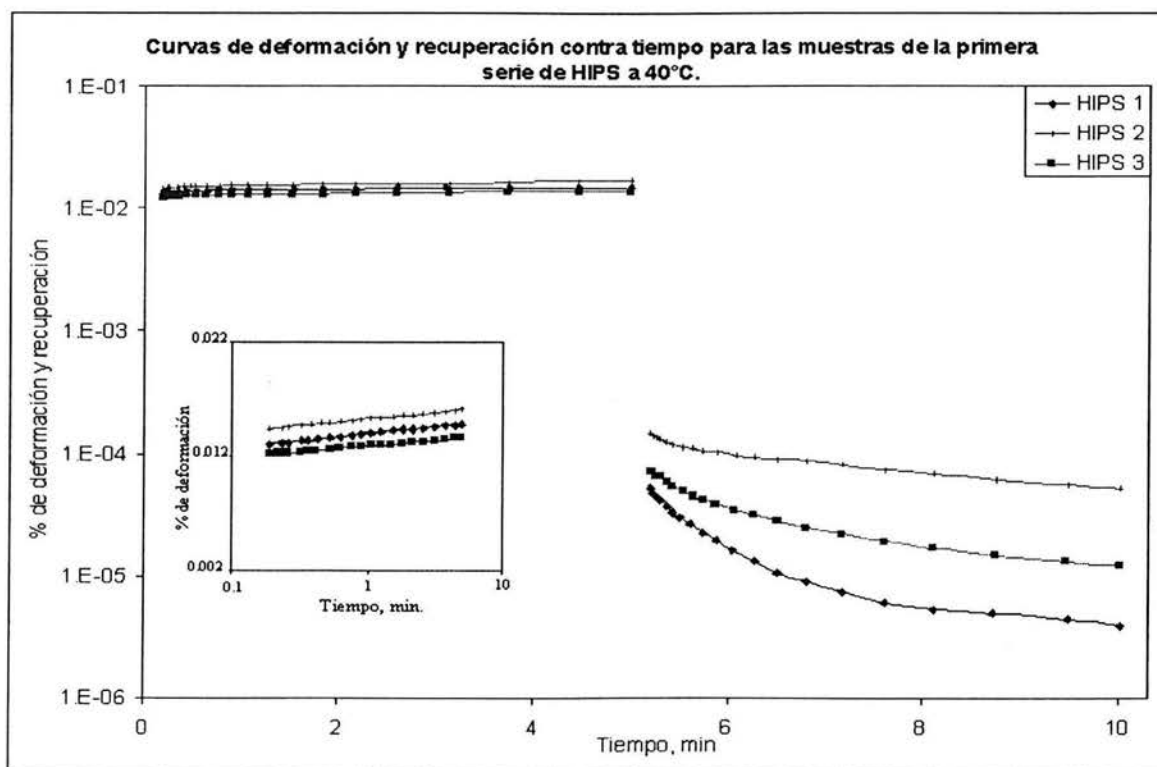


Fig. 3.8.- Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para la primera serie de HIPS, corridas efectuadas a 40°C.

La segunda serie de HIPS estuvo formada por las muestras HIPS4, HIPS5, HIPS6 y HIPS7. En esta serie el Mn de los bloques de poliestireno se mantuvo en un valor de alrededor de 14,000 g/mol excepto la muestra HIPS4 que tuvo un bloque de 29971g/mol, en tanto que el del polibutadieno se fue aumentando desde 31000 g/mol hasta 77700 g/mol (tabla 3.1).

Las figuras 3.9, 3.10 y 3.11 presentan las curvas de la prueba de cedencia bajo esfuerzo constante (creep) a -10, 0 y 40° C para la segunda serie de HIPS.

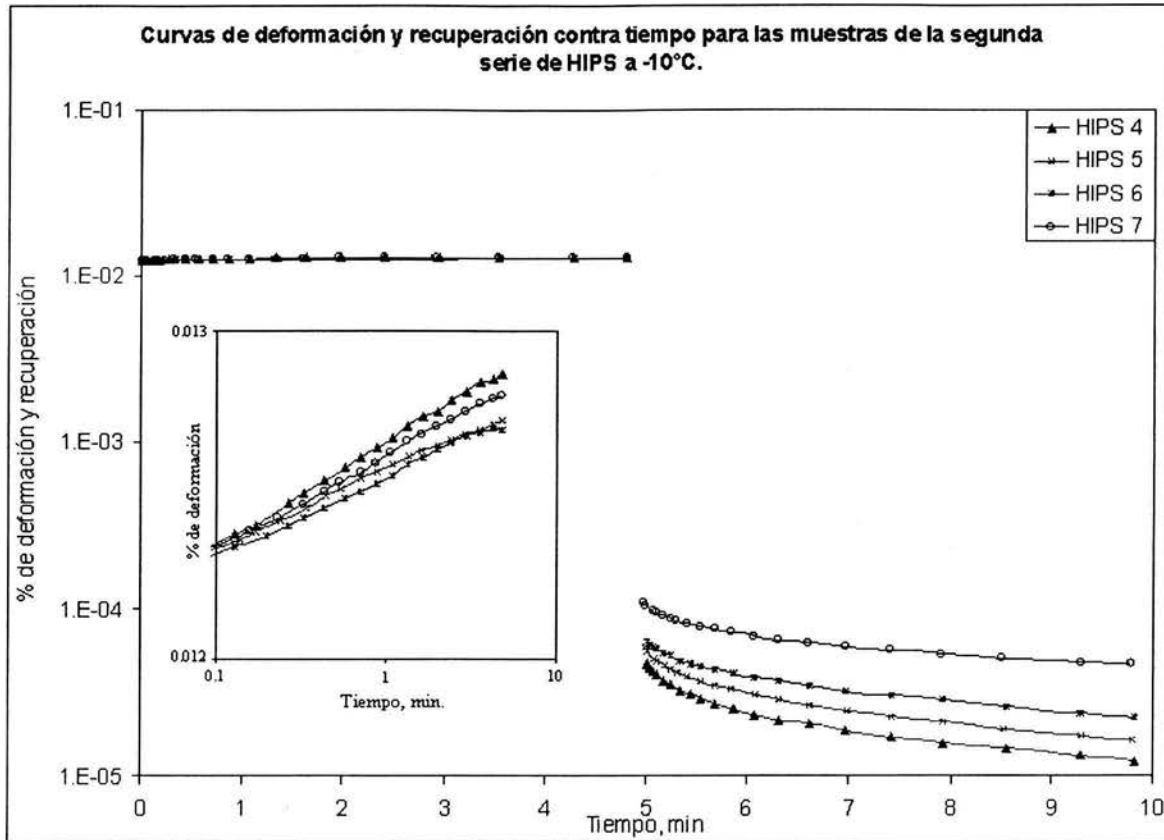


Fig.3.9.-Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para las muestras de HIPS sintetizadas con los SBS de la segunda serie, corrida realizada a -10°C.

De acuerdo a la Figura 3.9 la secuencia de deformación no necesariamente estuvo en concordancia con la magnitud de los pesos moleculares de los SBS. El material HIPS4 se deformó 1.35% más que el HIPS6 que es el que menos deformación mostró, la deformación de los otros materiales pertenecientes a ésta serie quedó dentro del intervalo de los dos materiales que quedaron en los extremos. A -10°C la recuperación mostrada es muy interesante ya que disminuye conforme crece el peso molecular numeral del bloque de polibutadieno de los SBS con los que se sintetizaron los materiales de HIPS. El porcentaje de recuperación fue 99.90, 99.87, 99.82 y 99.64 para HIPS4, HIPS5, HIPS6 y HIPS7 respectivamente; la recuperación disminuyó conforme aumentó el bloque de polibutadieno.

La Figura 3.10 presenta los resultados de la corrida realizada a 0°C para los materiales de la segunda serie. Los resultados de la etapa de deformación mostraron claramente que el material HIPS4 presenta la mayor deformación y que el resto de los materiales se comportaron de manera muy parecida entre sí, ya que sus curvas de deformación se sobrepusieron. El material HIPS4, el cual tiene el tamaño de bloque de polibutadieno menor, se deformó 12.15% más que el promedio del resto de los materiales. La recuperación tuvo un comportamiento contrario al mostrado a la temperatura de -10°C, ya que a 0°C la recuperación aumenta conforme crece el tamaño del bloque de polibutadieno del SBS. Ahora la secuencia de recuperación es 99.88, 99.94, 99.95 y 99.99% para HIPS4, HIPS5, HIPS6 y HIPS7 respectivamente.

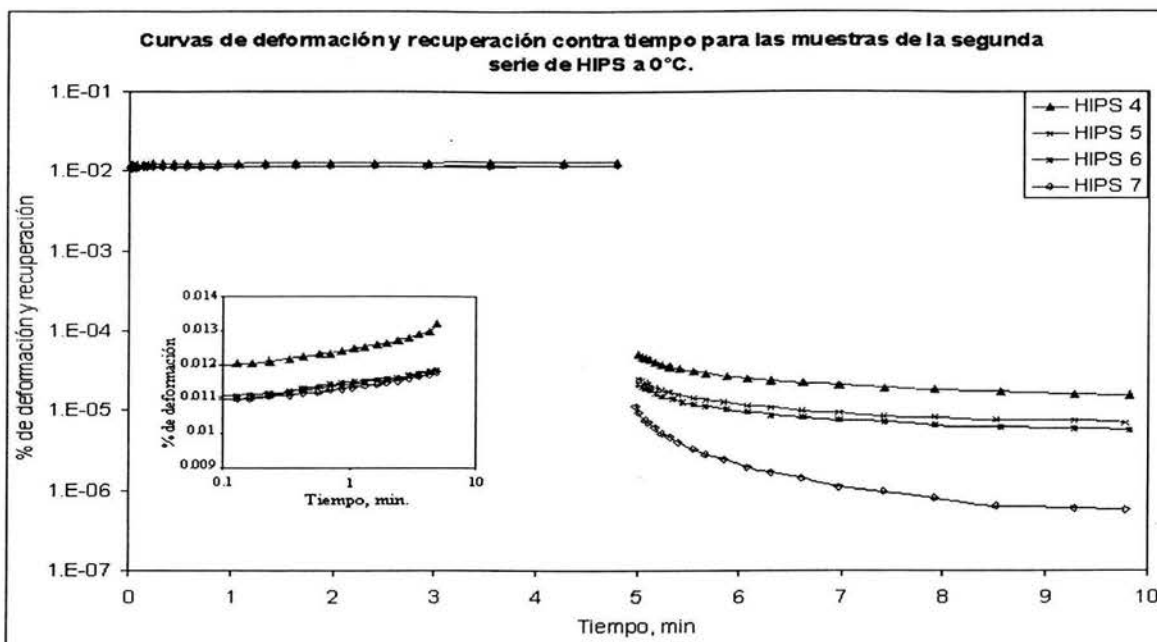


Fig.3.10.-Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para las muestras de HIPS sintetizadas con los SBS de la segunda serie, a 0°C.

A 40° C el comportamiento es muy parecido a los resultados obtenidos a 0°C. La máxima deformación alcanzada por la muestra HIPS4 fue 29.5% mayor al promedio de las demás muestras. La recuperación aumento conforme creció el tamaño del bloque de polibutadieno. La serie tuvo la siguiente secuencia de recuperación 99.41, 99.51, 99.75 y 99.88 para HIPS4, HIPS5, HIPS6 y HIPS7 respectivamente.

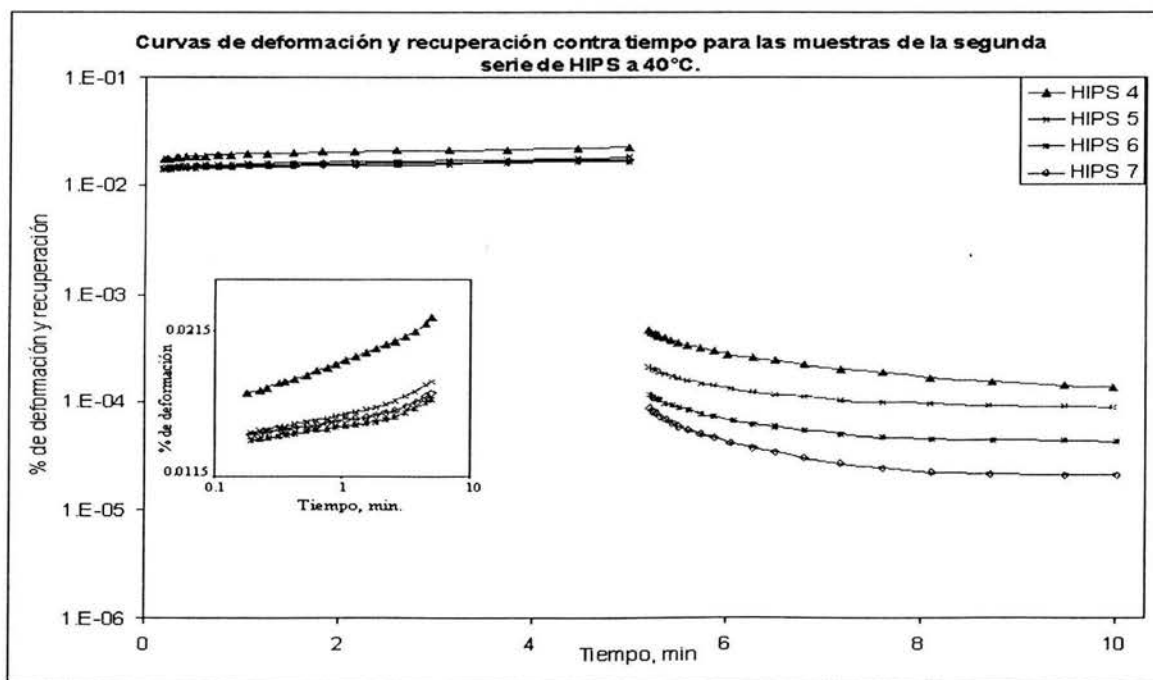


Fig.3.11.- Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para las muestras de HIPS sintetizadas con los SBS de la segunda serie de SBS a 40°C.

Ahora presentaremos las dos series en una misma figura. Las figuras 3.12, 3.13 y 3.14 presentan las curvas de las dos series a  $-10$ ,  $0$  y  $40^{\circ}\text{C}$ .

La Figura 3.12 muestra las curvas de las dos series de materiales a  $-10^{\circ}\text{C}$ , en la imagen insertada se aprecia la diferencia en la capacidad de deformación que hay entre los materiales. Las muestras HIPS1 y HIPS3 presentan la mayor capacidad de deformación, y las marcadas como HIPS5 y HIPS6 exhiben la menor deformación, en tanto que las HIPS2, HIPS4 y HIPS7 tiene un comportamiento intermedio. De acuerdo a lo que se observa en la figura la primera serie es la que presenta la mayor deformación y la menor recuperación. Por lo tanto los materiales sintetizados con SBS con un tamaño de bloque mayor mostraron el más alto porcentaje de deformación en tanto que en la recuperación tuvieron un comportamiento opuesto.

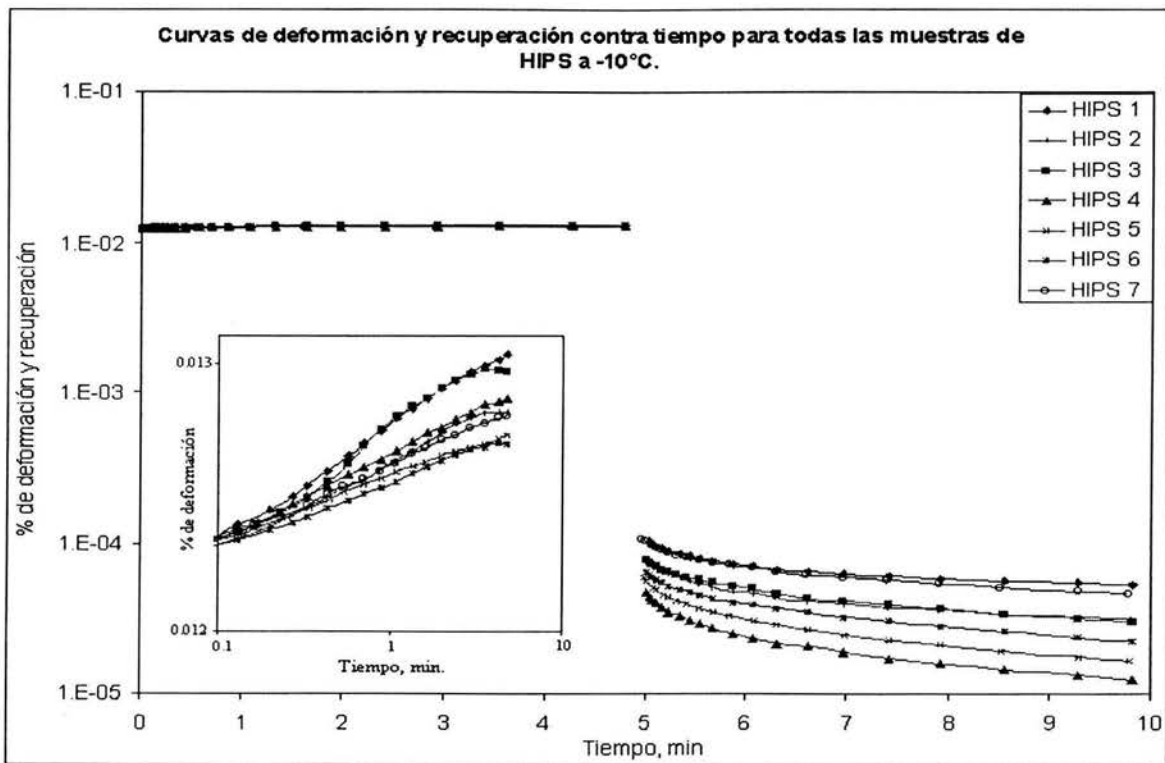


Fig.3.12.-Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para las siete muestras de HIPS. Estas corridas se efectuaron a  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Los resultados de la corrida realizada a  $0^{\circ}\text{C}$  se presentan en la Figura 3.13, en la etapa de recuperación se observaron claramente tres partes, en la parte superior se encuentra la curva de HIPS4 con una deformación mayor en 20.34% que la curva de HIPS1 que se encuentra en la parte inferior y que mostró el menor porcentaje de deformación. El comportamiento del resto de los materiales se ubicó en la parte intermedia mostrando una deformación mayor en 6.97% en promedio con respecto a la muestra HIPS1; en general se observa que las muestras con el tamaño de bloque de polibutadieno mayor presentaron menor porcentaje de deformación que las que tuvieron un bloque menor. En la recuperación los mismos materiales ocupan los extremos, así el material HIPS4 presentó 99.88% de recuperación y el HIPS1 99.99%; la recuperación del resto de los materiales se ubicó dentro de éste intervalo. En éste caso se logró una mayor recuperación conforme aumentó el Mn del bloque de polibutadieno.

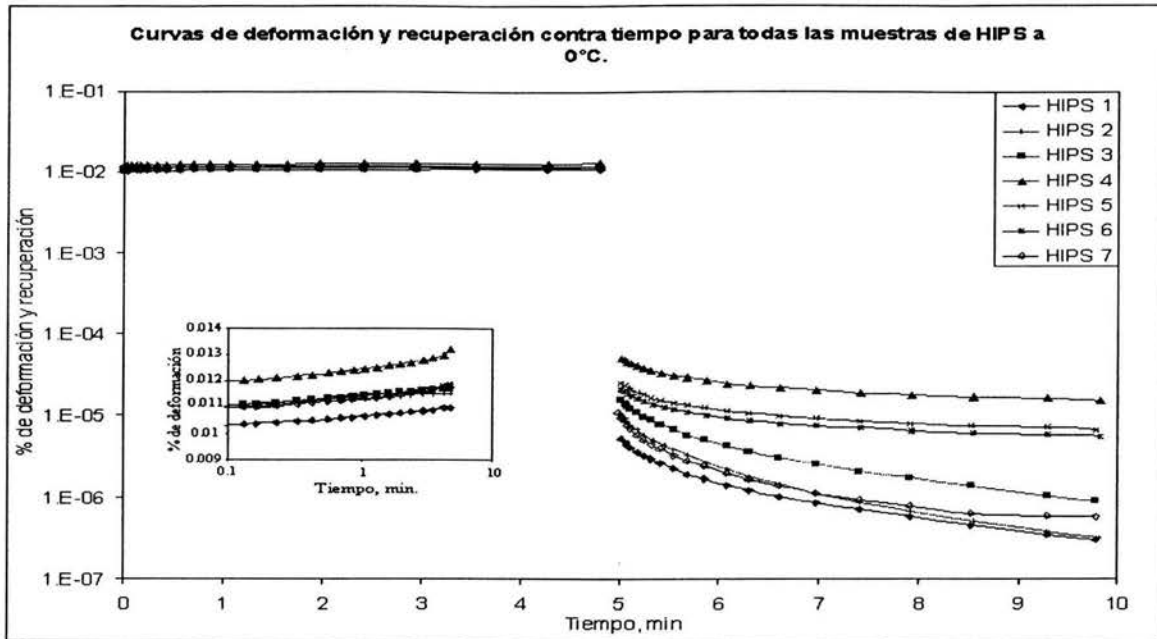


Fig. 3.13.-Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para las siete muestras de HIPS, corridas efectuadas a 0°C.

A 40° C el comportamiento de la muestra HIPS4 se acentúa mostrando la mayor deformación y la menor recuperación. Las curvas de la primera serie exhiben la menor deformación y las de la segunda serie muestran la mayor deformación, así conforme disminuyó el tamaño del bloque de polibutadieno aumentó el porcentaje de deformación de las muestras. En la etapa de recuperación ocurrió lo contrario ya que conforme aumentó el tamaño del bloque de polibutadieno se alcanzó mayor recuperación.

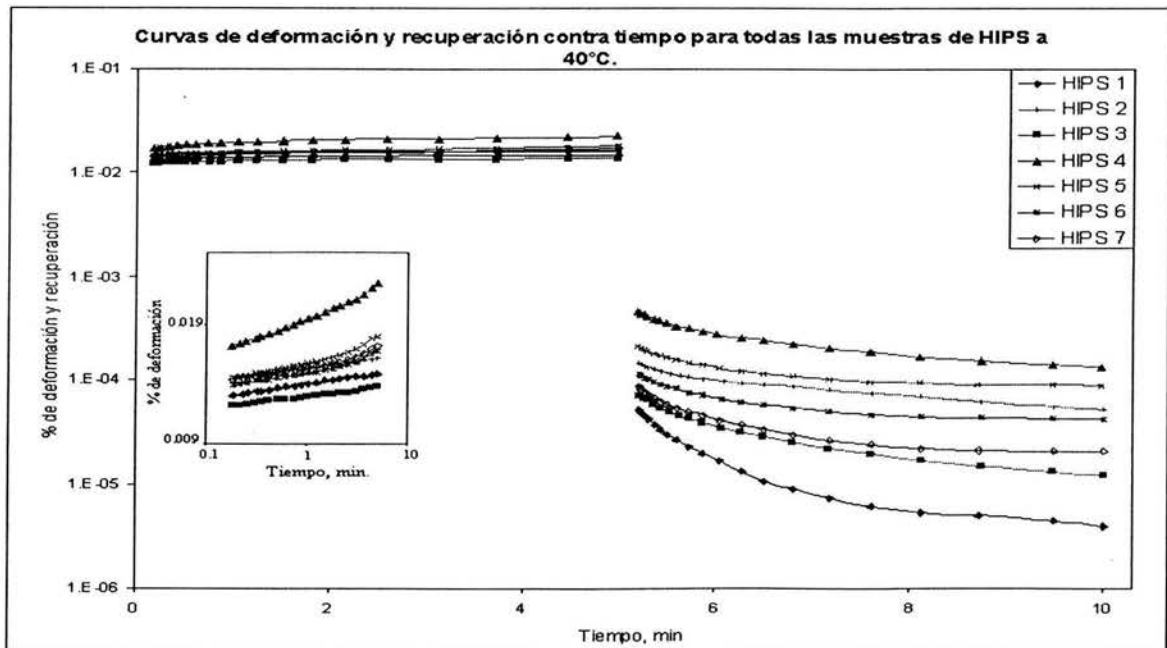


Fig. 3.14.- Curvas de deformación y recuperación contra tiempo para las siete muestras de HIPS, corridas efectuadas a 40° C.

Con la finalidad de resumir la tendencia en las propiedades mecánicas del poliestireno de alto impacto como consecuencia del tamaño de bloque de los SBS se presentan la Figura 3.15 en la que se confirma lo que se había observado en la figuras anteriores, es decir que a medida que aumenta el tamaño del bloque de polibutadieno disminuye la capacidad de deformación del material.

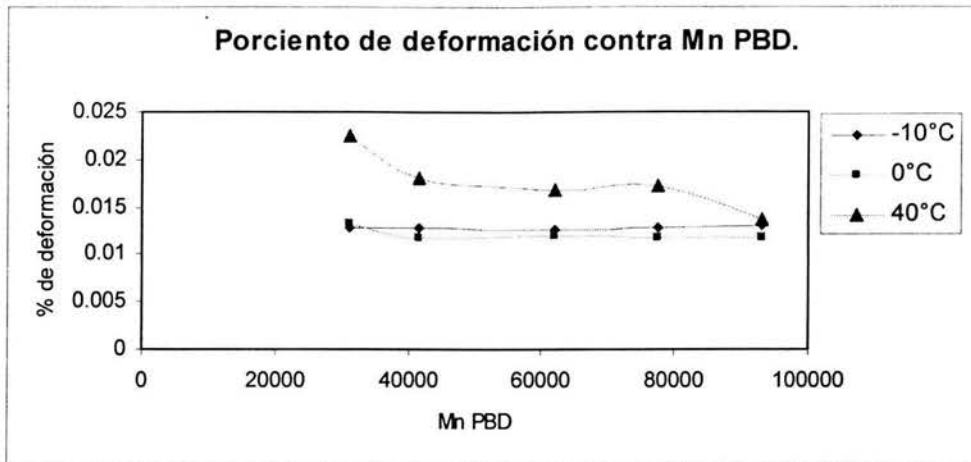


Fig. 3.15.- Tendencia del porcentaje de deformación como consecuencia del tamaño de bloque de polibutadieno del SBS.

En cuanto a la capacidad de recuperación de los materiales de HIPS en la Figura 3.16 se describe su comportamiento. En estas curvas se aprecian dos efectos, por un lado el de la temperatura y por el otro el del tamaño del bloque de polibutadieno. A -10°C se observa que conforme aumenta el tamaño del bloque de polibutadieno disminuye la capacidad de recuperación del material, bajo estas condiciones la matriz de poliestireno está muy por debajo de su temperatura de transición vítrea y por ello se volvió rígida y se dificultó su recuperación. Al pasar de -10°C a 0°C la pendiente pasó de negativa a positiva y la recuperación se acerca al 100% conforme aumenta el tamaño de bloque. Conforme aumentó la temperatura a 40°C la pendiente positiva se hizo más pronunciada y la recuperación aumento conforme creció el Mn del polibutadieno.

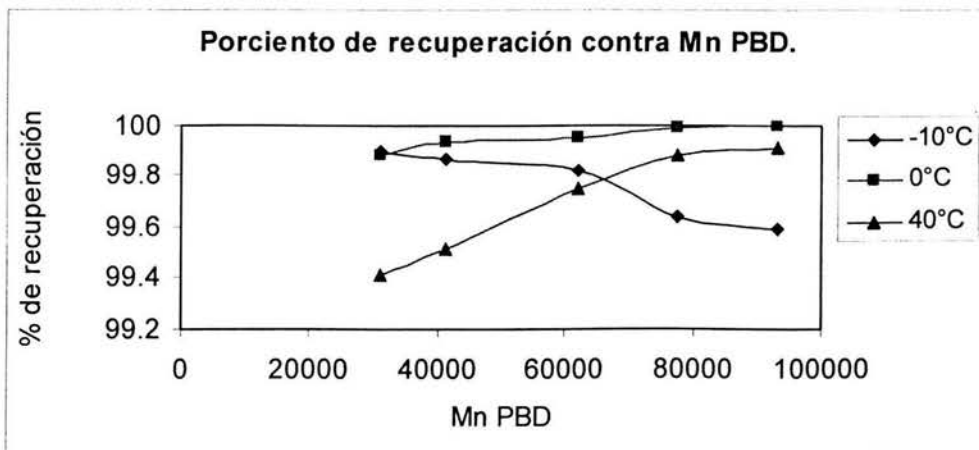


Fig. 3.16.-Tendencia en el porcentaje de recuperación del poliestireno de alto impacto con la temperatura y con el aumento del bloque de polibutadieno.

3.3.1.- Módulo contra peso molecular de cada bloque.

Recordando que el módulo es una constante de proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación de una muestra, entonces el módulo resulta ser una medida específica de la resistencia de un material a ser deformado.

La Figura 3.17 presenta el módulo contra el peso molecular de cada bloque de los SBS en cada una de las muestras de la primera serie de HIPS, a tres diferentes temperaturas. No parece manifestarse un gran cambio en la pendiente de las curvas conforme aumenta el tamaño del bloque de poliestireno. Aunque parece haber un mínimo en el centro, no parece haber razón para ello, ya que en las microscopías no se advierte una morfología diferente para cada una de las tres muestras. Sin embargo puede apreciarse un ligero aumento del valor del módulo conforme aumenta el Mn del bloque de poliestireno. A  $-10$  y  $0^{\circ}\text{C}$  los datos de la muestra HIPS1 están muy próximos por eso se superponen.

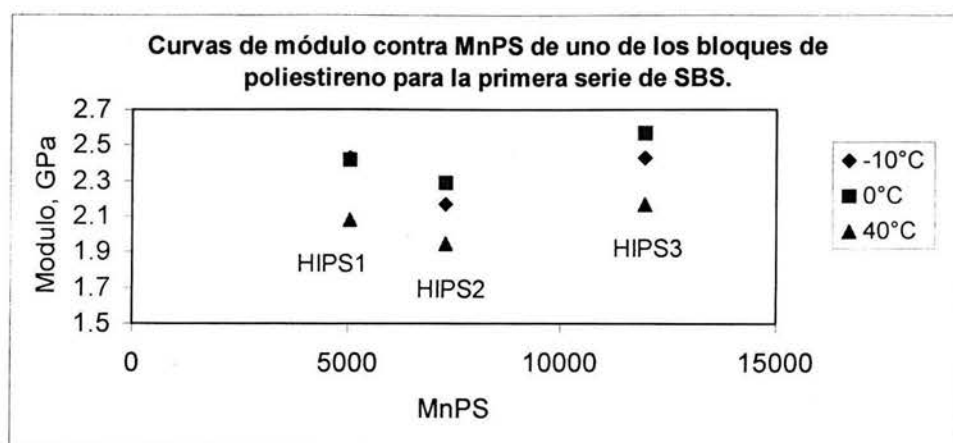


Fig.3.17.- Módulo contra Mn de uno de los bloques de poliestireno en el SBS.

La Figura 3.18 presenta los mismos datos de la Figura 3.17 pero el MnPS está como una fracción del Mn total del SBS, el comportamiento es similar al de la Figura 3.17, sólo se aprecia un cambio de escala en la abscisa.

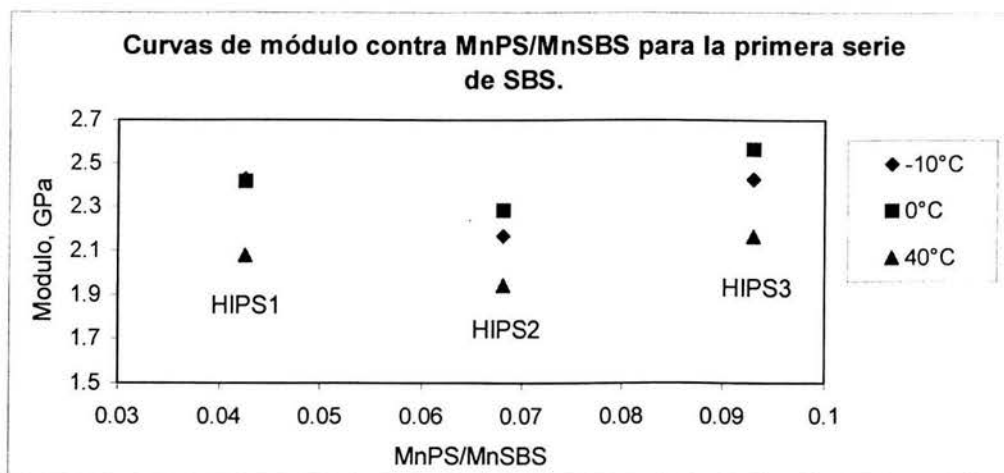


Fig. 3.18.-Módulo contra  $Mn_{PS} / Mn_{SBS}$  de los SBS para la primer serie de SBS.



La Figura 3.19 presenta datos correspondientes a la segunda serie de HIPS. Puesto que el Mn de las muestras HIPS5, HIPS6 y HIPS7 están muy próximos el módulo permanece constante. Solo en la muestra HIPS4 cuyo MnPS es mucho mayor que el de las otras, se observa un descenso. Esta notoria disminución en el valor del módulo es un reflejo de la formulación del SBS con que se sintetizó, al parecer el hecho de que el SBS tuviera sus tres bloques, casi del mismo tamaño, le confirió más flexibilidad que las otras muestras.

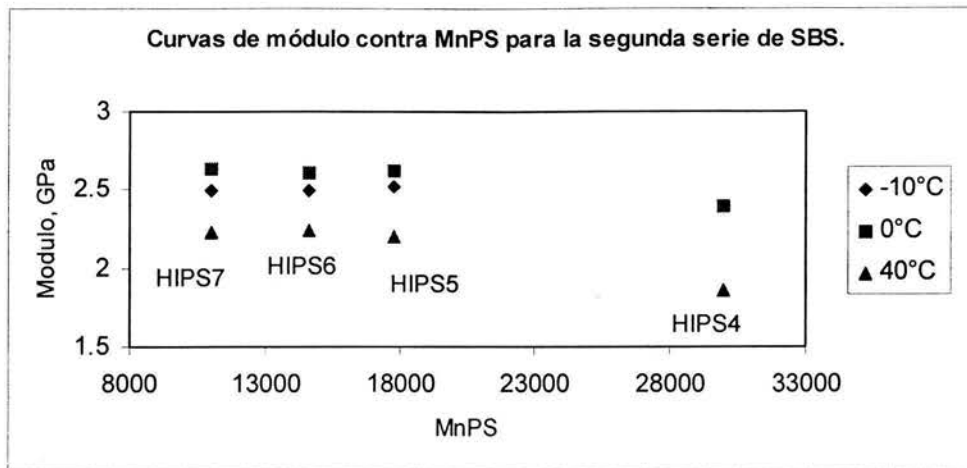


Fig.3.19.-Módulo contra Mn de uno de los bloques de poliestireno, a tres diferentes temperaturas.

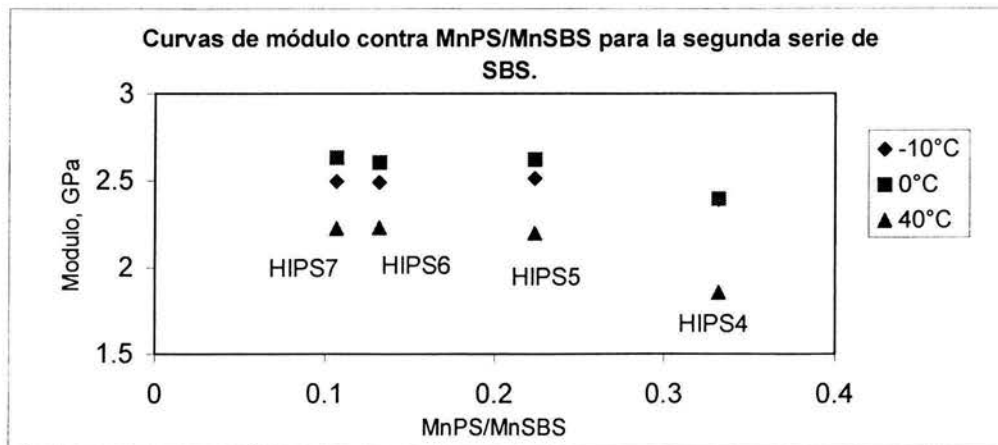


Fig.3.20.-Módulo contra  $Mn_{PS}/Mn_{SBS}$ .

Cuando graficamos el módulo contra  $Mn_{PS}/Mn_{SBS}$  se mantiene la tendencia que se ve en la Figura 3.19. Recordemos que el Mn en la segunda serie se diseñó de manera que estuvieran muy próximos y con un valor bajo. Como contraste la muestra HIPS4 tiene un  $Mn_{PS}$  más alto, y de acuerdo a la gráfica eso parece haberle dado más flexibilidad ya que el valor del módulo disminuyó.

En esta segunda serie el Mn del bloque de polibutadieno ( $Mn_{PBD}$ ) se fue aumentando; las Figuras 3.21 y 3.22 presentan estos datos.

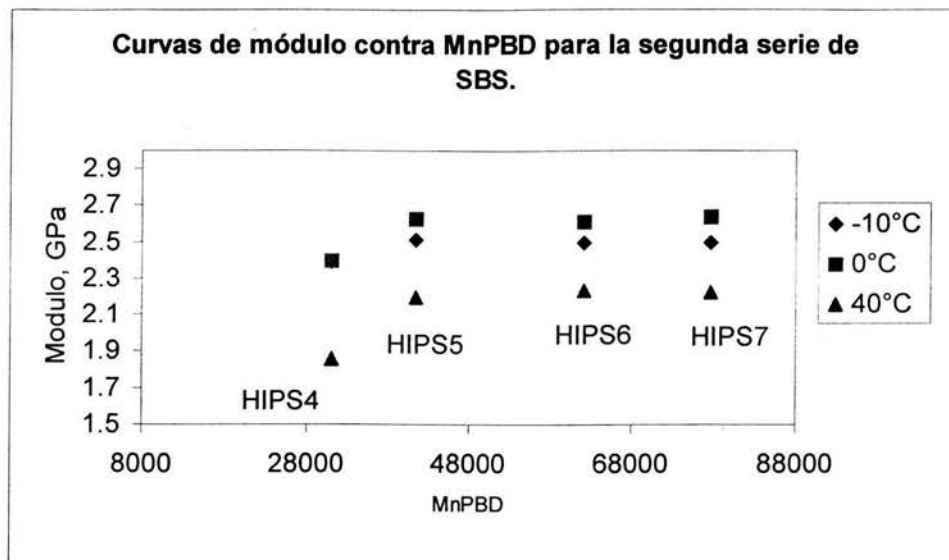


Fig. 3.21.- Módulo contra Mn del bloque de polibutadieno, para la segunda serie de SBS.

De acuerdo a la Figura 3.21 y 3.22, conforme aumenta el MnPBD, el valor del módulo no cambia. La muestra HIPS5 con un MnPBD de 41447 hasta la muestra HIPS7 con un Mn de 77713 g/mol el módulo es prácticamente constante. La muestra HIPS4 con un MnPBD de 31085 g/mol muestra el valor más bajo.

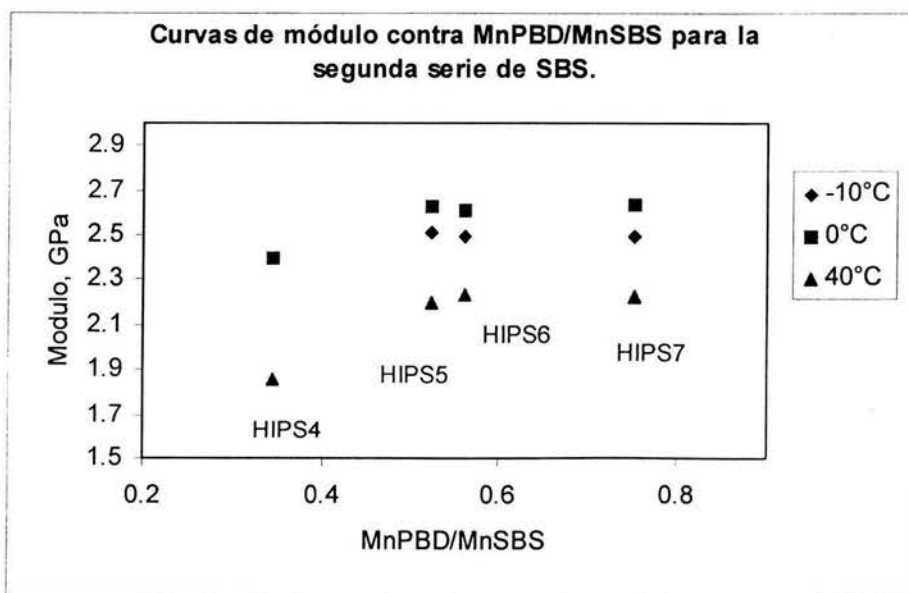


Fig. 3.22.- Módulo contra MnPBD/MnSBS del bloque de polibutadieno, para la segunda serie de HIPS.

De acuerdo a la Figura 3.22, sólo la muestra HIPS4 presenta el menor valor del módulo. A 40° C se observa claramente como se diferencia de las demás muestras.

**3.4.-Resultados de la prueba de impacto de dardo.**

De las pruebas de impacto se obtuvieron datos de energía de fractura. La tabla 3.4 contiene estos datos.

Tabla 3.4.-Energía de fractura para cada muestra de HIPS a tres temperaturas.

	HIPS	Energía de Fractura, Joule/m		
		-20°C	0°C	40°C
Serie 1	HIPS1	990.4	485.8	379.4
	HIPS2	423.7	376.1	331.5
	HIPS3	1515.9	580.6	613.6
Serie 2	HIPS4	578.9	509.8	685.7
	HIPS5	462.1	468.8	448.6
	HIPS6	517.5	537.4	512.8
	HIPS7	572.9	485.5	554.1

La figura 3.23 presenta estos datos gráficamente como energía de fractura contra el peso molecular de uno de los bloques del estireno, para la primera serie de materiales.

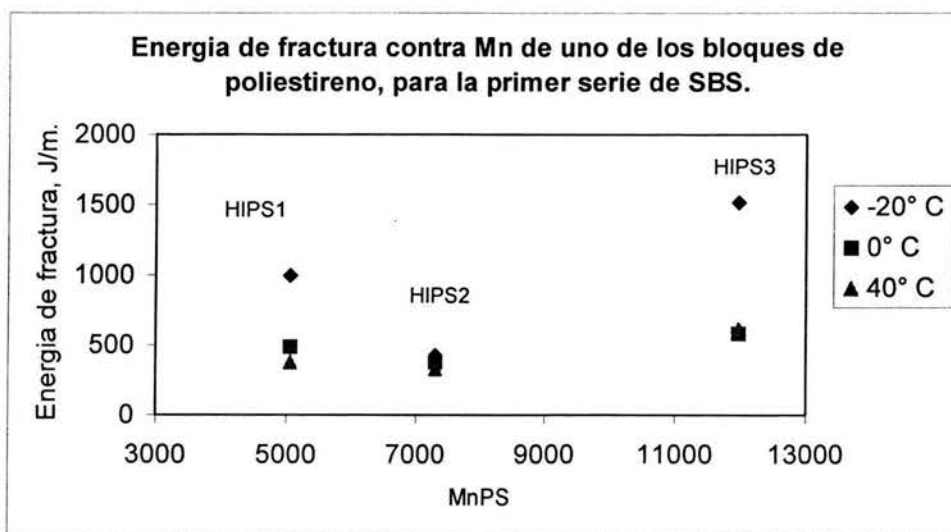


Fig.3.23-Energía de fractura contra el peso molecular de uno de los bloques de poliestireno, para la primera serie de materiales.

La muestra HIPS3 a  $-20^{\circ}\text{C}$ , presenta la mayor energía de fractura. Bajo estas condiciones, la  $T_g$  del poliestireno ( $100^{\circ}\text{C}$ ) esta muy por arriba de  $-20^{\circ}\text{C}$ , por lo que se espera que el material se encuentre en un estado vítreo y por lo tanto sea frágil, aunque la  $T_g$  del polibutadieno ( $-100^{\circ}\text{C}$ ) todavía se encuentra muy por abajo y probablemente esto haya influido en este resultado. El resto de las muestras parecen ser más congruentes entre sí, es decir no cambian con la temperatura y no cambian mucho con el aumento del tamaño de bloque de poliestireno, aunque se aprecia que conforme aumenta el tamaño del bloque de poliestireno aumenta el valor de la energía de fractura.

La Figura 3.24 presenta los datos de energía de fractura contra el peso molecular de uno de los bloques de poliestireno de la segunda serie de HIPS. Todas las muestras parecen mostrar el mismo comportamiento, sólo la muestra HIPS4 y a 40° C es la que tiene la mayor energía de fractura.

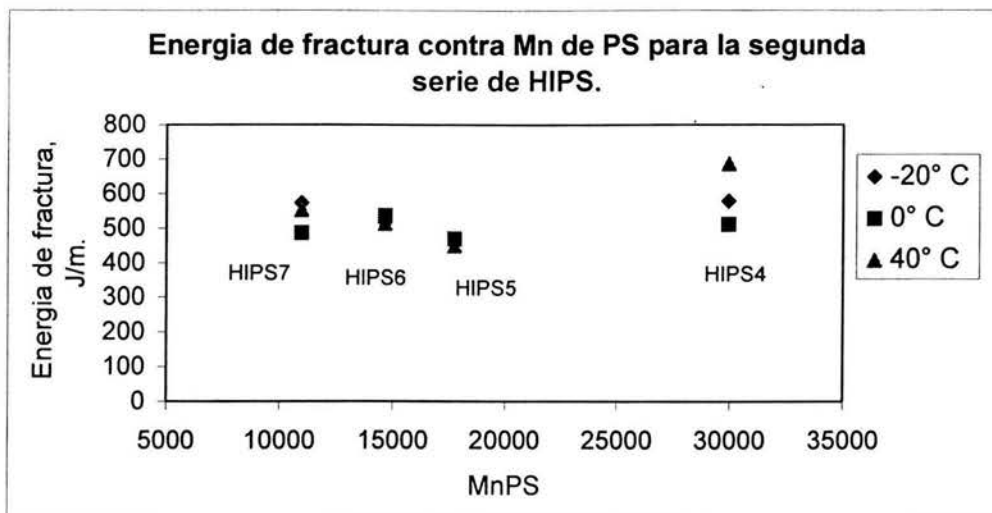


Fig.3.24.-Energía de fractura contra el peso molecular de uno de los bloques de poliestireno para la segunda serie de materiales.

Ahora veremos los mismos datos, de la segunda serie, contra el Mn del bloque de polibutadieno. Estos se presentan en la Figura 3.25.

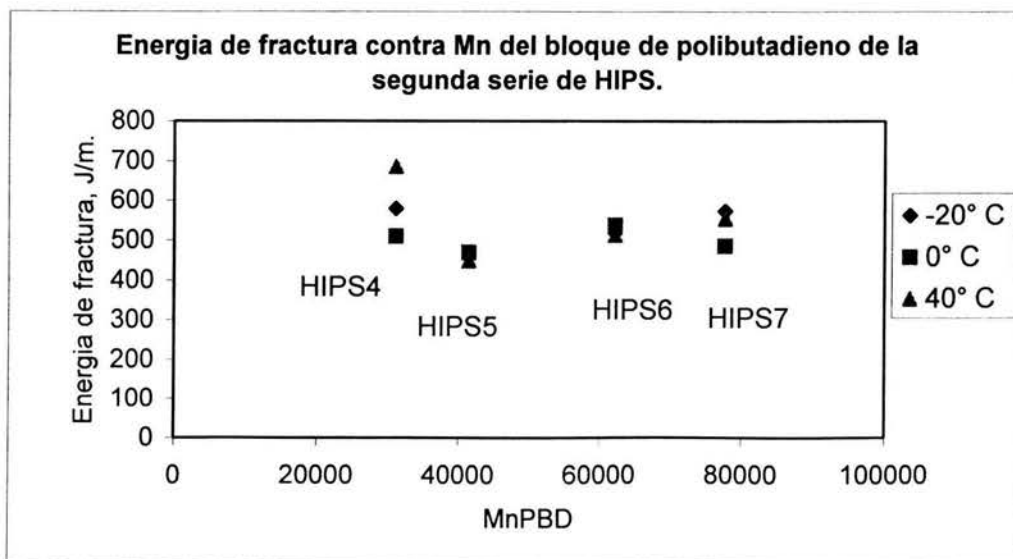


Fig.3.25.- Energía de fractura contra el peso molecular del bloque de polibutadieno para la segunda serie de materiales.

Nuevamente la muestra HIPS4 es la que muestra la mayor energía de fractura, ya que es la muestra que presentó el menor valor de módulo y en la prueba de cedencia bajo esfuerzo constante (creep) presenta la mayor flexibilidad, ya que a mayor flexibilidad el material

opone más resistencia a ser fracturado. Sin embargo, conforme aumenta el tamaño del bloque de polibutadieno la energía de fractura no varía mucho y no se observa una tendencia clara.

Finalmente se revisarán los resultados obtenidos del análisis de microscopía electrónica de transmisión. A partir de este análisis se espera comprender mejor el comportamiento de las distintas muestras como un reflejo de su morfología.

### **3.5.-Resultados del análisis por microscopía, TEM.**

La mayoría de las corridas dieron materiales translúcidos, es decir que permiten el paso de la luz a través de sí. Esto se debe a la gran miscibilidad de las dos fases. Este aumento de miscibilidad es por la forma en que se encuentra el polibutadieno. Los dos extremos del SBS tiene un bloque de poliestireno, ésto aumentó su compatibilidad con la matriz de poliestireno. También provocó una considerable disminución del tamaño de las partículas, lo que se corroborará con el análisis por TEM.

De acuerdo a la literatura revisada en la sección de antecedentes, las partículas que se forman en un HIPS pueden ser de diversas formas, entre otras se tienen forma de célula, esfera, gota, cápsula y filamento.

Las Figuras 3.26, 3.27 y 3.28 presentan micrografías de las muestras HIPS1, HIPS2 y HIPS3. En los tres casos se ven filamentos sumamente delgados. Este tamaño de las partículas es reflejo de la miscibilidad del SBS en la matriz del poliestireno. Debido a que existe gran miscibilidad entre ambas fases, las partículas de hule fueron rodeadas por poliestireno injertado, esto impidió que las partículas se aglomerasen y aumentara su tamaño. Se recordará que el tetraóxido de osmio se utilizó para oxidar los dobles enlaces del polibutadieno, entonces se observará que las partes oscuras son las correspondientes al polibutadieno.

Lo anterior condujo a una situación en la que los materiales no lograron tener alta resistencia al impacto, porque no se formaron partículas de buen tamaño que sirvan como centros concentradores de energía. En la sección de antecedentes se mencionó que el tamaño de las partículas debía estar entre 0.8 a 10  $\mu\text{m}$  (800 a 10,000 nm), en tanto que en este caso se obtuvieron filamentos con un diámetro menor a 0.2  $\mu\text{m}$  (200 nm).

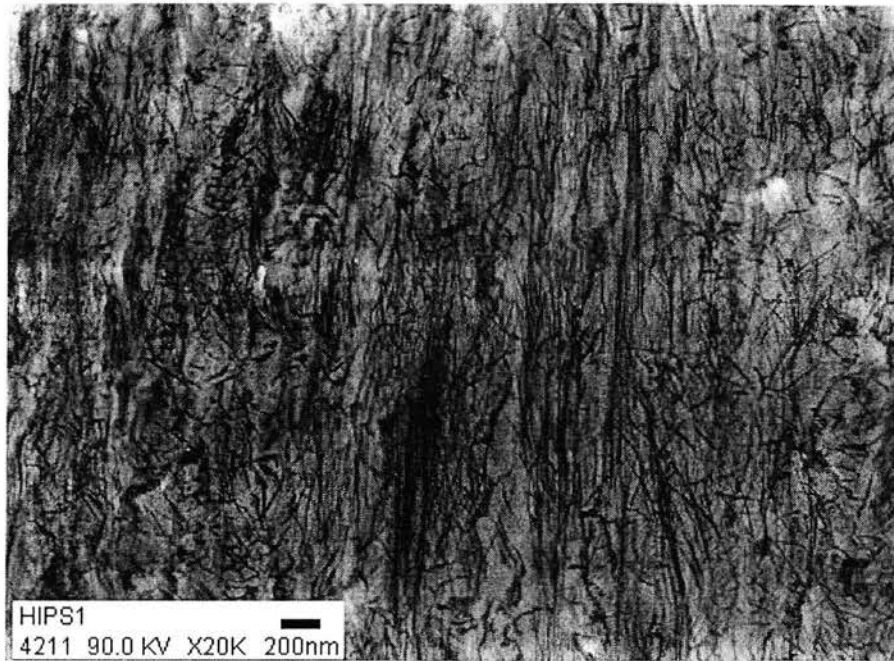


Fig.3.26.-Micrografía del HIPS1, con 20,000 aumentos.

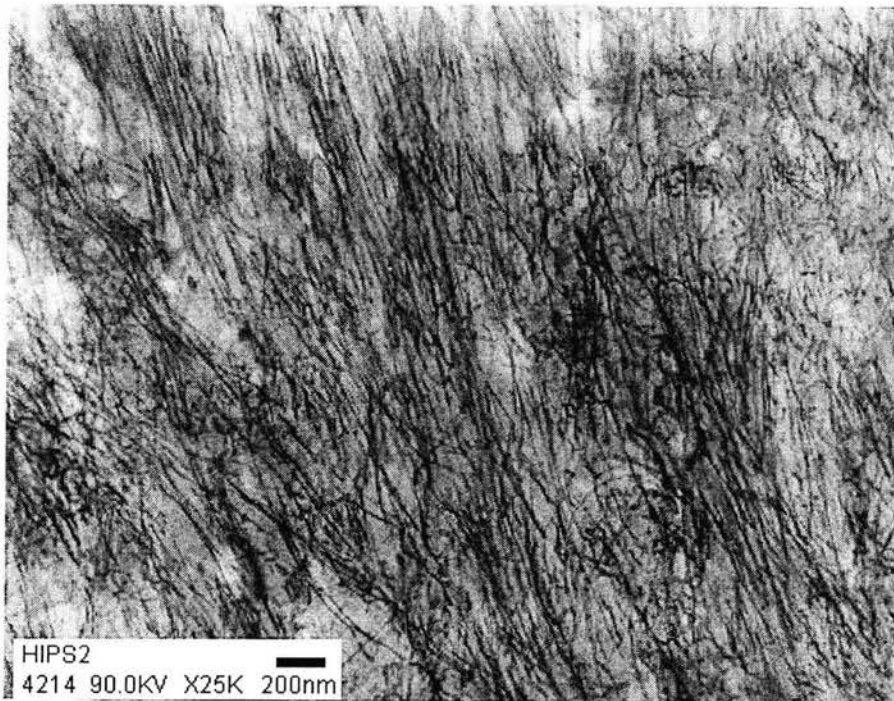


Fig.3.27.-Micrografía del HIPS2, con 25000 aumentos.

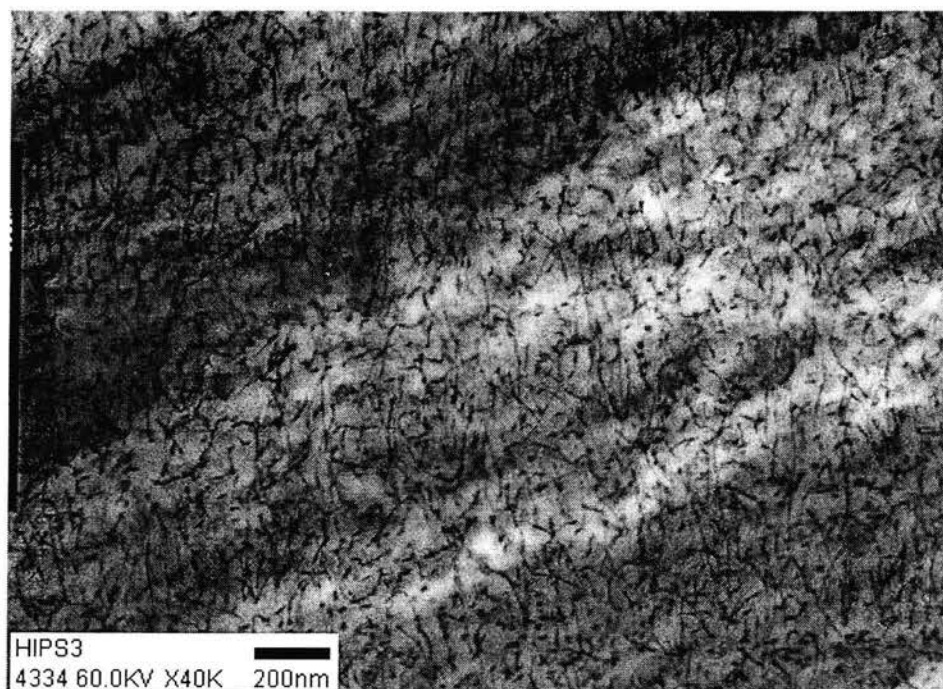


Fig.3.28.- Micrografía de la muestra HIPS3, con 40,000 aumentos.

Con la intención de explorar la morfología más a fondo se obtuvo una micrografía con un mayor aumento. La Figura 3.29 presenta una micrografía de la muestra HIPS1 a 150,000 aumentos. En esta imagen se siguen apreciando los filamentos, es decir queda bien establecida la morfología del material.

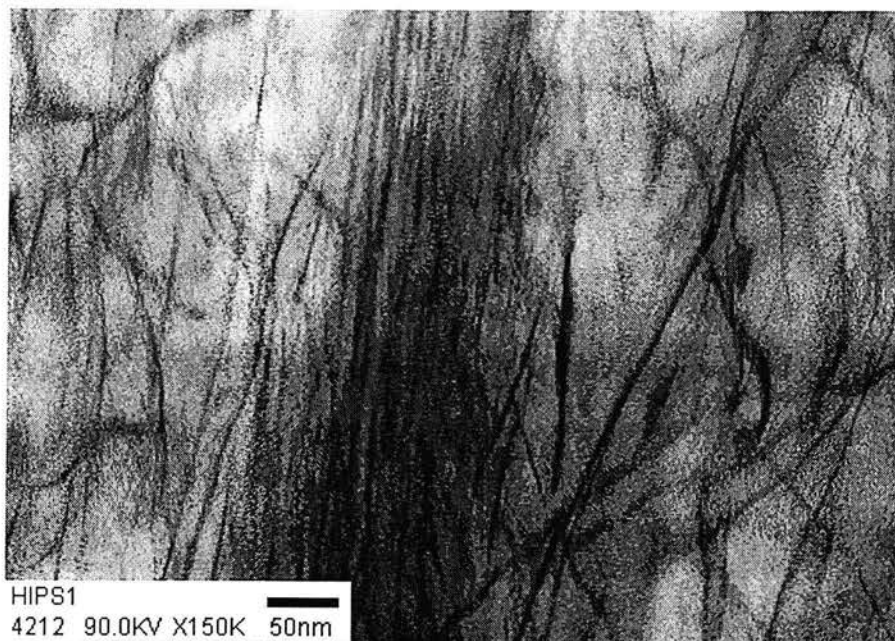


Fig. 3.29.-Micrografía del HIPS1 a 150,000 aumentos.

Las micrografías correspondientes a la primera serie indican una morfología de filamentos. El diámetro de los filamentos, de acuerdo a la escala, es mucho menor a los 200 nm.

Las micrografías correspondientes a la segunda serie de las muestras de HIPS se presentan a continuación.

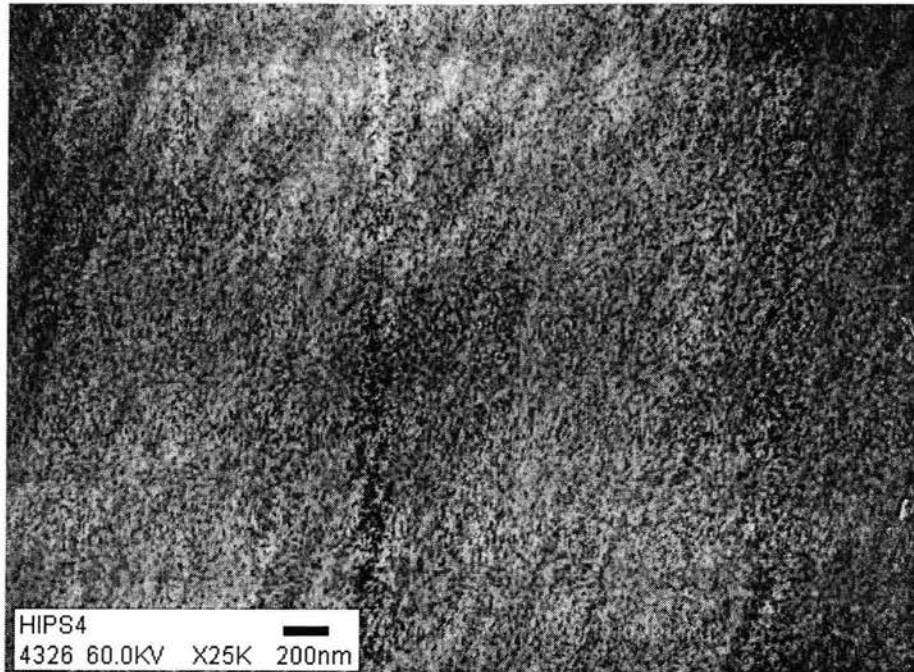


Fig.3.30.-Micrografía de la muestra HIPS4, con 25,000 aumentos.

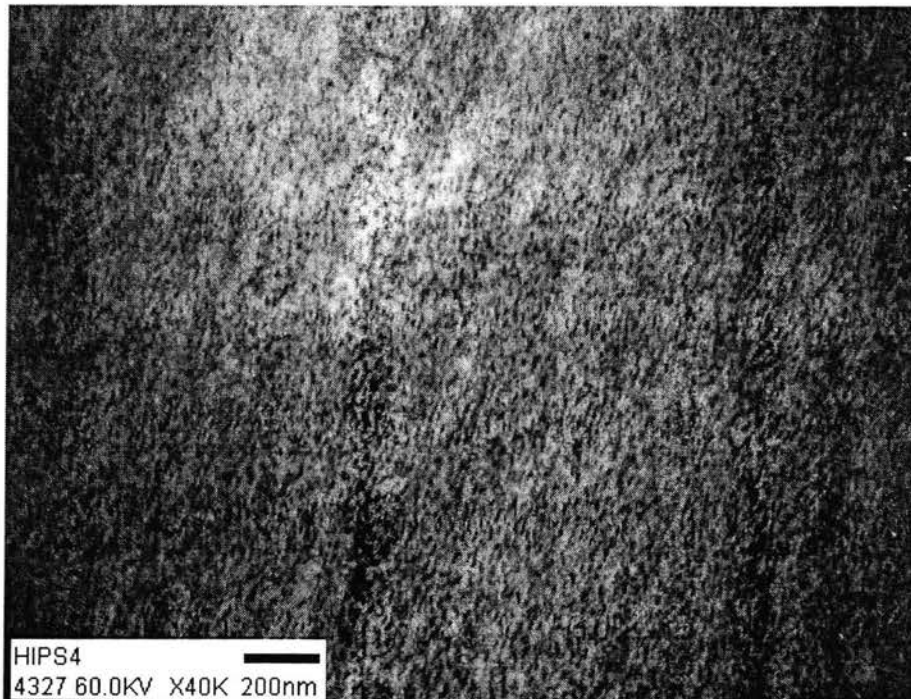


Fig.3.31.-Micrografía de la muestra HIPS4 con 40,000 aumentos.



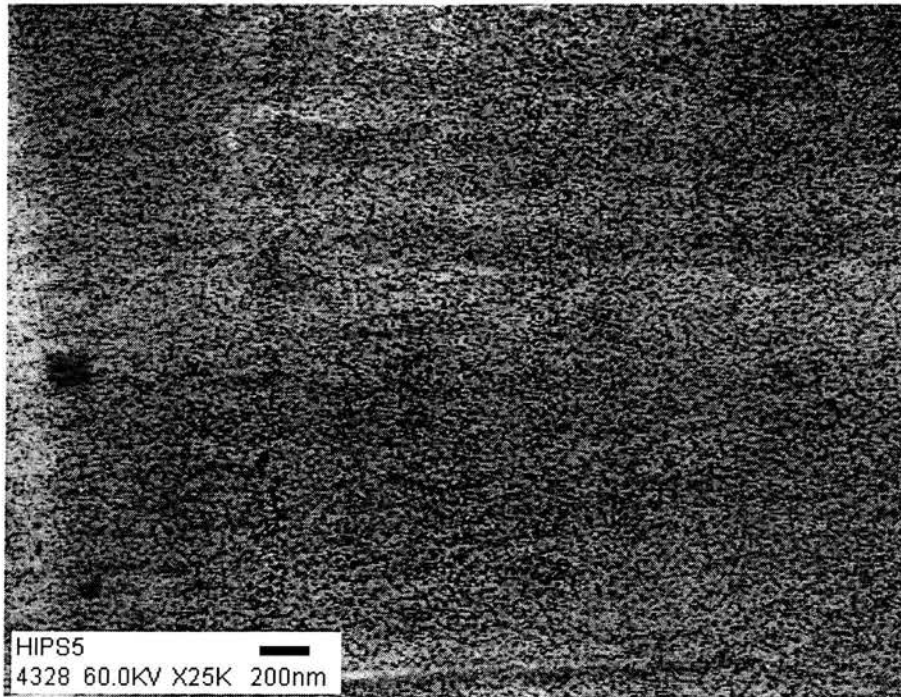


Fig.3.32.-Micrografía de la muestra HIPS5 con 25,000 aumentos.

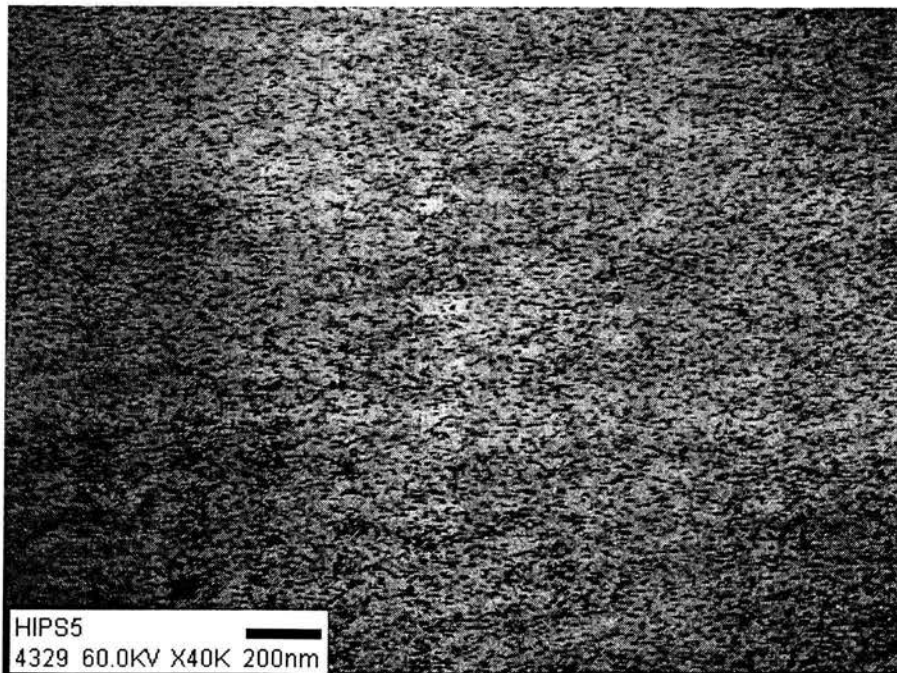


Fig.3.33.-Micrografía de la muestra HIPS5 con 40,000 aumentos.

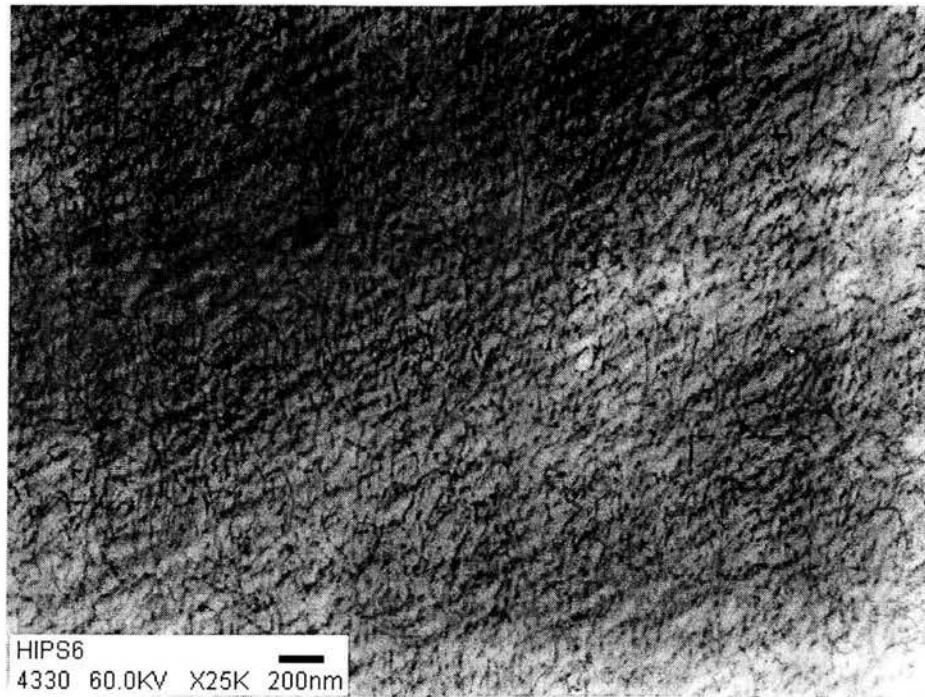


Fig.3.34.-Micrografía de la muestra HIPS6 con 25,000 aumentos.

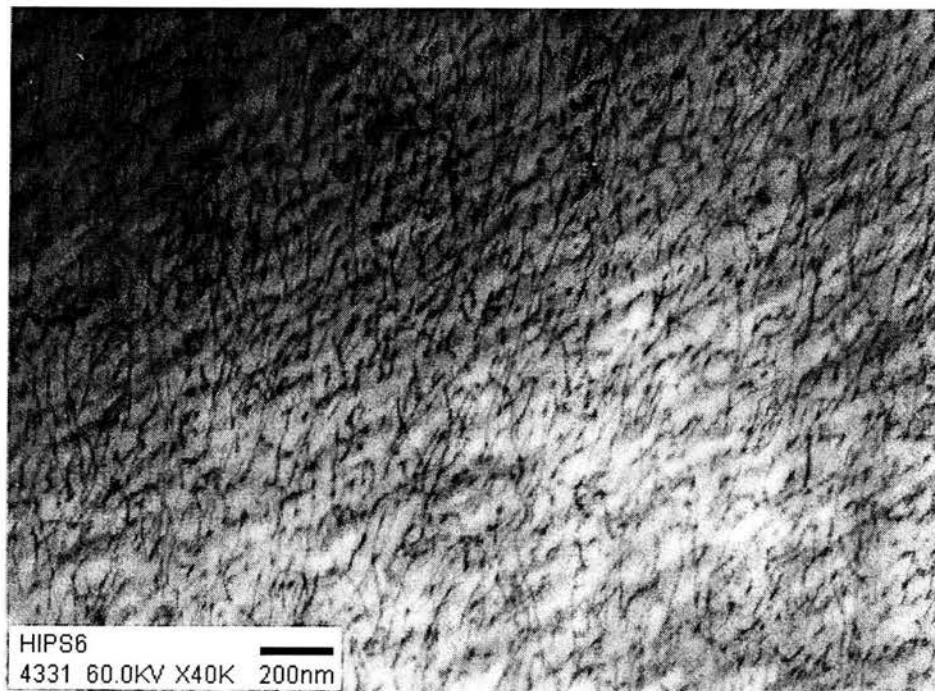


Fig.3.35.-Micrografía de la muestra HIPS6 con 40,000 aumentos.

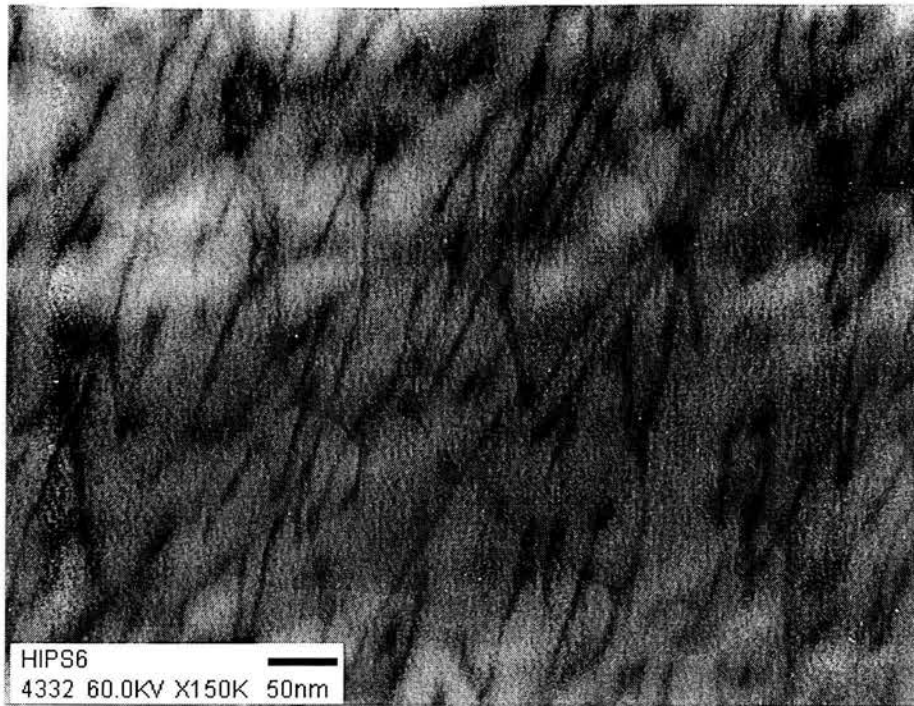


Fig.3.36.-Micrografía de la muestra HIPS6 con 150,000 aumentos.

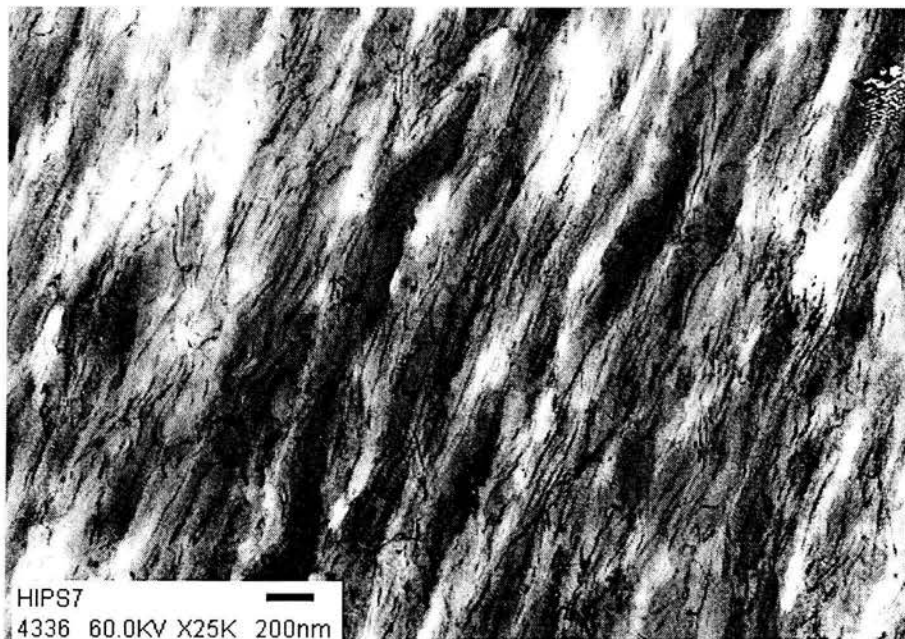


Fig.3.37.-Micrografía de la muestra HIPS7 con 25,000 aumentos.

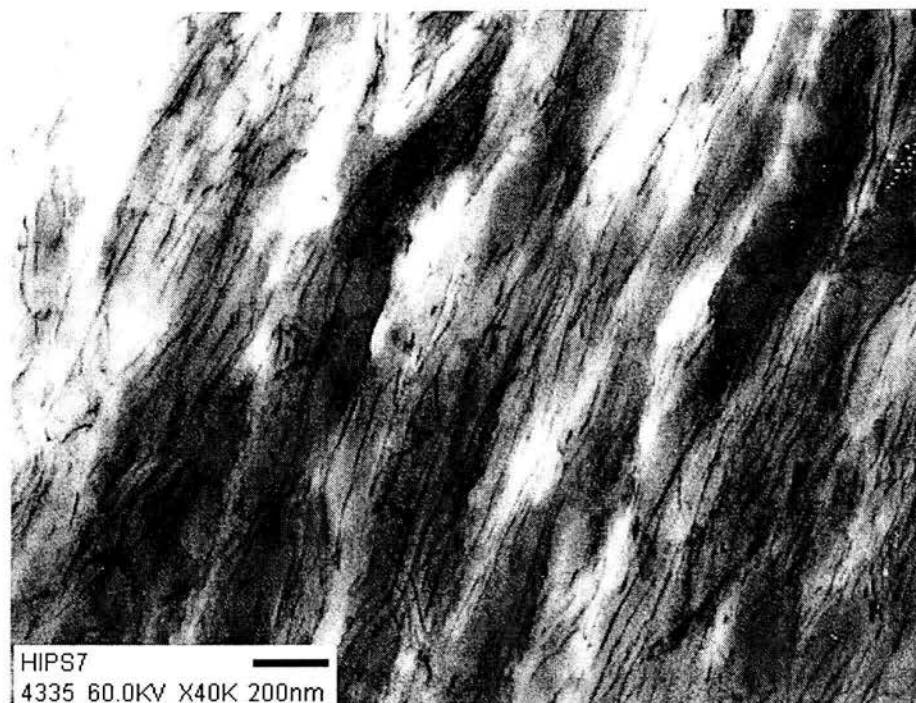


Fig.3.38.-Micrografía de la muestra HIPS7 con 40,000 aumentos.

De acuerdo a las Figuras 3.30 a 3.33 correspondientes a las muestras HIPS4 y HIPS5 la morfología de la partícula es forma esférica. Ambas muestras son las que presentan el menor contenido de enlaces vinílicos, de acuerdo con la tabla 3.2; también son las que tienen los Mn del bloque de polibutadieno más bajos. La Figura 3.37 y 3.38 correspondientes al material HIPS7 también muestra partículas en forma de filamentos a pesar de que esta muestra tiene ondulaciones que provocan sombras y ocultan un poco a los filamentos.

Como contraste a las micrografías antes mostradas, las Figuras 3.39 y 3.40 presentan la micrografía de una muestra de poliestireno de alto impacto sintetizado con polibutadieno puro, y no en forma de SBS, con un Mn de 150,000 g/mol. En estas imágenes se observa la formación de partículas en forma de célula. La partícula que se ve al centro de las imágenes tiene un diámetro de aproximadamente una micra (1000 nm). El tamaño de estas partículas se encuentra en el intervalo de diámetro reconocido como apropiado para dar tenacidad a esta clase de materiales. El análisis de éste material tiene la intención de corroborar las imágenes obtenidas con éste microscopio, ya que esta muestra había sido observada en otro microscopio.

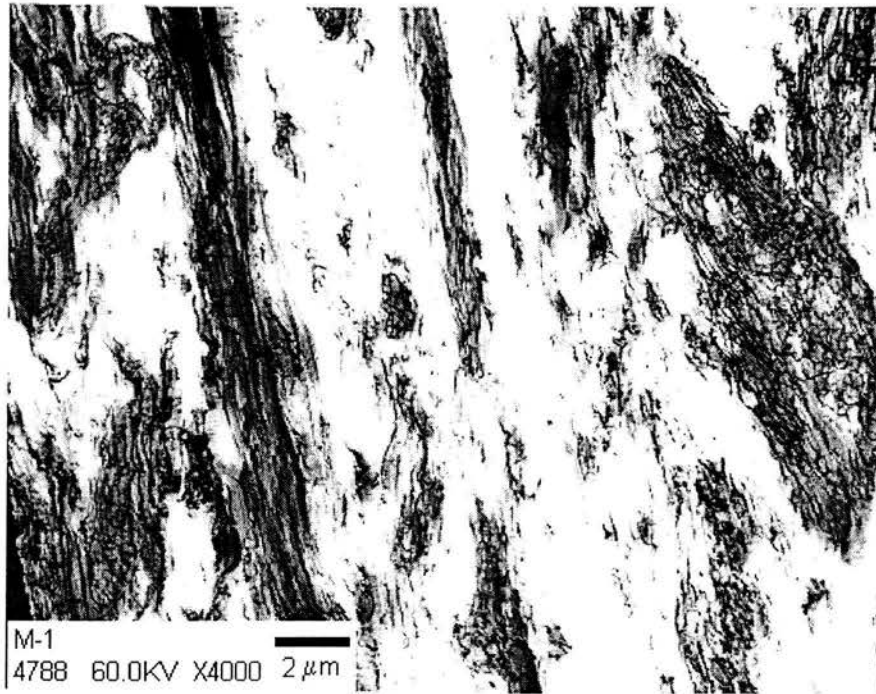


Fig.3.39.-HIPS sintetizado con polibutadieno puro disuelto en poliestireno. Obsérvese al centro la formación de una partícula de aproximadamente una micra.



Fig.3.40.- La misma muestra anterior, vista a un mayor aumento. Al centro se observa la misma partícula de aproximadamente una micra.

Todas las muestras contienen 8% de polibutadieno y 92% de poliestireno, pero la forma en la que se encuentra el polibutadieno dentro de cada material es diferente. Esa diferencia estriba en el Mn del bloque de polibutadieno, en su microestructura y la forma en que se encuentra unido al poliestireno, es decir como un SBS. Cabe recordar que durante la síntesis del poliestireno de alto impacto primero se disuelve el SBS en estireno formando una solución de SBS en estireno, a medida que avanza la reacción se va formando una nueva fase de poliestireno en estireno, hasta que el volumen de la segunda fase alcanza el tamaño suficiente para que se de la inversión de fases. Sin embargo, debido a las dos puntas de poliestireno, el SBS presenta mayor solubilidad en el estireno, además el estireno empieza a injertarse en las insaturaciones de polibutadieno, lo cual aumenta todavía más la solubilidad del SBS, de esta manera las partículas de hule son rodeadas de poliestireno impidiendo que se aglomeren formando partículas mas grandes. En el momento en que el poliestireno de alto impacto aumenta su viscosidad y se llega a la etapa de suspensión, las partículas de hule solo han logrado unirse para formar partículas de un tamaño menor a 200nm.

Las muestras de la primera serie que fueron sintetizadas con SBS, de acuerdo a las micrografías, presentan una morfología de filamentos. Por el contrario los materiales que se sintetizan polibutadieno puro (Fig. 3.39 y 3.40) presentan una morfología en forma de célula y de mayor tamaño. En resumen podemos decir que esta serie tiene la tendencia mostrada en la Figura 3.41, en la que se aprecia que la longitud de los filamentos aumenta conforme disminuye el tamaño del bloque de poliestireno, es decir que conforme el SBS se parece al polibutadieno puro el tamaño de las partículas tiende a aumentar.

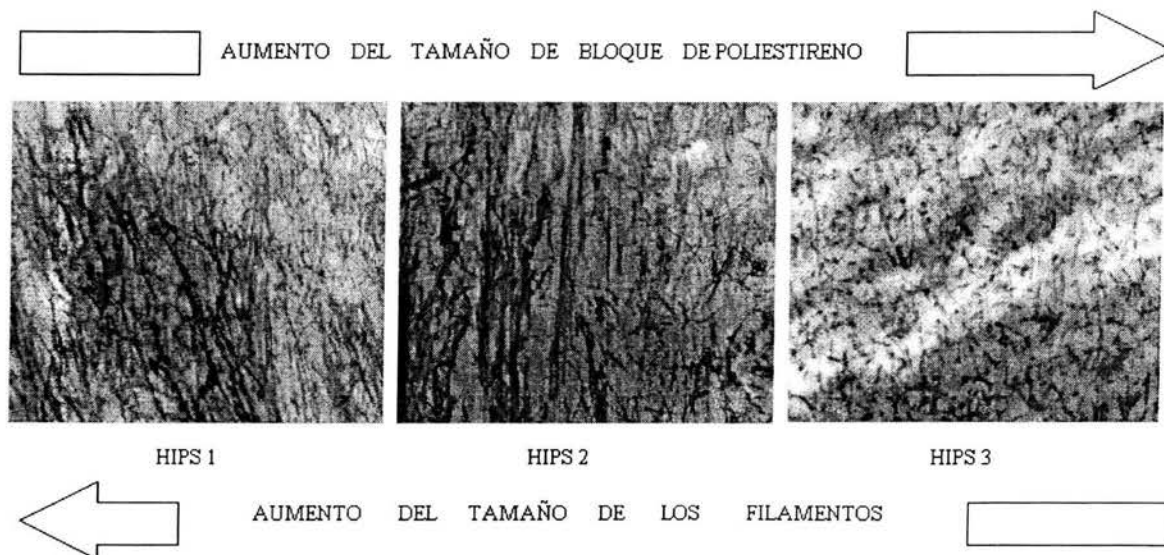


Fig.3.41.-Tendencia en el tamaño de las partículas de hule en las muestras de poliestireno de alto impacto correspondientes a la primera serie.

La segunda serie presenta las muestras con los Mn del polibutadieno con menor tamaño. Las dos muestras con el Mn más pequeño son las que presentan una microestructura de partícula circular, aunque muy pequeñas. Estas son la muestra HIPS4 y la HIPS5, con 31000 y 41000 g/mol en el bloque de polibutadieno respectivamente. El resto de las muestras, con un Mn que va desde 62171 hasta 77700 g/mol, presentan una microestructura en forma de filamentos, similares a los de la primera serie. La muestra HIPS4 es la que tiene el menor tamaño del bloque de polibutadieno y la

muestra HIPS7 la que tiene el bloque mayor, es decir que conforme aumenta el tamaño del bloque de polibutadieno aumenta el tamaño de los filamentos. Esto se resume en la Figura 3.42.

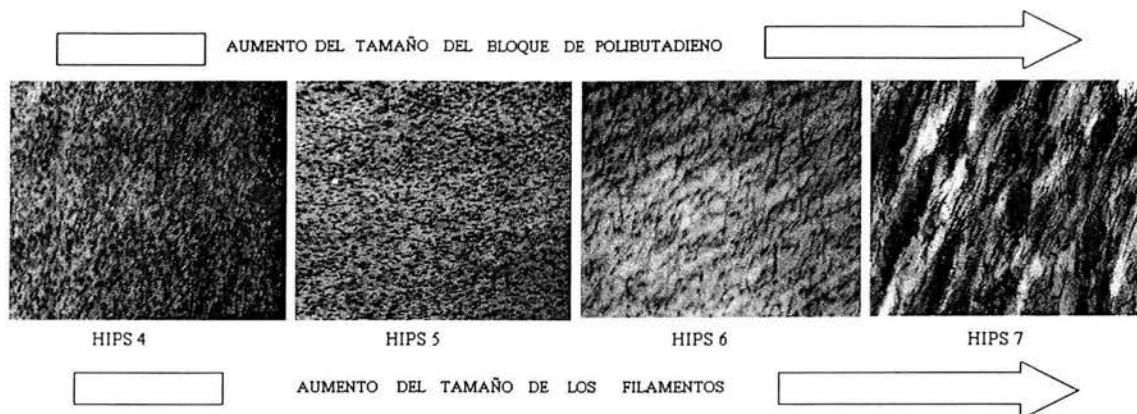


Fig. 3.42.-Tendencia en el tamaño de las partículas de hule en las muestras de poliestireno de alto impacto correspondientes a la segunda serie.

Es interesante ver, en la tabla 3.5, que los dos materiales, HIPS4 y HIPS5, que presentan una morfología de partícula esférica son los que presentan la razón menor entre Mn del bloque de polibutadieno a Mn de uno de los dos bloques de poliestireno. El resto de los materiales, que tienen una razón mayor, presentan una morfología de filamento.

Tabla 3.5.-Razón del Mn del bloque de polibutadieno al Mn de uno de los bloques de poliestireno en los SBS.

Series	Clave de cada SBS	Clave de cada muestra poliestireno de alto impacto.	MnPBD/MnPS
Serie 1	1SP07A	HIPS1	18.5
	2SP02	HIPS2	12.8
	3SP01	HIPS3	7.8
Serie 2	4SP01A	HIPS4	1.1
	5SP01	HIPS5	2.3
	6SP01	HIPS6	4.3
	7SP01	HIPS7	7.1

En suma puede decirse que los materiales con que se trabajó, los cuales tuvieron valores de alrededor de 100,000g/mol para el Mn de los SBS, ponen de manifiesto que a -10°C la capacidad de deformación aumenta conforme aumenta el tamaño de bloque de polibutadieno y la recuperación crece conforme disminuye el tamaño del mismo bloque; a temperaturas de 0°C y 40°C se alcanza mayor deformación conforme disminuye el tamaño del bloque de polibutadieno y la recuperación aumenta conforme crece el bloque del elastómero.

## **CONCLUSIONES**



## **CONCLUSIONES**

Las conclusiones a las que se llegó como producto de este trabajo son las siguientes:

1. Bajo las condiciones en que se trabajó se encontró que a  $-10^{\circ}\text{C}$  la capacidad de deformación del poliestireno de alto impacto sintetizado con SBS como modificador de impacto se incrementó conforme aumentó el tamaño del bloque de polibutadieno, en tanto que a temperaturas de 0 y  $40^{\circ}\text{C}$  la deformación aumentó con la disminución del tamaño del mismo bloque.
2. La capacidad de recuperación a  $-10^{\circ}\text{C}$  aumenta conforme disminuye el tamaño del Mn del bloque de polibutadieno y a temperaturas de 0 y  $40^{\circ}\text{C}$  aumenta conforme crece el bloque de polibutadieno.
3. En la primera serie de materiales el valor del módulo aumenta ligeramente conforme aumenta el tamaño del bloque de poliestireno
4. En todas las corridas se obtuvieron partículas con un diámetro menor a  $0.2\mu\text{m}$  (200nm). Debido a esto, todos los materiales resultaron ser translúcidos, a diferencia de los HIPS tradicionales que tienen una apariencia opaca.
5. De acuerdo a las micrografías se observó un ligero aumento en el tamaño de las partículas conforme disminuye el tamaño del bloque de poliestireno, y lo mismo ocurre cuando aumenta el tamaño de bloque de polibutadieno.
6. Las muestras cuya relación de Mn PB/ Mn PS fue de 1 y 2.3 tuvieron una morfología en forma de partículas esféricas, en tanto las que tuvieron una relación entre 7.78 a 18.46 tuvieron una morfología en forma de filamentos.
7. En cuanto a la síntesis de los SBS usado como modificar de impacto, se encontró que el proceso de síntesis por adición secuencial de monómeros es más eficiente que el proceso por acoplamiento con dicloro dimetil silano, ya que en este último solamente se alcanzaron acoplamientos de entre un 38 a 60%.

## **RECOMENDACIONES**

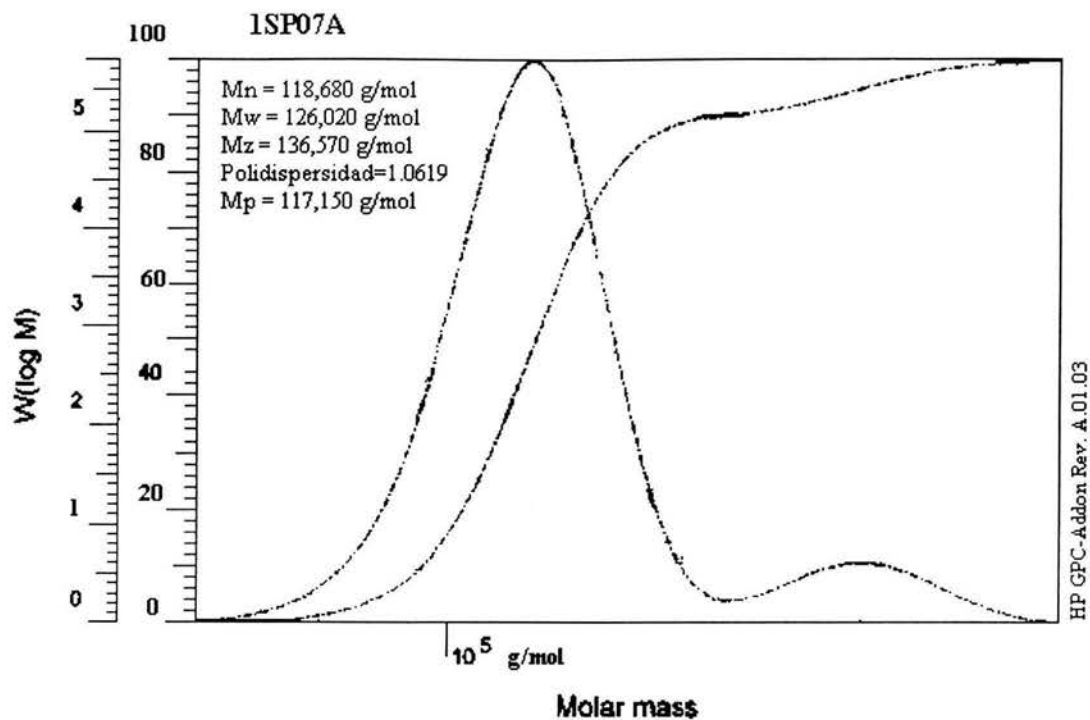
Con base en los resultados obtenidos se hacen las siguientes recomendaciones.

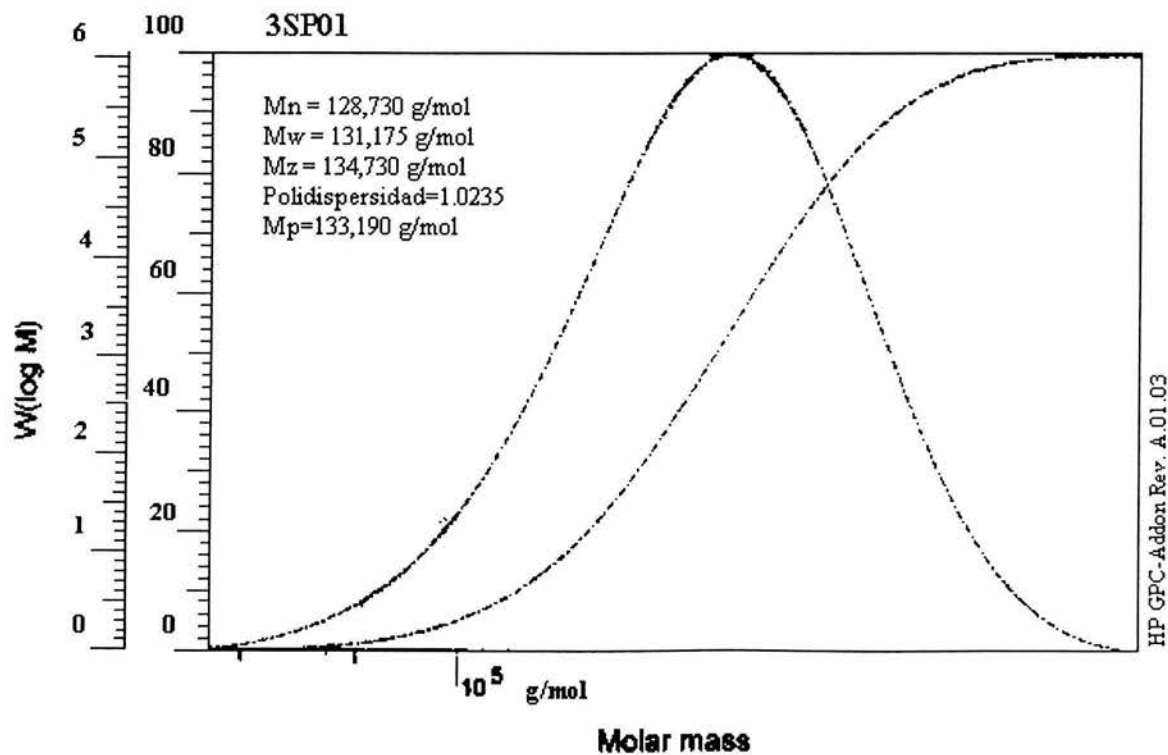
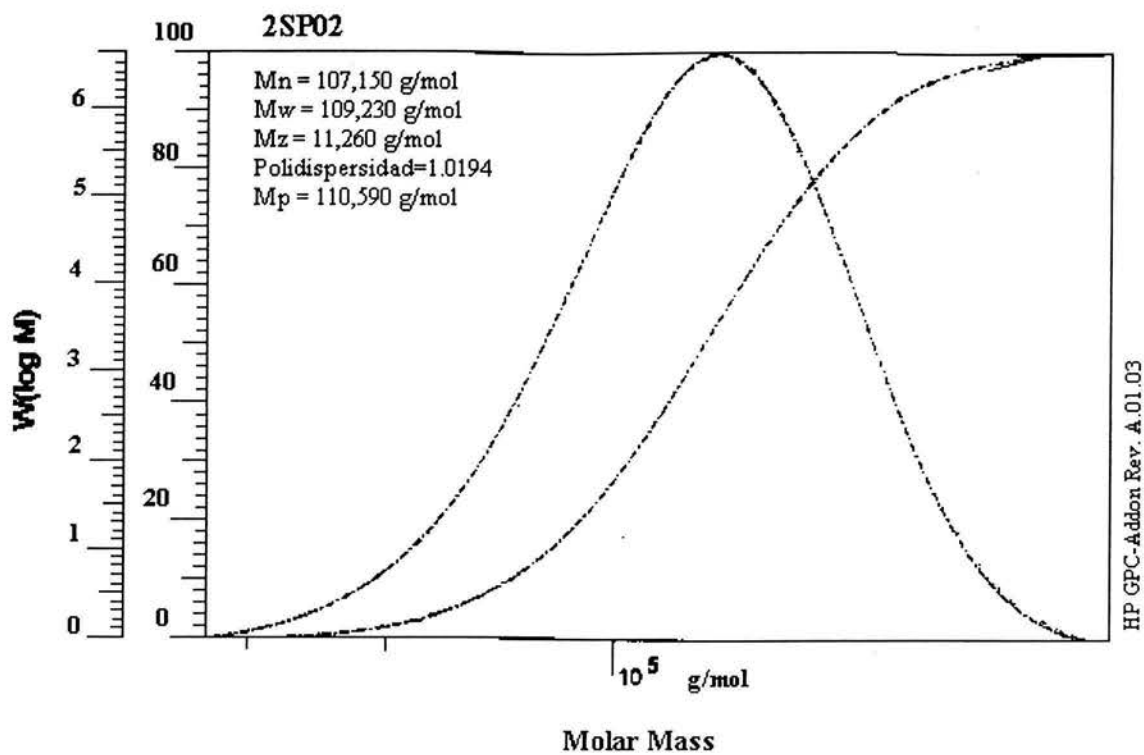
1. Puesto que la exploración se hizo con SBS con un Mn de alrededor de 100,000g/mol, se recomienda realizar corridas con SBS de un mayor valor.
2. Realizar corridas con Mn del bloque de polibutadieno mayor a 100,000g/mol.

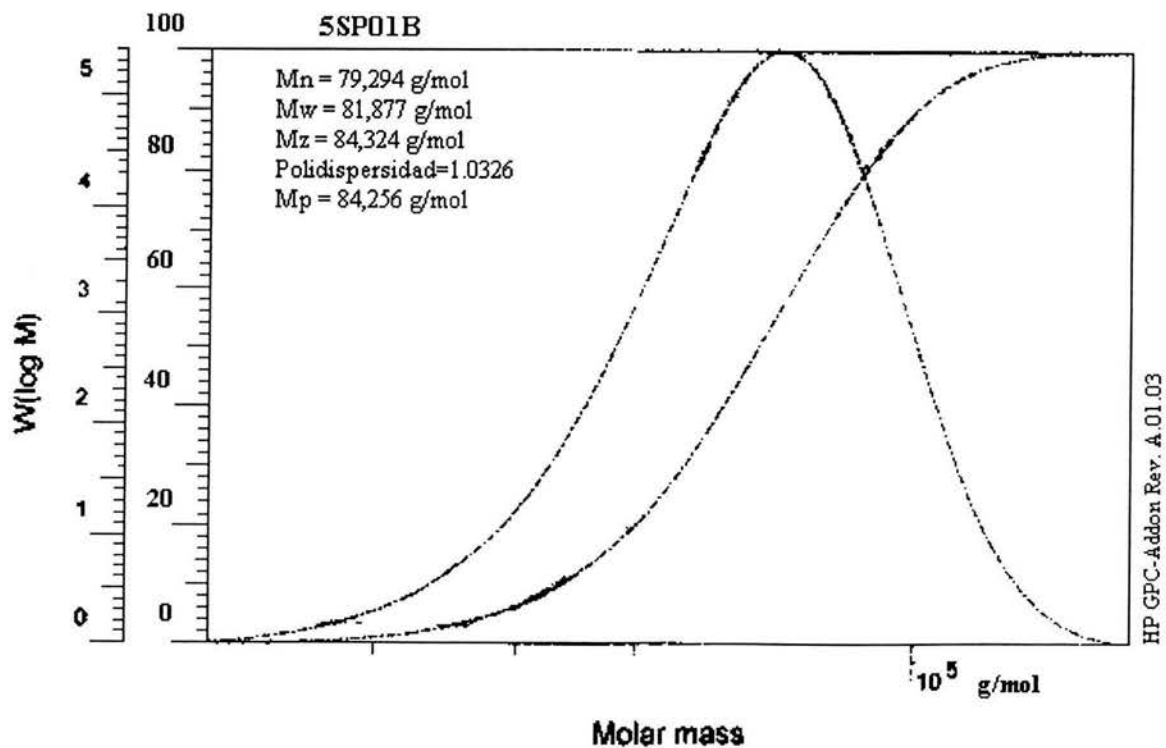
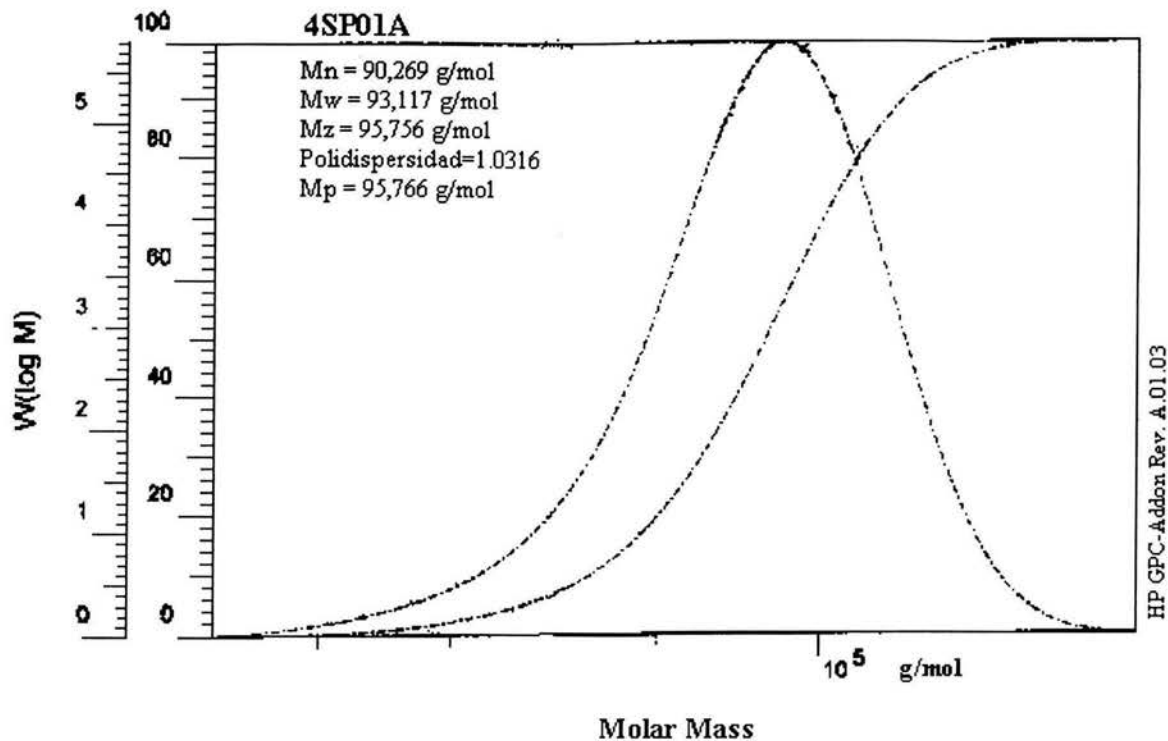
## **APÉNDICES**

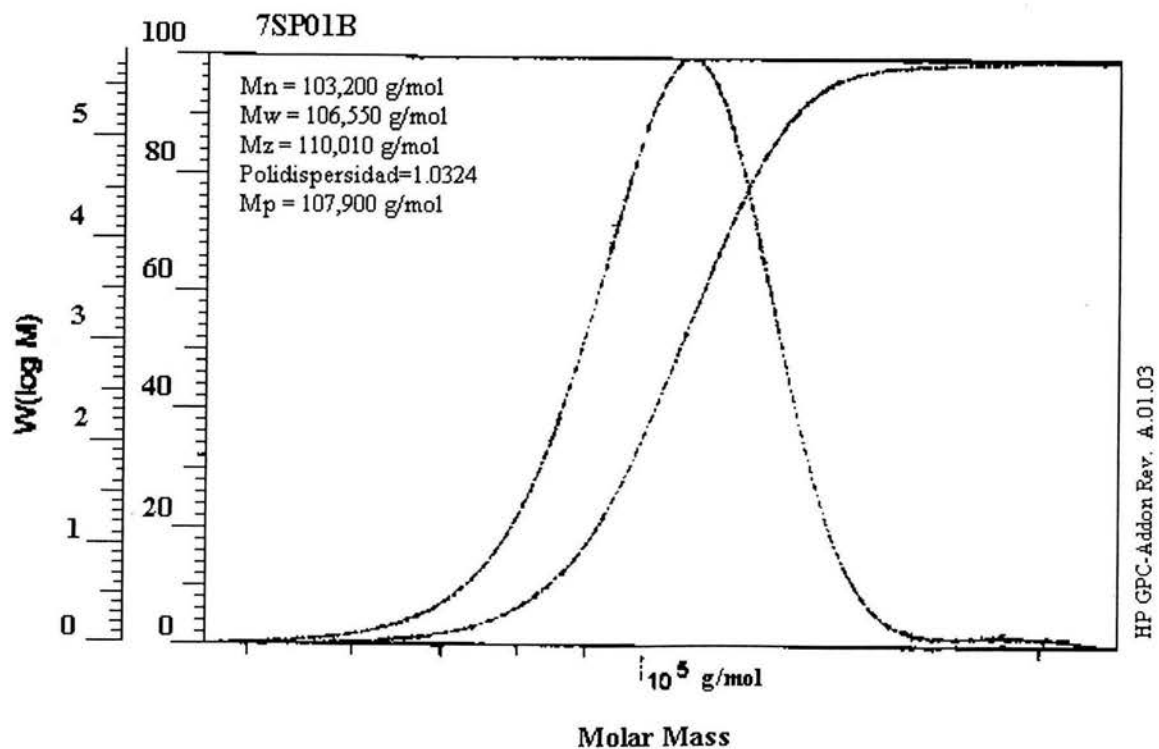
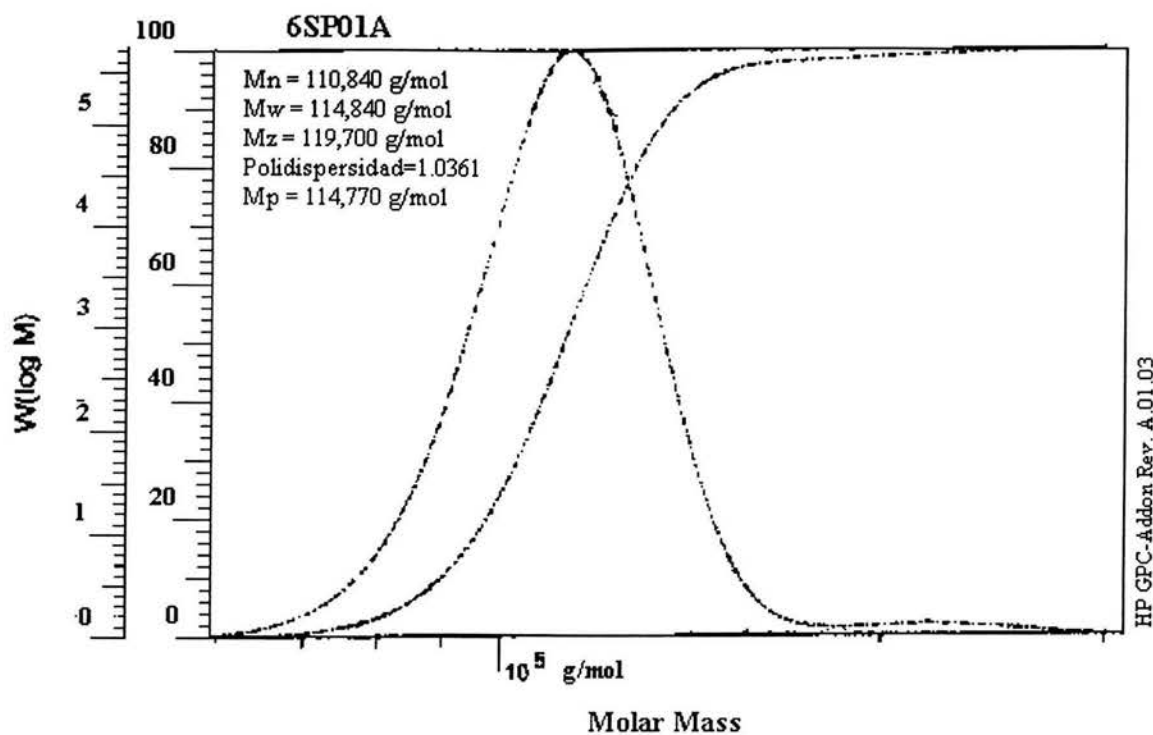
## APÉNDICE A

El apéndice A contiene los cromatogramas de los copolímeros de estireno butadieno estireno.



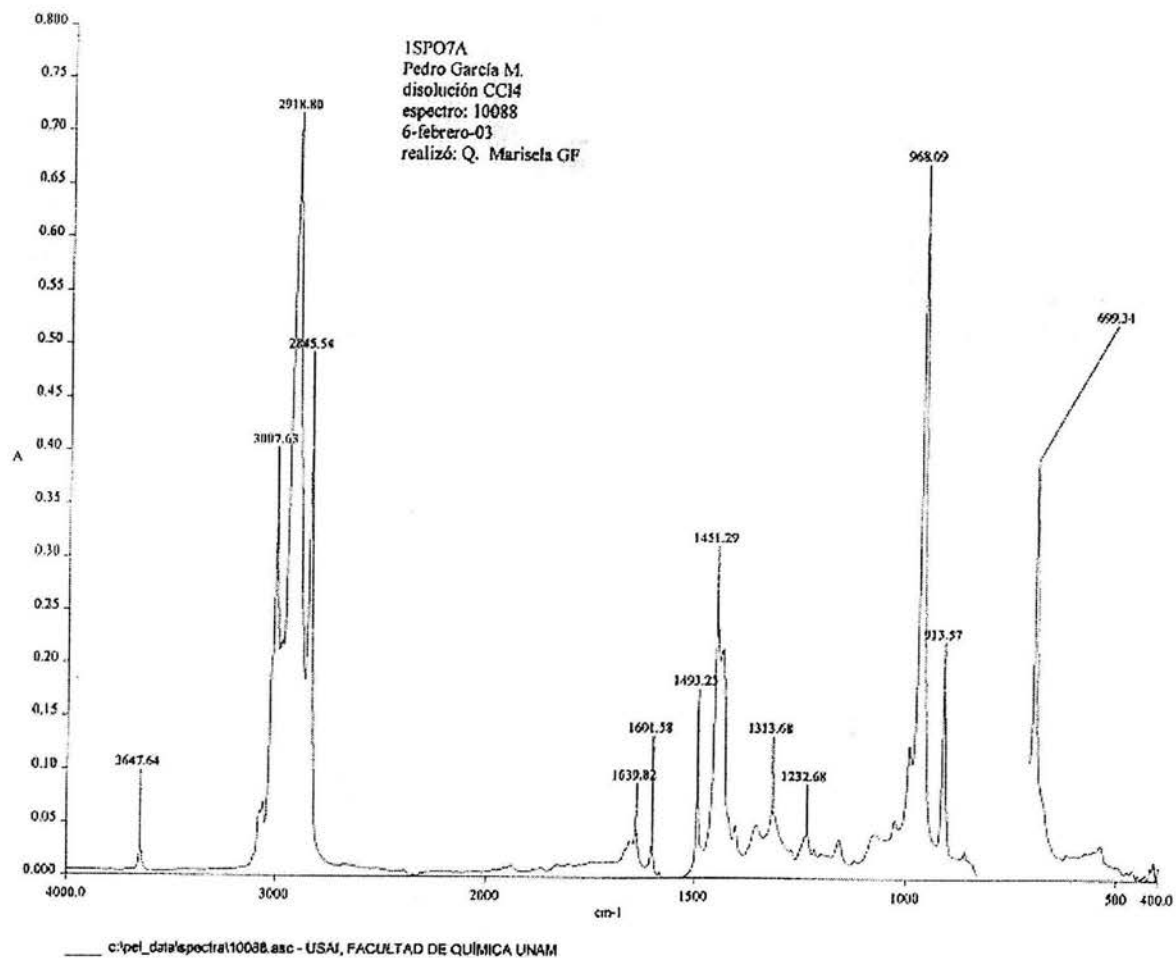


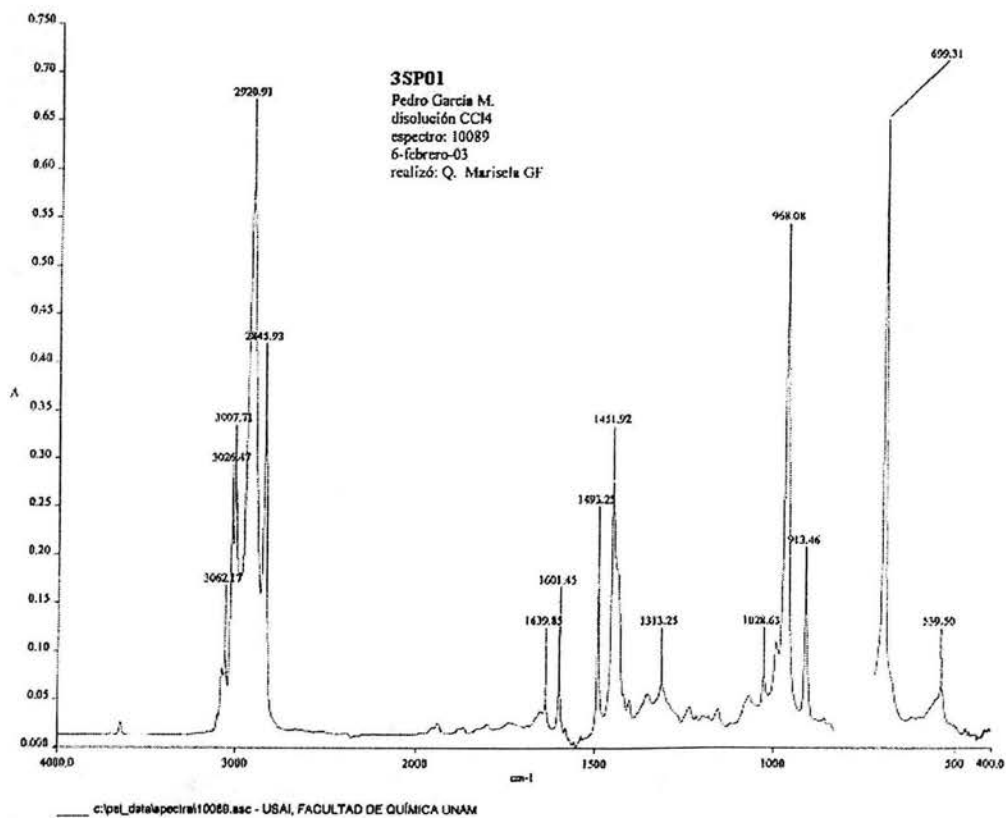
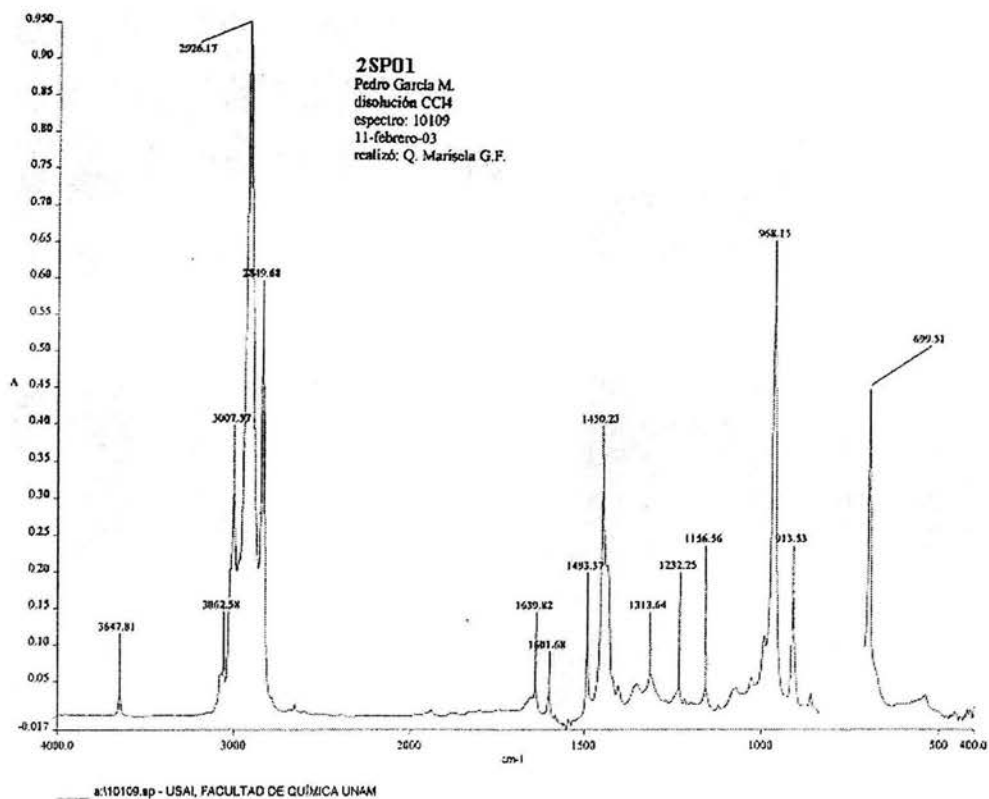




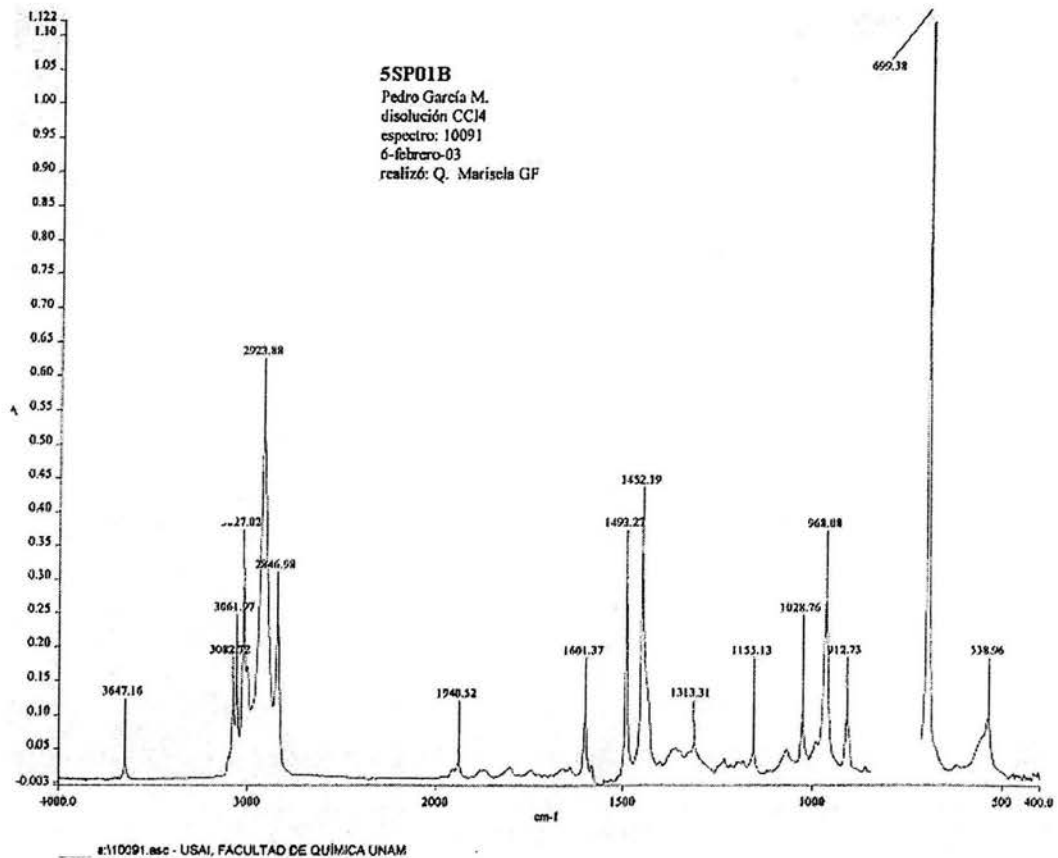
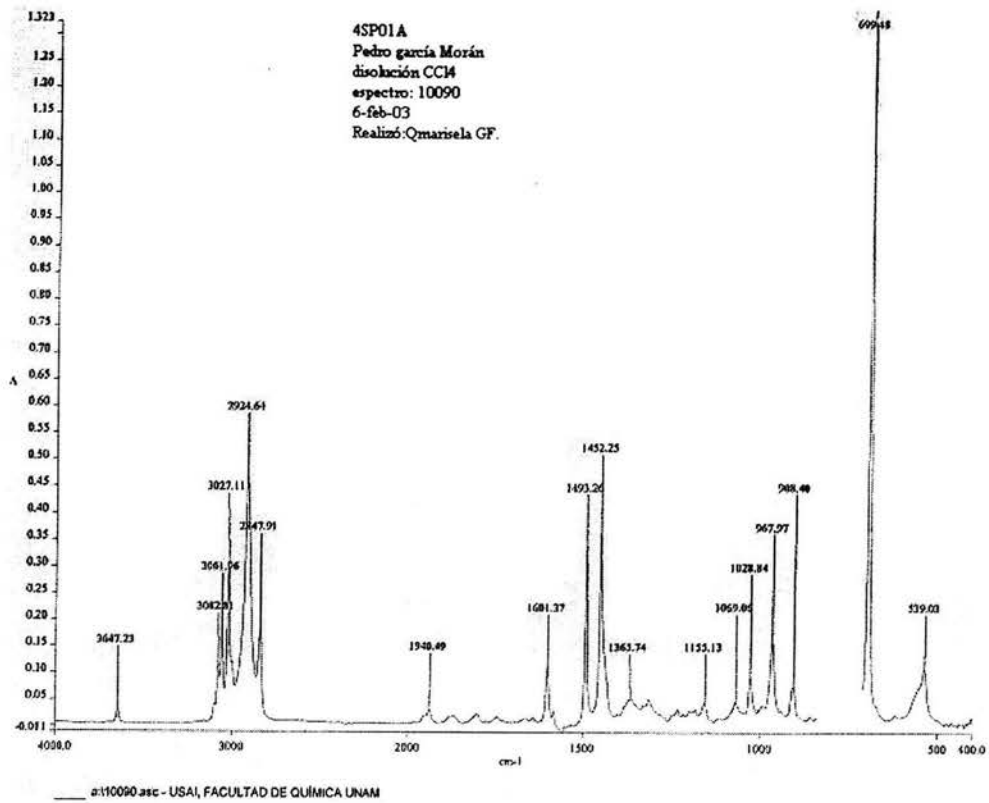
## APÉNDICE B

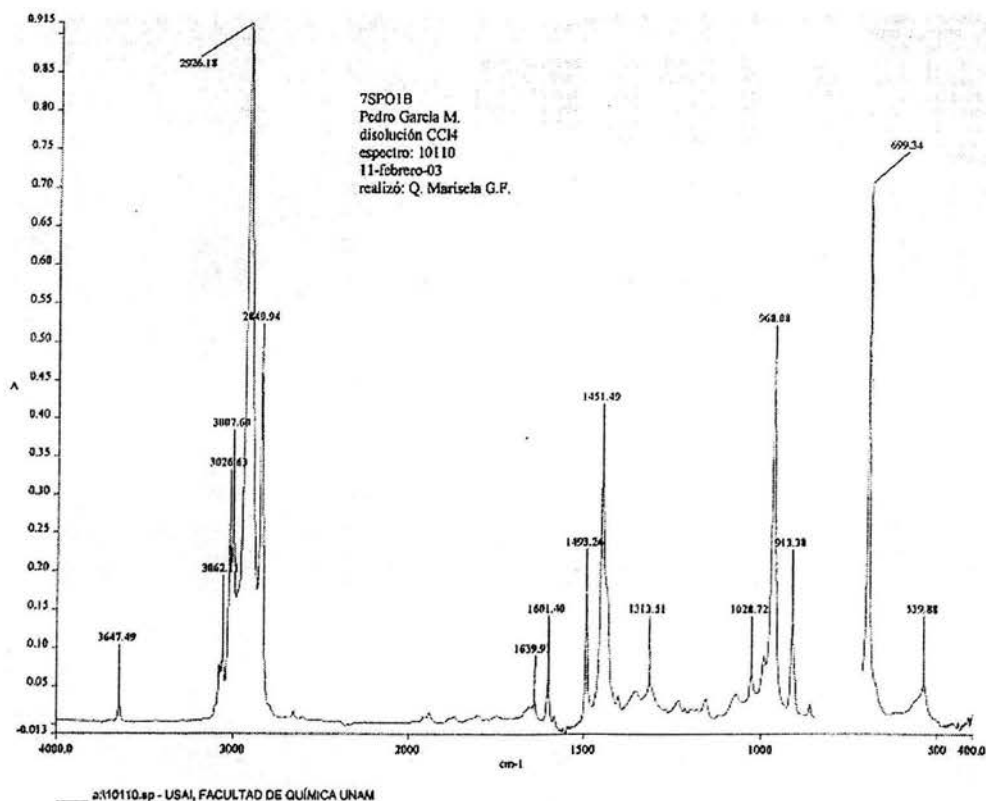
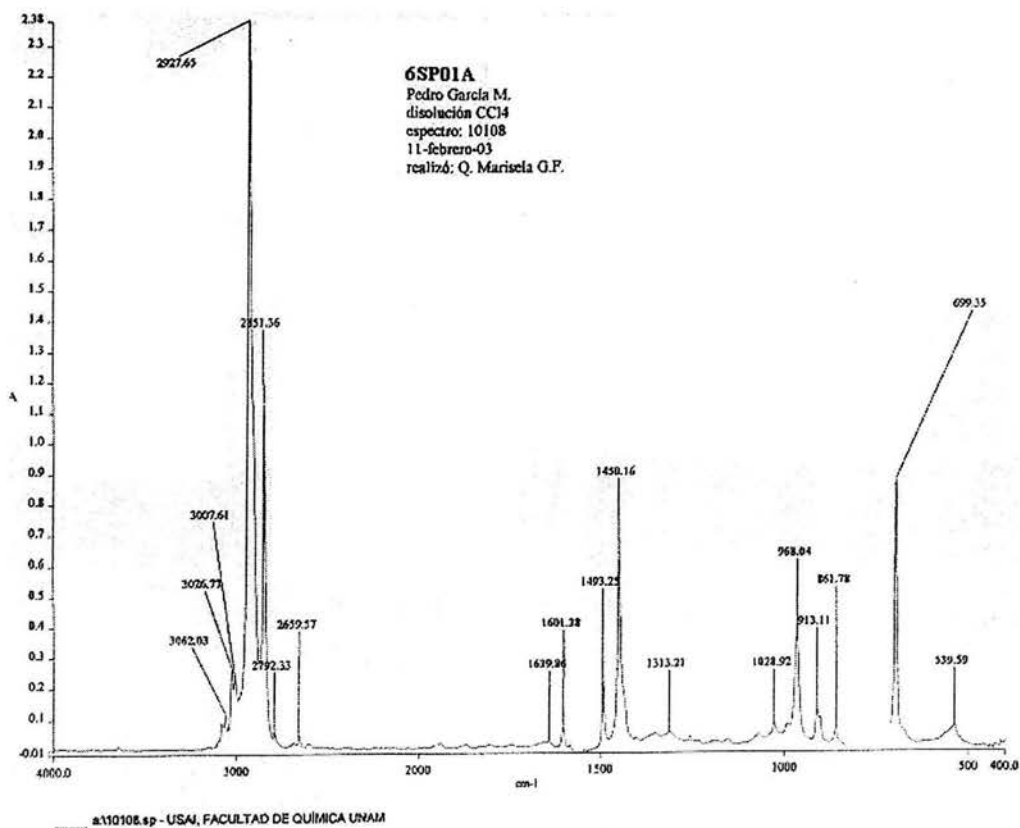
El apéndice B contiene los diagramas de Infrarrojo de los SBS.











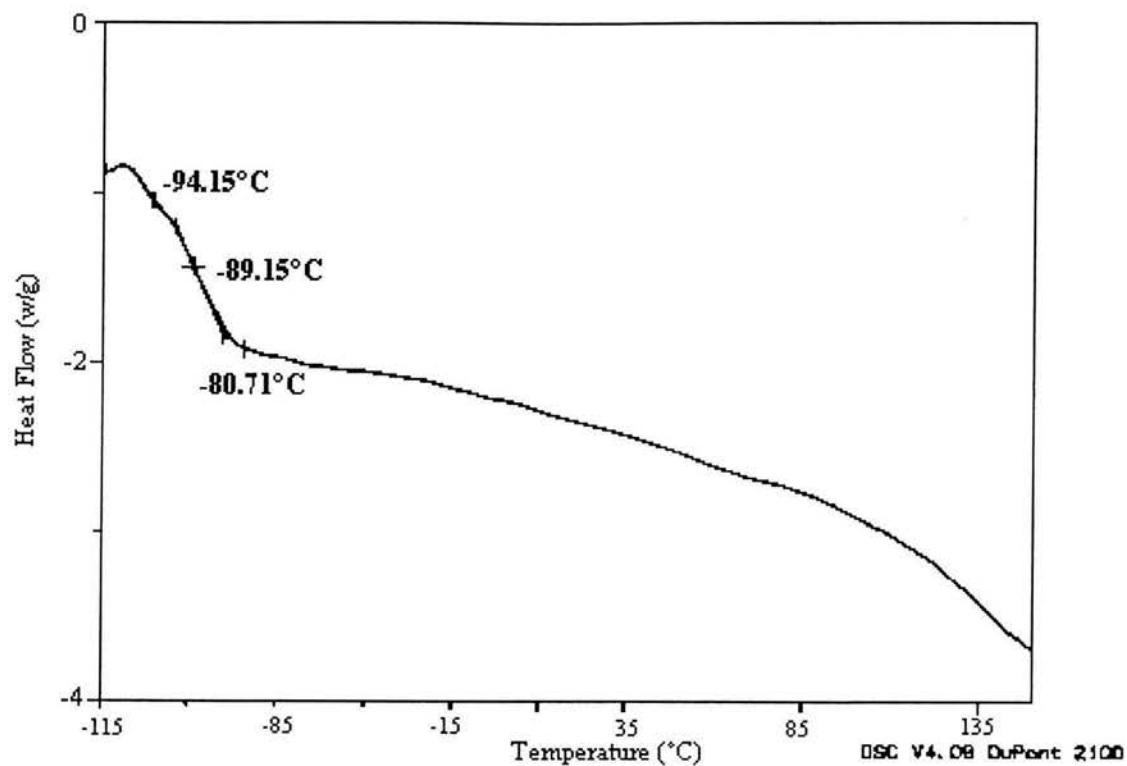
## APÉNDICE C

El apéndice C contiene los termogramas de calorimetría diferencial de barrido, DSC, para los SBS.

**Sample:** 1 SP07A  
**Size:** 12.8000 mg  
**Method:** POLIBUTADIENO

DSC

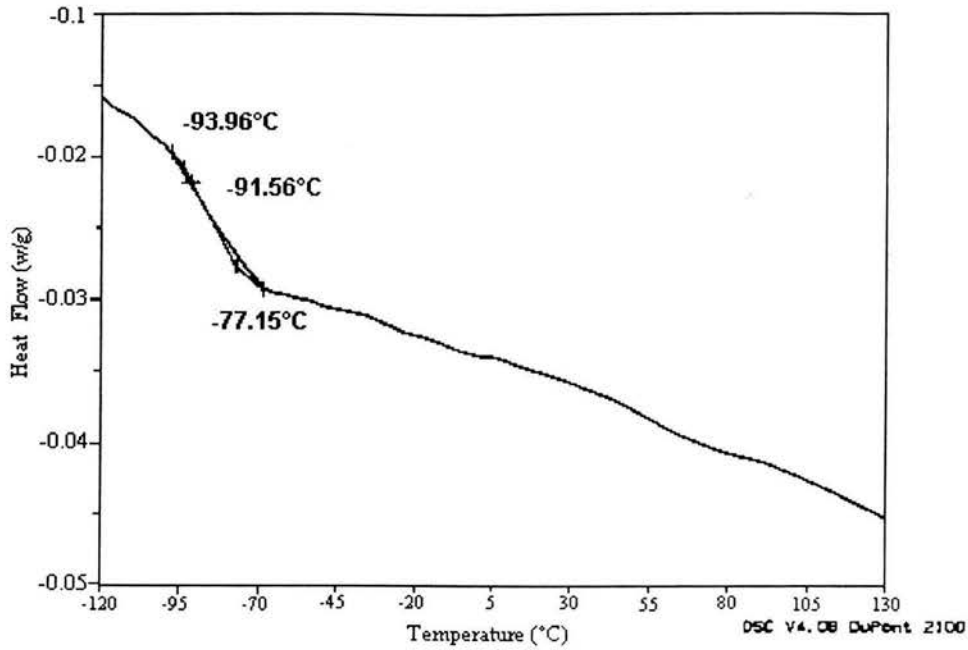
File: PEDRO.104  
Operator: JJBET  
Run Date: 20-Dec-02 12:58



Sample: 2SP01  
 Size: 13.6000 mg  
 Method: POLIBUTADIENO

DSC

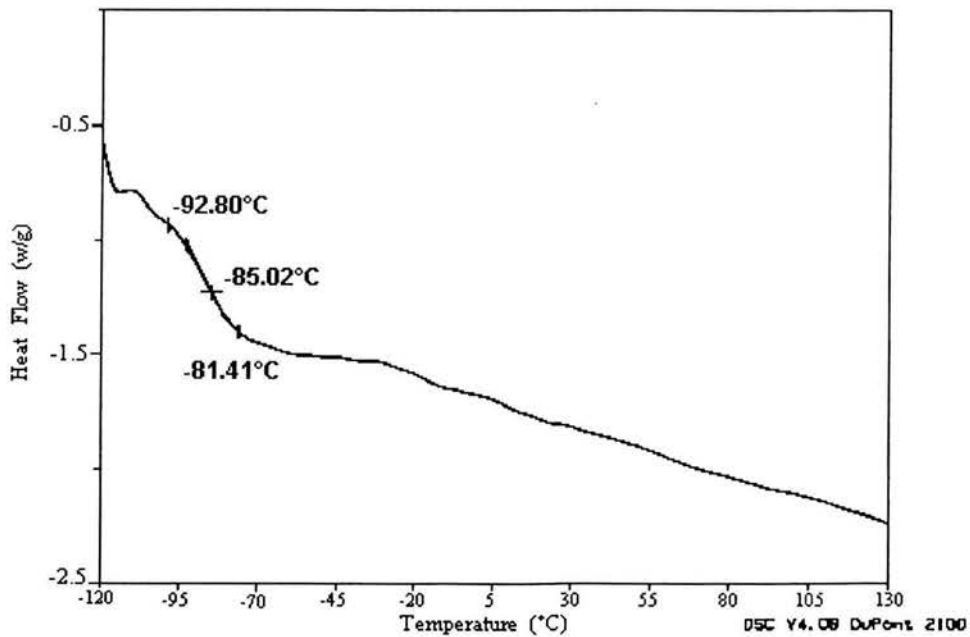
File: PEDRO.107  
 Operator: JJBT  
 Run Date: 4-Mar-09 08:02



Sample: 3SP01  
 Size: 18.2000 mg  
 Method: POLIBUTADIENO

DSC

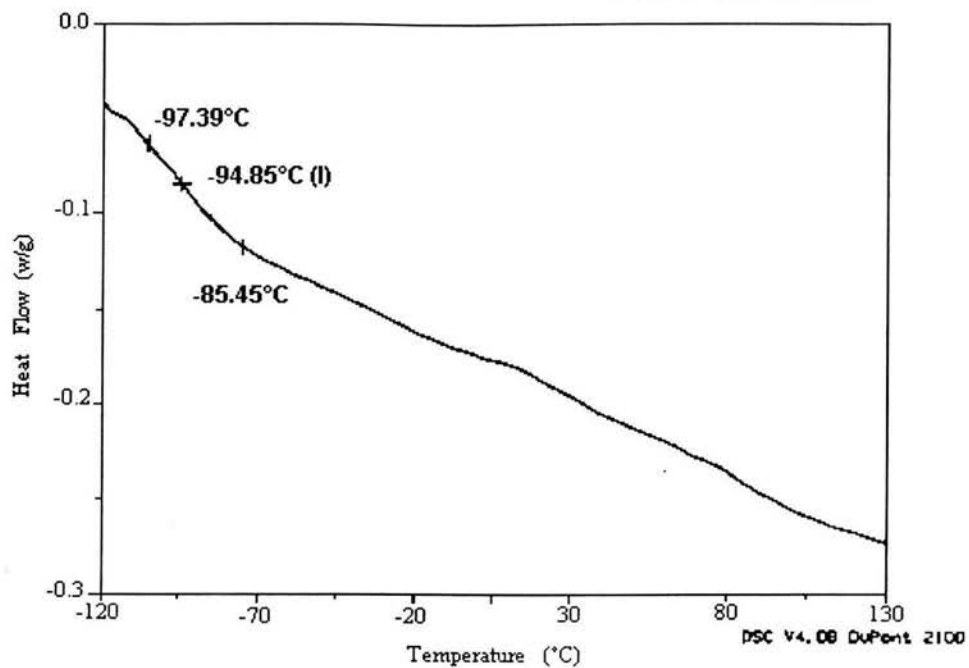
File: PEDRO.105  
 Operator: JJBT  
 Run Date: 20-Dec-02 14:09



Sample: 5SP01B  
 Size: 14.0000 mg  
 method: POLIBUTADIENO

DSC

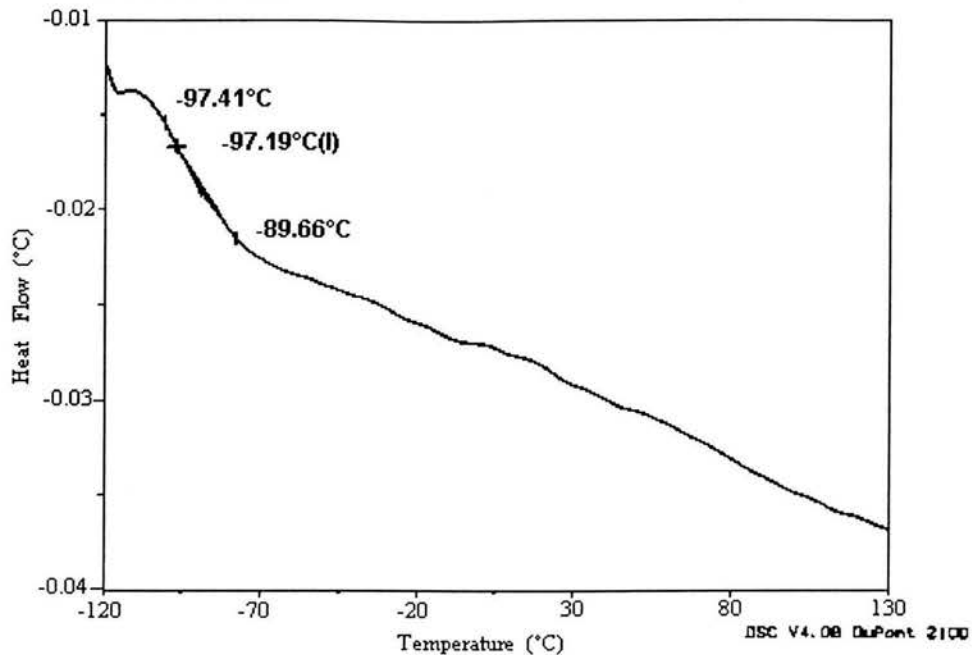
File: PEDRO.103  
 Operator: JJBT  
 Run Date: 4-Mar-03 02:58



Sample: 6SP01A  
 Size: 14.0000 mg  
 method: POLIBUTADIENO

DSC

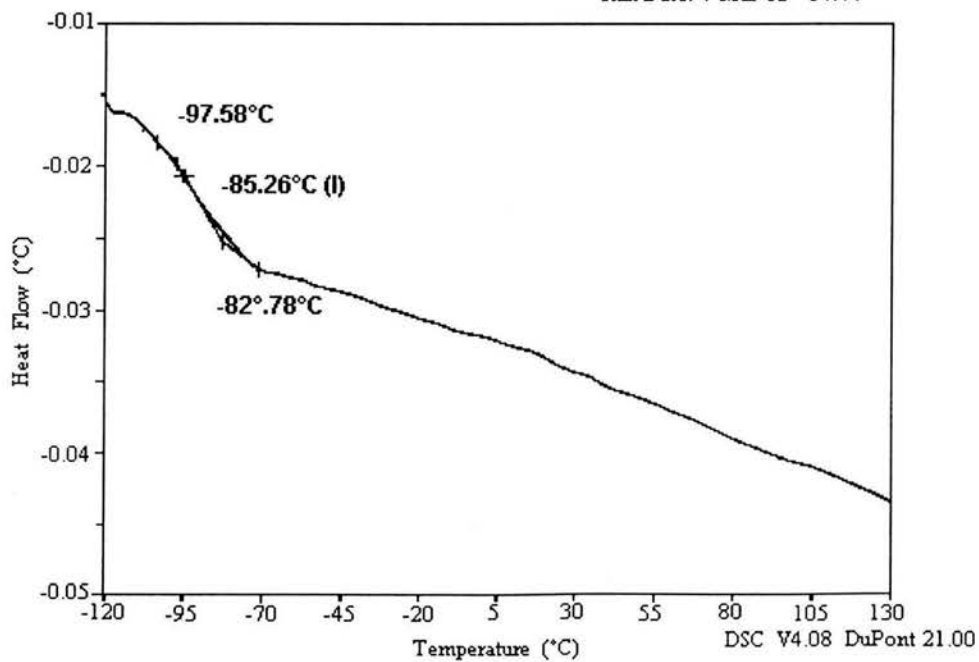
File: PEDRO.104  
 Operator: JJBT  
 Run Date: 4-Mar-03 03:52



Sample: 7SP01B  
 Size: 12.5000 mg  
 Method: POLIBUTADIENO

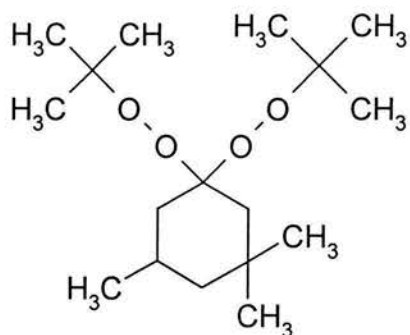
DSC

file: PEDRO.105  
 Operation: JJBT  
 Run Date: 4-Mar-03 04:44



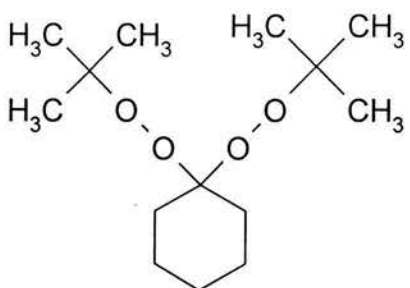
## APÉNDICE D

Este apéndice presenta la estructura de los peróxidos utilizados para llevar a cabo la polimerización por masa suspensión.



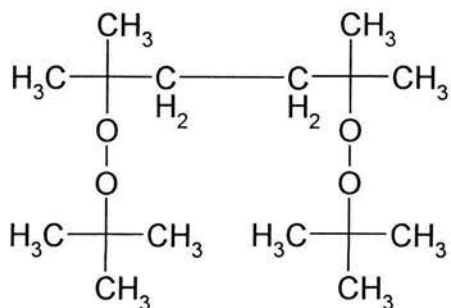
Trigonox 29

1,1-di-(terbutil peroxi)-3,3,5-trimetilciclohexano



Trigonox 22-E50

1,1-di-(terbutil peroxi)ciclohexano.



Trigonox 101

2,5-dimetil-2,5-di-(terbutil peroxi)hexano

## **BIBLIOGRAFÍA**



## BIBLIOGRAFÍA

1. Bucnall, C.B. 1989. Rubber modified plastics. *Comprehensive Polymer Science* Vol. 7. Pergamon Press; U.K; 27-49.
2. Amos, J. L. 1974. The development of impact polystyrene-A review. *Polymer Engineering and Science*, **14** (1), 1-11.
3. Echte, A. 1989. Rubber toughened styrene polymers. *Advances in Chemical Series*, **222**, 15-63.
4. Wagner, E.R. and Robeson, L. M. 1970. Impact polystyrene: factors controlling the rubber efficiency. *Rubber Chemistry and Technology*. **43** (5).
5. Michler G.H. y Buchnal C.B. 2001. New toughening mechanisms in rubber modified polymers. *Plastic Rubber and technology*, **30** (3), 110-115.
6. Kuboki, T. 2000. Observation of "black" and "white" crazes in high impact polystyrene under electron microscopy. *Macromolecules*, **33**, 5740-5742.
7. Angier, D.J. y Pettes, E.M. 1965. Role of elastomers in impact – resistant polystyrene. *Rubber Chemistry and technology*, **38** (5).
8. Keskula, H. 1989. Optimum rubber particles size in high impact polystyrene. *Advances in Chem. Series*, **222**, 289-299.
9. Dagli, G; Argon, A.S. y Cohen, E.R. 1995. Particle size effect in craze plasticity of high impact polystyrene. *Polymer*, **36** (11), 2173-2180.
10. . Piorkovska, E; Argon, A.S. y Cohen, E.R. 1990. Size effect of compliant rubbery particles on craze plasticity in polystyrene. *Macromolecules*, **23** (16), 3838-3848.
11. Okamoto, Y. 1991. Impact improvement mechanism of HIPS with bimodal distribution of rubber particle size. *Macromolecules*, **24**, 5639-5644.
12. Hsieh, H.L., Quirk, R.P. *Anionic Polymerization*, Marcel Dekker Inc. New York, 1996.
13. Choi, J. H. 2001. Effect of the degree of graft on the tensile and dynamic behavior of high impact polystyrene. *Polymer*, **41**, 5229-5235.
14. Fred M. Peng. 1990. Polibutadiene grafting and crosslinking in high impact polystyrene bulk thermal process. *Journal of Applied Polymer Science*, **40**, 1289-1302.
15. Salame, J. E. *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 9, CRC Press, USA, 1996. 6799-6815.
16. Sánchez, L.S. *Aditivos para Material Plástico*. Grupo Noriega Editores, México 1992.
17. Campbell, D. y White, J.R. *Polymer Characterization*, Chapman and Hall, New York, 1989.
18. Aerman S. K. *Introduction to Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons. New York 1977. 339-341.
19. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol. 12. John Wiley & Sons. New York 1988. 470-486.
20. Norma ASTM D2990. *Annual Book of ASTM Standards* 2000.
21. Singer, L. S. *Strength of materials*. Nueva York, 1969. 128-137.
22. *Operator's Manual*, 983 Dynamyc Mechanical Analyzer. Du Pont Instruments; Noviembre, 1986.
23. Krozewitz, J. *Polymer Characterization and Analysis*. Editorial John Wiley and Sons. 1990. 338-370.

24. Wildes, G, et al. 1999. Fracture characterization of PC/ABS blends: effect of reactive compatibilization, ABS type and rubber concentration. *Polymer* **40**, 7089-7107.
25. Kato, K. 1966. Osmium tetroxide fixation of rubber pastics. *Polymer Letters*. **4**, 35-38.
26. Kato, K. 1967. The osmium tetroxide procedure for light and electron microscopy os ABS plastics. *Polymer Engineering Science*. **7** (38).
27. Riew, C. K; Smith, R. W. 1971. Modified osmium tetroxide stain for the microscopy of rubber toughened resins. *Journal of Polymer Science*. **9**, 2739-2744.