

00587



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

**"ESTUDIO DE ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE HIPS,
PRODUCIDOS VÍA MASA SUSPENSIÓN, EN FUNCIÓN DE LAS
CARACTERÍSTICAS DE LOS ELASTÓMEROS REFORZANTES"**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T A:
MARVÍN RAÚL RIVERA CASTRO**

México, D.F.

2005

m 344687



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por el financiamiento otorgado para la realización de este proyecto, financiamiento que hizo posible el fortalecimiento de la infraestructura disponible en el laboratorio de polímeros L-213 del postgrado de la Facultad de Química de la UNAM, así como, la presentación de los resultados del trabajo en un congreso internacional como la Segunda Conferencia en Ciencia y Tecnología de Materiales Compuestos celebrada en la Ciudad de Mérida en Noviembre de 2003, la producción de tres publicaciones internacionales dos de ellas aceptadas para su publicación en 2004 y una más en arbitraje.

También quiero agradecer al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de grupo DESC, CID-DESC en especial al Dr. Leonardo Ríos Guerrero quién estuviera a cargo de la dirección del centro desde su consolidación en 1994 y hasta el año 2003 por todo el apoyo que me brindaron para la realización de mi trabajo de tesis, por permitirme hacer uso de la infraestructura del CID y por el soporte brindado para la presentación de los resultados del trabajo en la Séptima Conferencia de Polímeros del Pacífico celebrada en la Ciudad de Oaxaca en Diciembre de 2001.

Agradezco también al Dr. Rafael Herrera Nájera por la oportunidad para colaborar en este proyecto de investigación y al Dr. Enrique Chávez por sus valiosas observaciones a lo largo del desarrollo de este proyecto de tesis.

Finalmente quiero agradecer de manera muy especial a mi esposa Grisel Ramírez por toda su paciencia, comprensión e invaluable ayuda para la edición final de este trabajo de tesis.

ÍNDICE

1. Introducción general	vii
CAPÍTULO UNO: Proceso de masa-suspensión y síntesis de HIPS	1
1.1 Introducción	2
1.2 Objetivos	2
1.3 Antecedentes	2
1.3.1 Proceso de polimerización en masa suspensión	2
1.3.1.1 Etapa de masa	2
Condiciones para la inversión de fases	2
1.3.1.2 Proceso de polimerización en suspensión	6
Selección del impulsor	6
Agitación en la etapa de suspensión	6
Agentes de suspensión	8
Consideraciones sobre la cinética de polimerización	9
1.4-SI Desarrollo experimental de la Serie Experimental I (SI)	9
1.4.1-SI Estrategia	9
1.4.2-SI Síntesis	10
1.5-SI Resultados y discusión sobre la caracterización de la Serie Experimental I	11
1.5.1-SI Cinética de polimerización en la etapa de masa	11
1.5.2-SI Caracterización física	14
a) Pesos moleculares promedio	14
b) % gel, % injerto, índice de hinchamiento y tamaño de partícula	15
1.5.3-SI Pruebas mecánicas en tensión y flexión	16
1.5.4-SI Pruebas de resistencia al impacto	18
1.5.5-SI Análisis mecánico dinámico (DMA)	19
1.5.6-SI Morfología	21
1.5.7-SI Selección del nivel de agitación	22
1.6-SI Conclusiones de la Serie Experimental I	25
1.4-SII Desarrollo experimental de la Serie Experimental II (SII)	26
1.4.0-SII Objetivo de la Serie Experimental II	26
1.4.1-SII Estrategia	26
1.4.2-SII Síntesis	27
1.5-SII Resultados y discusión de la Serie Experimental II	27
1.5.1-SII Cinética de polimerización en la etapa de masa	28
1.5.2-SII Caracterización física	28
1.5.4-SII Pruebas de resistencia al impacto	30

1.5.5-SII Análisis Mecánica Dinámico (DMA)	31
1.5.6-SII Morfología	32
1.6-SII Conclusiones de la Serie Experimental II	34
1.7 Conclusiones del Capítulo I	34
1.8 Bibliografía	35
CAPÍTULO DOS: Control de la morfología	36
2.1 Introducción	37
2.2 Objetivos	38
2.3 Antecedentes	38
a) Factores que afectan el tamaño de partícula	38
b) Morfología de partículas de la fase dispersa	38
c) Materiales con balance en propiedades mecánicas y propiedades ópticas	39
2.4 Desarrollo experimental	42
2.4.1 Estrategia	42
2.4.2 Síntesis	42
2.4.2.1 Modificadores	42
2.4.2.2 HIPS	43
2.4.3 Caracterización	45
2.5 Resultados de caracterización y discusión	45
2.5.1 Modificadores	45
2.5.1.1 Determinación de peso molecular	45
2.5.1.2 Determinación de microestructura de PB y de la composición de estireno en hules	45
2.5.1.3 Calorimetría diferencial de barrido, DSC	47
2.5.1.4 Análisis mecánico dinámico, DMA	48
2.5.2 HIPS	50
2.5.2.1 Cinética de polimerización	50
2.5.2.2 Pruebas mecánicas en tensión y flexión	50
2.5.2.3 Pruebas de resistencia al impacto	53
2.5.2.4 Morfología	54
2.5.2.5 Caracterización física de HIPS	57
a) Peso molecular, tamaño de partícula y fracción volumen de la fase hule	57
b) % gel, % injerto e índice de hinchamiento	58
c) Brillo	60
2.5.2.6 Propiedades mecánicas dinámicas	61
2.5.2.7 Análisis del efecto de una sola variable (efecto puro) y del efecto de dos variables (efecto combinado) en HIPS	64
a) Análisis de efectos puros	65
b) Análisis de efectos combinados	67
2.6 Conclusiones	70
2.7 Bibliografía	71

CAPÍTULO TRES: Efecto de la microestructura de los modificadores **72**

3.1	Introducción	73
3.2	Objetivos	73
3.3	Antecedentes	74
	a) Clasificación del polibutadieno en función de su microestructura	75
	b) Estudios sobre propiedades mecánicas dinámicas de HIPS	75
3.4	Desarrollo experimental	82
	3.4.1 Estrategia	82
	3.4.2 Síntesis	82
	3.4.2.1 Modificadores	82
	3.4.2.2 HIPS	83
	3.4.3 Caracterización	85
3.5	Resultados de caracterización y discusión	85
	3.5.1 Modificadores de polibutadieno	85
	3.5.1.1 Pesos moleculares y microestructura	85
	3.5.1.2 Análisis mecánico dinámico	87
	3.5.1.3 Calorimetría de barrido diferencial, DSC	91
	3.5.2 HIPS	94
	3.5.2.1 Pruebas mecánicas en tensión y flexión para HIPS	94
	3.5.2.2 Pruebas de resistencia al impacto en HIPS	96
	3.5.2.3 Morfología de HIPS	98
	3.5.2.4 Caracterización física de HIPS	102
	3.5.2.5 Análisis mecánico dinámico de HIPS	106
	3.5.2.6 Calorimetría de barrido diferencial para HIPS	110
3.6	Conclusiones	113
3.7	Bibliografía	116

CAPÍTULO CUATRO: Polimerización radicalica viviente y HIPS **117**

4.1	Introducción	118
4.2	Objetivos	118
4.3	Antecedentes	120
4.4	Desarrollo experimental	123
	4.4.1 Estrategia	123
	4.4.2 Síntesis	124
	4.4.2.1 Modificadores sintetizados en emulsión	124
	Síntesis del modificador de acrilato de butilo-estireno por emulsión mediante el mecanismo RAFT	124
	4.4.2.2 HIPS	125
	4.4.3 Caracterización	125
4.5	Resultados y discusión	126

4.5.1 Cinética de la etapa de masa	126
4.5.2 Propiedades de resistencia mecánica en tensión y % de brillo	127
4.5.3 Resultado del análisis térmico DSC y DMA	128
4.6 Conclusiones	130
4.7 Bibliografía	131
Conclusiones generales	132
APÉNDICE A: Bibliografía de métodos de caracterización de polímeros	A
APÉNDICE B: Resultados de Caracterización a Materiales del Capítulo 1	C
APÉNDICE C: Resultados de Caracterización a Materiales del Capítulo 2	F
APÉNDICE D: Determinación de la microestructura y composición de hules SBR por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier	J
APÉNDICE E: Resultados de Caracterización a Materiales del Capítulo 3	Q
APÉNDICE F: Caracterización de elastómeros por Resonancia Magnética Nuclear	V

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

En los últimos años y gracias a la información proveniente de la investigación, poco a poco se está sistematizando la producción de los materiales compuestos tipo HIPS –*High Impact Polystyrenes*- con base en el conocimiento científico de las relaciones estructura / propiedad, minimizando así el enfoque empírico. Sin embargo, buena parte de la producción de estos materiales es de naturaleza empírica, lo cual resulta muy costoso. Esto se debe a que poco se sabe de las relaciones estructura/propiedades de los componentes de los materiales compuestos, tales como plásticos de ingeniería, llantas, adhesivos, asfaltos modificados, etc. Por este hecho se hace necesario profundizar en el estudio de estos materiales compuestos con la finalidad de obtener información que permita hacer menos empírica su producción.

En este sentido se trabaja en establecer y entender las relaciones que existen entre las características de las sustancias componentes y sus interacciones con las propiedades del material compuesto. Sin embargo, el avance es limitado debido entre otros factores, a la complejidad de los sistemas compuestos -multicomponentes con interacciones muy variadas-, a las limitaciones propias de los métodos de caracterización, etc; de hecho, el análisis de materiales nuevos y/o complejos es por sí mismo un área de investigación muy importante-, lo cual explica porque los avances tecnológicos generalmente derivados de aspectos económicos de los procesos hayan sido mucho mayores que los científicos. Así, es de esperarse que para estar en posibilidades de llevar a cabo un diseño más científico de materiales compuestos, sea indispensable tener un mejor conocimiento del efecto que pueden tener en su desempeño, es decir en sus propiedades, aspectos tales como las características de sus componentes, la estructura, las transformaciones que sufren y las interacciones que se dan entre ellos durante la producción y/o desempeño.

De acuerdo a lo expuesto en los párrafos anteriores en este trabajo se realizan una serie de estudios sobre la estructura y las propiedades de los materiales tipo HIPS buscando observar y documentar las relaciones que existen entre la estructura de los materiales componentes y las propiedades que estos presentan, así como, las propiedades que imparten a los materiales compuestos.

El presente trabajo de tesis se divide en cuatro capítulos además de algunos apéndices. En cada uno de los capítulos se desarrolla un estudio sobre un aspecto de las relaciones estructura y propiedades de los HIPS. Como primer punto, en el **Capítulo 1** se presentan y discuten los antecedentes sobre el proceso de masa suspensión para la producción de poliestireno de alto impacto. Además se presentan y analizan los resultados de caracterización de HIPS sintetizados en dos series experimentales preliminares, cuya información en conjunto con la revisión bibliográfica permitió delinear las condiciones de operación así como la formulación base para la obtención de todos los materiales de este trabajo.

En el **Capítulo 2** se presenta un estudio sobre la morfología de las partículas de hule, el tamaño promedio y la distribución de tamaños que se obtienen en materiales HIPS mediante la manipulación simultánea del nivel de agitación durante la etapa de masa y la

adición de pequeñas cantidades de copolímeros en bloque de estireno-butadieno, SBR de microestructura controlada. En este capítulo se muestra como con pequeñas cantidades de compatibilizantes tipo SBR (< 1% en peso respecto de la cantidad de hule total empleada en la síntesis del HIPS), de estructura bien definida (longitud de cadena, contenido de poliestireno y microestructura del bloque de polibutadieno) se obtiene una modificación considerable en las características estructurales de los materiales tipo HIPS y por lo tanto en sus propiedades.

En el **Capítulo 3** se realiza el estudio sobre el efecto de la microestructura (% en mol de isómeros cis-1,4, trans-1,4 y vinilo-1,2) de los modificadores tipo hule polibutadieno, en sus propiedades mecánicas dinámicas y en las propiedades mecánicas de los poliestirenos de alto impacto. Para tal efecto se sintetizaron HIPS a partir de polibutadienos con diferente microestructura. Esto permitió observar las propiedades térmicas y mecánicas dinámicas tanto de los diferentes polibutadienos, como de los materiales HIPS resultantes.

Otra posible aproximación para mejorar las propiedades mecánicas y de apariencia de los HIPS sin incrementar excesivamente los costos de producción se explora en el **Capítulo 4** mediante la síntesis de un material HIPS a partir de un modificador obtenido empleando polimerización controlada/viviente, en particular por el mecanismo RAFT (Reversible Addition Fragmentation Transfer).

Una serie de **Apéndices** con información que facilita el entendimiento de los diferentes capítulos de esta tesis se incluyen como un apartado final. De entre ellos, en el Apéndice A se incluye una lista de referencias que describen los principios que operan en los métodos de caracterización de polímeros empleados a lo largo del desarrollo de este trabajo, para conocer el desempeño y características tanto de los hules reforzantes como de los materiales HIPS. Entre éstas técnicas se incluye: determinación de pesos moleculares por cromatografía de permeación en gel, determinación de composición y microestructura de hules por resonancia magnética nuclear y por espectroscopía de infrarrojo, propiedades mecánicas en tensión y flexión, propiedades mecánicas dinámicas, determinación de tamaño de partícula por dispersión de luz, resistencia al impacto Izod y dardo, microscopía de transmisión de electrones, calorimetría diferencial de barrido, determinación de porcentajes de gel, injerto y determinación de índice de hinchamiento, entre otros.

OBJETIVO PRINCIPAL

El objetivo principal de este proyecto, consiste en investigar el efecto de las características de los modificadores en las propiedades mecánicas de los HIPS, a través de las características de las partículas reforzantes como son: morfología, composición y la distribución de tamaños que resultan del empleo de dichos hules.

OBJETIVOS COMPLEMENTARIOS

Para alcanzar el objetivo principal de este proyecto, se deberán alcanzar los objetivos complementarios

Sintetizar poliestirenos de alto impacto -HIPS-, mediante el proceso de masa-suspensión empleando como agentes reforzantes polímeros de butadieno y/o butadieno-estireno y/u otros de características bien conocidas: distribución monomérica, composición, microestructura, y distribución de pesos moleculares

Correlacionar la estructura de los modificadores empleados como reforzantes y/o compatibilizantes, con las propiedades finales tanto macroscópicas como microscópicas que presenten los poliestirenos de alto impacto, además de estudiar el efecto de las condiciones del proceso de síntesis en las propiedades mecánicas de poliestirenos de alto impacto preparados con partículas reforzantes de características conocidas - distribución de tamaño de partícula, composición, grado de injerto, etc.

Caracterizar los materiales producidos estudiando sus propiedades mecánicas, así como, su resistencia al impacto con la finalidad de analizar como los cambios en la estructura de las de los modificadores y de las partículas reforzantes modifican dichas propiedades.

HIPÓTESIS

La hipótesis que se propone para este proyecto consiste en considerar que las propiedades mecánicas de HIPS producidos vía masa-suspensión están determinadas por las características de los modificadores y compatibilizantes características que determinan a su vez las características de las partículas reforzantes de los HIPS.

METAS

- a) Entender el efecto que tiene la microestructura de los hules en las características de las partículas reforzantes y estas a su vez en las propiedades de los HIPS.
- b) Observar el desempeño de algunos hules sintetizados en presencia de un agente de transferencia tipo RAFT en las propiedades mecánicas de lo HIPS y plantear una posible explicación.

CAPÍTULO UNO

Proceso de masa-suspensión y síntesis de HIPS

1.1 Introducción.

En este capítulo se presentan los antecedentes del proceso de masa-suspensión y los resultados de dos series experimentales preliminares a partir de los cuales se delinearon las condiciones de reacción y la formulación empleadas en el desarrollo de la parte experimental de esta tesis. En la primera serie se exploraron algunos efectos de manera cualitativa, mientras que, en la segunda serie se realizó un estudio del efecto de la rapidez de agitación (durante la etapa de masa) en las características de las partículas de hule, características de las que se ha mencionado [1, 2] ejercen una fuerte influencia sobre las propiedades mecánicas y de resistencia al impacto de los HIPS.

1.2 Objetivos

Este capítulo tiene como objetivos establecer una formulación y condiciones de proceso básicas para la síntesis de HIPS que son motivo de estudio de este trabajo, a partir de la información obtenida en la revisión bibliográfica y de la información experimental generada mediante un conjunto de síntesis preliminares.

1.3 Antecedentes

1.3.1 Proceso de polimerización en masa-suspensión.

El proceso de masa-suspensión como su nombre lo indica se lleva a cabo en dos etapas, una primera en donde la polimerización procede en masa hasta alcanzar un valor de conversión límite predeterminado y una segunda donde se agregan agua y agentes de suspensión y la reacción prosigue a dos fases. Para la síntesis de HIPS típicamente se disuelve hule polibutadieno u otro en monómero de estireno (el contenido de hule varía de 3 a 20%, pero comúnmente se emplea entre el 6 y el 8% en las aplicaciones comerciales) una vez disuelto el hule en el monómero de estireno la solución se polimeriza con agitación hasta una conversión de aproximadamente 30% [1].

1.3.1.1 Etapa de masa

La etapa de polimerización en masa es de especial importancia para la síntesis de HIPS ya que en esta se presentan dos fenómenos que determinan las características del producto final. Estos son la separación de fases y la inversión de fases que se describen en la literatura [1, 2, 3]. El primero se da cuando la concentración de poliestireno se acerca al 1% debido a la baja miscibilidad del poliestireno en polibutadieno, mientras que, para que se presente el segundo deben cumplirse dos requerimientos.

Condiciones para la inversión de fases.

1. Conversión mínima necesaria para que ocurra la inversión de fases.

Para que dé inicio la inversión de fases la proporción del volumen de las fases debe aproximarse a la unidad [2]. Para ello, la cantidad de estireno que se ha convertido a poliestireno, es decir, la conversión de estireno, debe cumplir con

$$\text{Conversión mínima necesaria, } X_c (\%) \mid_{\text{inversión de fases}} > \text{contenido de hule } (\%) \quad (1.1)$$

Una **regla heurística** para estimar el porcentaje de sólidos al que ya ha ocurrido la inversión de fases es:

$$\% \text{ Sólidos } \mid_{\text{inversión de fases}} = 2.5 * \% \text{ hule} \quad (1.2)$$

La regla expresada en términos de conversión, queda

$$\text{Conversión mínima necesaria, } X_c (\%) \mid_{\text{inversión de fases}} = 1.5 * \% \text{ hule} \quad (1.3)$$

En la práctica se recomienda rebasar la conversión indicada por la regla heurística.

2. Rapidez de agitación mínima.

De acuerdo a los trabajos de G. F. Freeguard y M. Karmarkar [3, 4, 5], existe una rapidez de corte promedio mínima $\dot{\gamma}_{\min}$ por debajo de la cual la inversión de fases no ocurre. Estos autores empleando el viscosímetro de cono y plato de Ferranti-Shirley como un reactor ideal en miniatura y la microscopía electrónica de transmisión obtuvieron la información para construir la gráfica mostrada en la Figura 1.1 [4] que permite estimar el valor de $\dot{\gamma}_{\min}$ por arriba del cual ocurrirá la inversión de fases en un reactor ideal. En un reactor real la rapidez de corte no es necesariamente constante en todo el volumen de reacción pero en la práctica se recomienda que $\dot{\gamma}_{\text{prom}} \geq \dot{\gamma}_{\min}$. Para este trabajo se emplearon soluciones de hule al ocho por ciento entonces, de la gráfica de la Figura 1.1 la rapidez de corte mínima necesaria para la inversión de fases se encuentra alrededor de 130.3 s^{-1} . Una vez que se tiene un valor de referencia para la rapidez de corte mínima se requiere relacionar éste con las revoluciones por minuto que es la variable que se puede controlar durante la síntesis. Si el diámetro del impulsor es cercano al diámetro del reactor, esto es, si $\frac{d}{D} \approx 1$, donde d diámetro del impulsor [=] cm y D diámetro del reactor [=] cm, entonces, la rapidez de corte promedio $\dot{\gamma}_{\text{prom}}$ es proporcional a las revoluciones por minuto [4]

$$\dot{\gamma}_{\text{prom}} \propto N, \quad \dot{\gamma}_{\text{prom}} = kN \quad (1.4)$$

donde

$$k \approx \frac{2\pi * r}{a} \quad (1.5)$$

r es el radio del impulsor [=] cm, a es la separación entre el impulsor y la pared del reactor [=] cm, $\dot{\gamma}_{\text{prom}}$ es la rapidez de corte promedio [=] s^{-1} y N es el número de revoluciones por minuto. Con lo anterior se tiene una expresión para relacionar la rapidez de corte que se lee en la Figura 1.1 con las revoluciones por minuto que se emplean en el reactor.

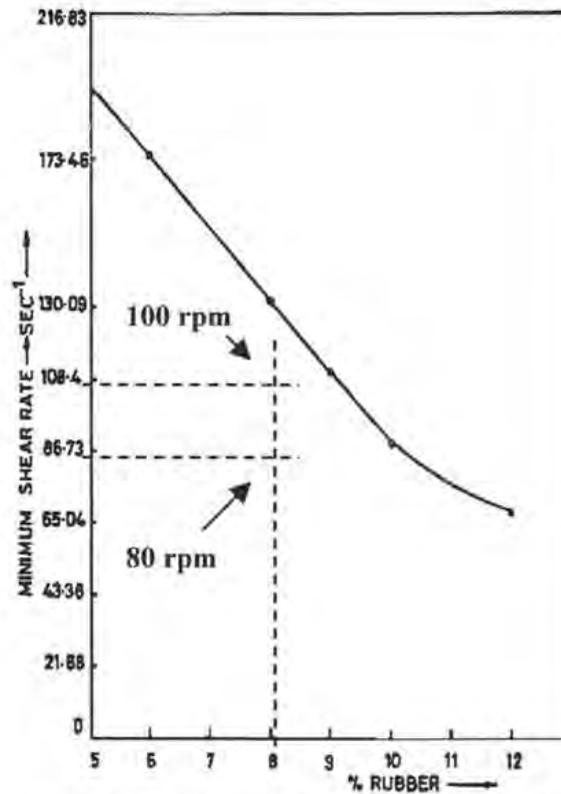


Figura 1.1: Rapidez de corte mínima vs. % de hule inicial en HIPS. (Reimpreso de la referencia [4] con permiso. Copyright 1971 John Wiley & Sons, Inc.). Se incluyen dos puntos experimentales (localizados con línea ----), donde se observó la inversión de fases, por lo que se considera que la rapidez de agitación empleada experimentalmente se traduce en una rapidez de corte superior a la mínima para HIPS con 8% de hule polibutadieno alto cis.

Sustituyendo la ecuación (1.5) en (1.4) queda:

$$\dot{\gamma}_{\min} = \frac{2\pi * N * r}{a} \quad (1.6)$$

despejando N de la ecuación (1.6):

$$N = \frac{a \dot{\gamma}_{\min}}{2\pi r} \quad (1.7)$$

sustituyendo los valores de $r = 5.0$ cm y de $a = 0.5$ cm correspondientes a un reactor con capacidad de dos litros, en la ecuación (1.7) se tiene:

$$N = \frac{0.5 \text{ cm} * 130.3 \text{ s}^{-1}}{2\pi * 5.0 \text{ cm}} = 2.1 \frac{\text{rev}}{\text{s}} \quad \text{o bien } 124.4 \frac{\text{rev}}{\text{min}} \quad (1.8)$$

En la Tabla 1.1 se resumen los resultados de la estimación del nivel de agitación mínimo para los diferentes reactores empleados en este trabajo.

Tabla 1.1 Determinación de las rpm en etapa de masa para reactores de distinto volumen.

Reactor (volumen)	radio interno reactor cm	distancia entre impulsor y pared cm	rapidez de corte mínima ¹			rapidez de corte mínima estimada		
			Hule % peso	1/ s	rpm	Hule % peso	1/ s	rpm
10 gal	15.52	0.5	8.0	130.3	40.1	11.73	65.7	20.2
1 gal	7.25	0.5	8.0	130.3	85.8	11.73	65.7	43.3
2 litros	5.00	0.5	8.0	130.3	124.4	11.73	65.7	62.7

Nota: ¹ La rapidez de corte mínima se lee de la Figura 1.1 [4], se incluyen resultados para dos porcentajes de hule (8.00 y 11.73%).

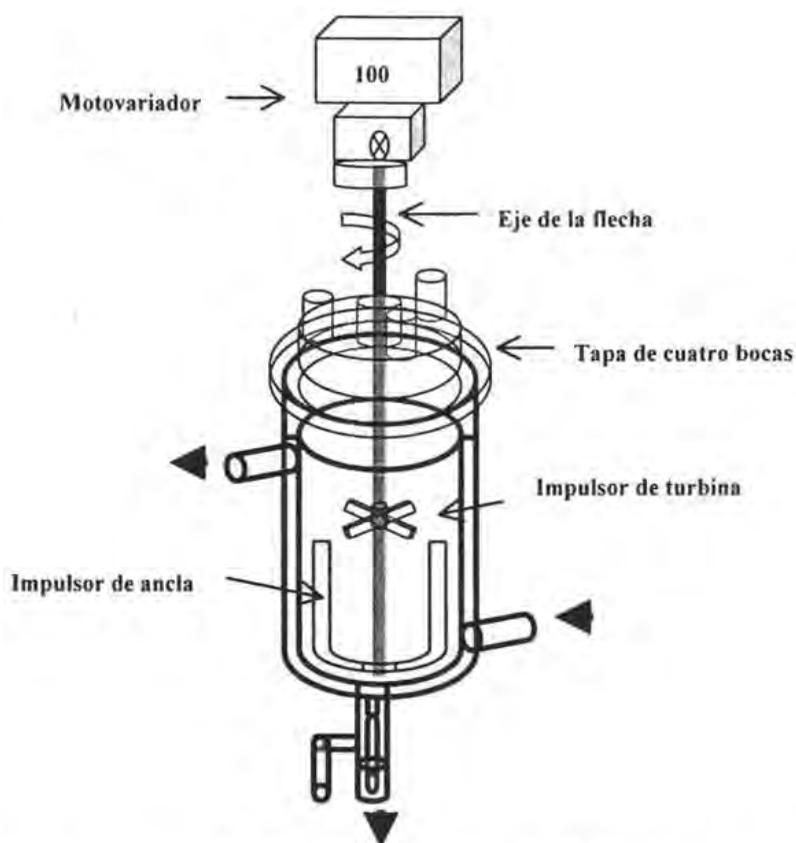


Figura 1.2: Esquema de un reactor de vidrio de 2 litros de capacidad para la síntesis de HIPS.

1.3.1.2 Proceso de Polimerización en Suspensión.

Para llevar a cabo la síntesis de polímeros mediante el proceso de masa-suspensión, se deben tener en cuenta los siguientes factores [3, 4, 5, 6, 7]:

- La proporción entre la fase orgánica y la fase acuosa, que generalmente va de 25:75 a 50:50.
- La rapidez de agitación y la selección del tipo de impulsores.
- La solubilidad de los monómeros en la fase acuosa.
- La temperatura.
- El tipo y la cantidad de agentes de suspensión.
- La cantidad y tipo de iniciadores empleados.

Selección del impulsor

Dados los diferentes requerimientos para cada una de las etapas de reacción, se optó por un sistema de dos impulsores, uno que cubriera los requerimientos de la etapa de masa y el otro los de la etapa de suspensión. Para la etapa de masa el patrón de flujo en el reactor debe de cumplir con la condición de mezclado perfecto, a este respecto Freeguard y Karmarkar [5] observaron que con que los impulsores tipo ancla y hélice se obtiene resultados favorables. En la práctica se optó por el tipo ancla ya que estos resultaron más sencillos de limpiar que aquellos de hélice. Para la etapa de suspensión se requiere un impulsor que produzca la turbulencia necesaria para mantener suspendidas las partículas y se eligió uno de tipo turbina tal como se observa en la Figura 1.2 ya que con este se obtuvieron buenos resultados.

Agitación en la etapa de suspensión

La rapidez de agitación requerida para la etapa de suspensión se estimó por el método de Gates et al. [8] empleando los nomogramas de la Figuras 1.3 y 1.4.

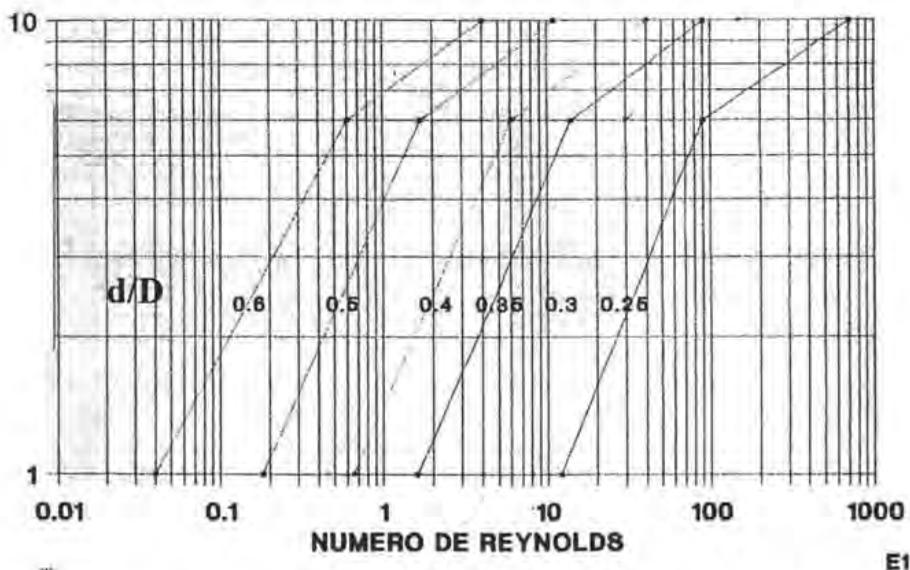


Figura 1.3: Nivel de agitación vs. número de Reynolds

Ahora bien, se tiene una correlación para el número de Reynolds [8]:

$$Re = N^{3.75} \frac{d^{2.81}}{U_d} \quad (1.9)$$

donde N es el número de revoluciones por minuto, que es lo que se desea conocer, d es el diámetro del impulsor, que en esta ecuación se emplea en pulgadas, U_d es la velocidad de asentamiento corregida [=] ft/min, la cual, para sólidos en suspensión, está dada por:

$$U_d = U_t * f_w \quad (1.10)$$

donde U_t es la velocidad de asentamiento reportada en el nomograma de la Figura 1.4, que es función del tamaño de partícula y de la diferencia de la densidad relativa de la fase sólida y de la fase líquida $(S_g)_S - (S_g)_L$ y, f_w es un factor de corrección que depende del porcentaje de sólidos. El valor de la densidad relativa de HIPS, $(S_g)_S$, se determinó de acuerdo a la Norma ASTM D792 [9]. El valor de U_t se obtiene de la figura 1.4 [8] El tamaño de las perlas promedio que se espera es aproximadamente de $3000 \mu\text{m} = 3 \text{ mm}$, con lo que U_t tiene un valor de 9 ft/min.

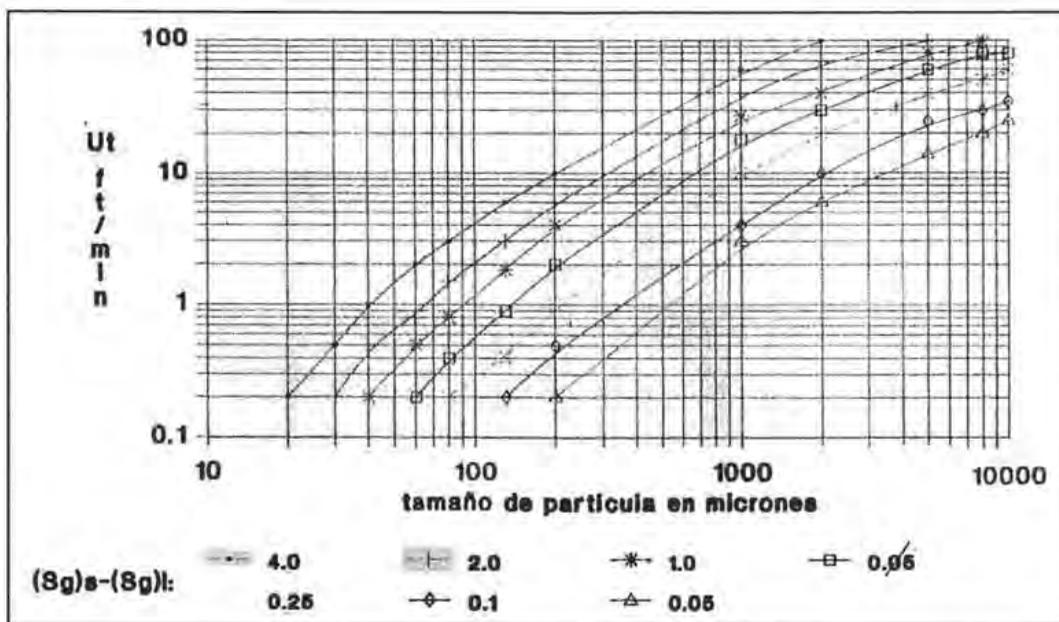


Figura 1.4: Velocidad de asentamiento

El factor de corrección para la velocidad de asentamiento f_w (cuya escala va desde 0.8 para 2% de sólidos hasta 1.85 para 50% de sólidos) se lee de tablas, para una relación agua/solución de hule = 1.6, el % sólidos a conversión total es de 38.46 % y el factor de corrección es aproximadamente de 1.55 [8]. En la Tabla 1.2 se muestran los valores de las cantidades involucradas, así como, las rpm N , de la ecuación (1.11)

$$N = \left[\frac{Re}{d^{2.81}} \cdot U_d \right]^{\frac{100}{375}} \quad (1.11)$$

$$N = \left[\frac{4 \times 10^{10}}{2.52^{2.81}} \cdot 13.95 \right]^{\frac{100}{375}} = 679 \text{ rpm} \quad (1.12)$$

Tabla 1.2. Determinación de la rapidez de agitación (rpm) de la etapa de suspensión.

Reactor	Diámetro reactor, D	Diámetro impulsor, d		d/D	Nivel de agitación	Re (nomograma)	(Sg) _s	(Sg) _L
	cm	cm	inch					
10 gal	31.04	21.50	8.465	0.69	10	2.00E+10	1.0338	0.997
1 gal	20.30	7.00	2.756	0.34	10	9.00E+11	1.0338	0.997
2 litros	10.00	6.40	2.520	0.64	10	4.00E+10	1.0338	0.997

Reactor	U _t ft/min	f _w	U _d ft/min	N rpm
10 gal	9	1.55	13.95	244
1 gal	9	1.55	13.95	1456
2 litros	9	1.55	13.95	679

El método de Gates estima la rapidez de agitación necesaria para suspender las partículas por medios exclusivamente mecánicos, este valor es generalmente más alto del que se requiere cuando se emplean agentes de suspensión. Adicionalmente el valor de las rpm está sobrediseñado porque considera que la cantidad total de solución de hule (38.5% para nuestro caso) forma la fase sólida dispersa, lo que no ocurre a bajas conversiones. En la práctica los niveles de agitación que mostraron ser más adecuados fueron 60, 300 y 500 rpm para los reactores de 10 gal, 1 gal y 2 litros, respectivamente.

Agentes de suspensión

Para la síntesis de los materiales de este Capítulo se empleó un poliácido acrílico de nombre comercial Ethapol 1000 como agente de suspensión y naftalén sulfonato de sodio grado reactivo como agente dispersante. De acuerdo a las indicaciones del proveedor del agente de suspensión (Akzo Nobel) [10] también se requiere de la adición de un agente saturante. Los agentes saturantes que se probaron fueron bisulfato de sodio y cloruro de sodio, ambos grado técnico.

Consideraciones sobre la cinética de polimerización en suspensión

En la Figura 1.5 se muestra el comportamiento típico de la conversión en el tiempo para la polimerización en suspensión. En presencia de oxígeno molecular puede presentarse un período inicial de inhibición, proporcional a la concentración de oxígeno y relacionado también con la concentración de inhibidor y de iniciador. A este le sigue un período de rapidez de reacción constante, seguido de uno donde la rapidez de reacción aumenta y desemboca en el efecto gel, la viscosidad se va incrementando y la rapidez de terminación de cadena es controlada por la difusión y, por tanto, es menor que la de crecimiento de cadena, el efecto gel da como resultado pesos moleculares altos y distribuciones de pesos moleculares más amplias que las encontradas a conversiones menores. En una etapa posterior la rapidez de polimerización cae debido al agotamiento de monómero libre, el control difusional se hace mayor hasta que cesa la polimerización.

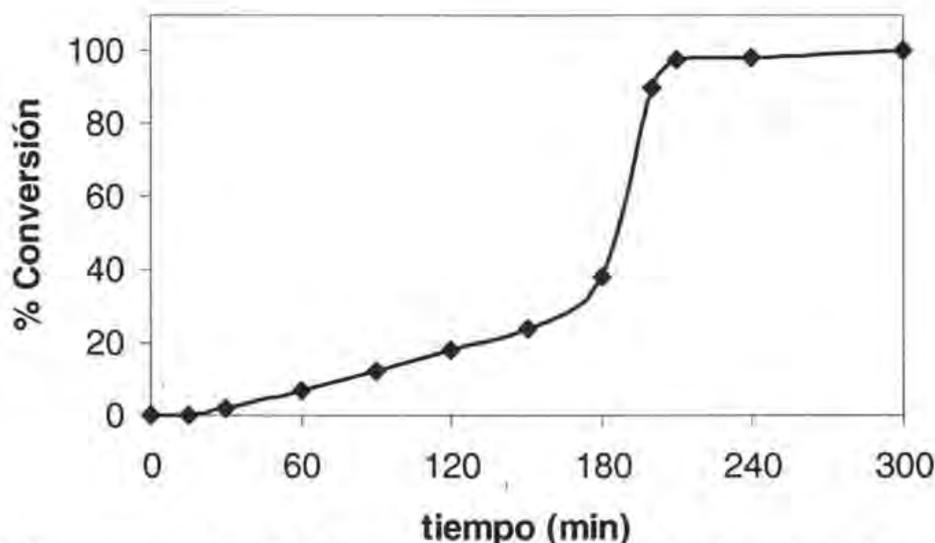


Figura 1.5: Polimerización de MMA en suspensión a 73°C con 0.3% de peróxido de benzoilo como iniciador [1].

1.4-SI. Desarrollo experimental de la Serie I (SI)

1.4.1-SI. Estrategia.

El objetivo de la serie I fue el de observar cualitativamente el efecto de los ingredientes de la formulación y de condiciones de reacción en las características de las partículas reforzantes y en las propiedades mecánicas de los HIPS. Para esto se empleó la formulación que aparece en la Tabla 1.3, y los iniciadores y condiciones descritas en la tabla 1.4.

1.4.2-SI. Síntesis.

En la Tabla 1.3 se muestra la formulación de cada uno de los experimentos de la serie I, se emplearon monómeros de estireno y divinil benceno grado industrial con 99 % de pureza de acuerdo a su hoja técnica. También se emplearon aceite mineral "Dow White Oil", antioxidante Irganox 1076, desmoldante una sal derivada del ácido esteárico, agente de suspensión copolímero de ácido acrílico y acrilato de 2-etil hexilo, agente dispersante naftalen sulfonato de sodio, saturante 1 bisulfato de sodio NaHSO_4 y saturante 2 cloruro de sodio NaCl . Las cantidades de agente de suspensión, agente dispersante y los saturantes se ajustaron partiendo de las recomendaciones del proveedor (Akzo Nobel) [10] y se emplearon los iniciadores de polimerización que aparecen en la Tabla 1.4. Cabe mencionar que la síntesis 02 se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de diez galones, las síntesis 03 y 07 se llevaron a cabo en el reactor de un galón mientras que para las restantes se empleó el reactor de vidrio de dos litros.

Tabla 1.3. Formulación para la Serie de experimentos I

Síntesis No.	02	03	04	05	06	07	08	09	10
Formulación									
Monómero St ¹	88.27	100	92.00	92.00	92.00	99.80	92.00	85.97	85.27
Monóm. DVB ¹	---	---	---	---	---	0.20	---	---	---
Hule total ¹	11.73	0.00	8.00	8.00	8.00	0.00	8.00	14.73	14.73
Taktene 1202	2.40	---	8.00	8.00	8.00	---	8.00	---	---
Solprene 1430	9.33	---	---	---	---	---	---	---	---
Solprene 4580X	---	---	---	---	---	---	---	14.73	14.73
H ₂ O / Soln. hule	2.00	1.10	1.90	1.60	1.60	1.10	1.60	2.00	2.00
Plastificante ¹	1.50	1.50	2.00	2.00	2.00	1.50	1.50	1.50	1.50
Antioxidante ¹	0.10	0.24	1.25	1.25	1.25	0.20	0.10	0.10	0.10
Desmoldante ¹	0.05	0.75	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05	0.05	0.05
A. Suspensión ²	0.10	0.06	0.12	0.16	0.13	0.059	0.16	0.16	0.16
A. Dispersión ²	0.05	0.03	0.05	0.29	0.23	0.06	0.29	0.29	0.29
Saturante 1 ²	0.29	0.00	0.30	0.00	0.36	0.03	0.00	0.00	0.00
Saturante 2 ²	0.00	0.09	0.00	0.14	0.00	0.09	0.14	0.14	0.14

Notas: ¹ porcentaje en peso base solución de hule en monómero. Monómeros: St = estireno,

DVB = divinil benceno

² porcentaje en peso base agua total

- En la síntesis 02 se empleó una mezcla de hules Taktene 1202 y Solprene 1430, donde el segundo es un copolímero en bloque con 40% de poliestireno.
- En las síntesis 03 y 07 no se empleó material reforzante ya que el objetivo de estas síntesis fue el de contar con un par de materiales de referencia para comparar su desempeño con el del resto de los materiales. En la síntesis 07 se empleó una pequeña cantidad de monómero de divinil benceno (0.2% peso) buscando generar partículas de estireno entrecruzado semejando las partículas de hule presentes en los HIPS.

- En las síntesis 04, 05 y 06 se adicionó mayor cantidad de antioxidante (1.25% peso) respecto de la síntesis 08. En el experimento 06 al igual que en los otros donde se empleó el bisulfato (02, 04, 06) se observó formación de espuma y la suspensión se mostró menos estable, a diferencia del experimento 05 y los otros donde se utilizó el cloruro de sodio (03, 08, 09 y 10). Por esta razón se optó por emplear cloruro de sodio en la experimentación posterior.
- Por otra parte, en las síntesis 09 y 10 se empleó exclusivamente un copolímero en bloque Solprene 4580X que contiene 46% de poliestireno. Y en la síntesis 10 no se desplazó al oxígeno presente con nitrógeno para observar el efecto de éste en la rapidez de reacción. En la Tabla 1.4 se resumen las condiciones de reacción, así como, los iniciadores empleados para la serie I.

1.5-SI. Resultados y discusión sobre la caracterización de la Serie experimental I.

Ver en el Apéndice A las referencias a las técnicas de caracterización empleadas para el análisis de los materiales. Los resultados completos de caracterización están en el Apéndice B.

1.5.1-SI. Cinética de polimerización en la etapa de masa

En las figuras 1.6.1, 1.6.2 y 1.6.3, se muestra el comportamiento del % sólidos en el tiempo para la etapa de masa de los diferentes experimentos. En general se observa un comportamiento lineal, lo que indica que la rapidez de reacción es constante en ese intervalo, aunque también se observan variaciones dependiendo de formulación y de las condiciones de reacción. En los resultados del experimento 02 por ejemplo, se observa cómo esta reacción procedió prácticamente con rapidez constante desde su inicio hasta el punto donde empieza la suspensión.

Por otro lado, al comparar los resultados de los experimentos 03 (Ps cristal) y 07 (Ps-DVB) donde se agregó monómero de divinil benceno como agente entrecruzante buscando generar partículas de gel semejantes a las que se forman con la adición de los hules, se observa cómo la adición del monómero divinil benceno causa que el porcentaje de sólidos se incremente con mayor rapidez, esto debido a la presencia de un sitio activo adicional en la molécula del divinil benceno. En cuanto a las síntesis 04, 05 y 06 se observa una rapidez de reacción alta a tiempos cortos, debido a que en éstas se empleó una mezcla de iniciadores de baja temperatura de activación (Tabla 1.4). Los resultados del experimento 09 muestran un rápido avance de sólidos debido a la mayor cantidad de iniciador empleado (Figura 1.6.2), de hecho, a los sesenta minutos el porcentaje de sólidos rebasó el 40% lo que no sucedió en los otros experimentos.

Finalmente en la síntesis 10 se observa el efecto de la presencia de oxígeno en el reactor, al comparar los datos para la reacción 10 con aquellos del blanco de poliestireno 03 y con los datos de la reacción 08, en donde el nivel de iniciador empleado es comparable. En los materiales señalados, el % de sólidos después de dos horas de reacción se ubica alrededor de 40% mientras que, en el caso de la síntesis 10, apenas se alcanza el 20%. Lo anterior está en acuerdo con los reportes que mencionan que en presencia de oxígeno molecular hay un periodo inicial de inhibición, que es proporcional a la concentración de oxígeno y que se relaciona además con la concentración de inhibidor y de iniciador [2].

Tabla 1.4 Iniciadores y condiciones de reacción para la Serie I de experimentos

Id	Iniciadores, % peso ¹			Temperaturas, °C			Rpm			% Sólidos	
	M	S	A	M	S	A	M	S	A	%Ss	%Sh
02	Tx22E50 0.0300	TxC 0.1960	TxC 0.0196	105	115	130	60	160	160	26.22	29.32
03	Tx29 0.0320	Tx22E50 0.5000	Tx101 0.2000	105	115	130	100	250	250	25.00	-
04	Tx99C75 0.0975 AIBN 0.1010	AIBN 0.3069	AIBN 0.1980	91	91	91	150	660	660	47.34	20.00
05	Tx99C75 0.0675 AIBN 0.1010	AIBN 0.3069	AIBN 0.1980	91	91	91	100	670	670	32.55	20.00
06	Tx99C75 0.0675 AIBN 0.1010	AIBN 0.3069	AIBN 0.1980	91	91	91	100	500	500	34.18	20.00
07	Tx29 0.0310	T22E50 0.5000	Tx101 0.1600	105	115	120	100	250	250	44.00	-
08	BPO 0.06	BPO 0.2475	BPO 0.0300	91	91	91	80	670	670	32.51	20.00
09	BPO 0.2475	BPO 0.2475	BPO 0.0000	91	91	91	100	600	600	42.75	36.82
10	BPO 0.0450	BPO 0.2475	BPO 0.0300	91	91	91	100	550	550	35.07	36.82

Notas: M, S y A se refiere a la etapa de masa, suspensión y agotamiento, respectivamente.

¹ La cantidad de iniciador está dada en por ciento en peso base solución de hule

%Ss es el % de sólidos que se tenía al iniciar la suspensión; %Sh es el % mínimo de sólidos para sobrepasar la inversión de fases, de acuerdo a la regla heurística de la expresión (1,3).

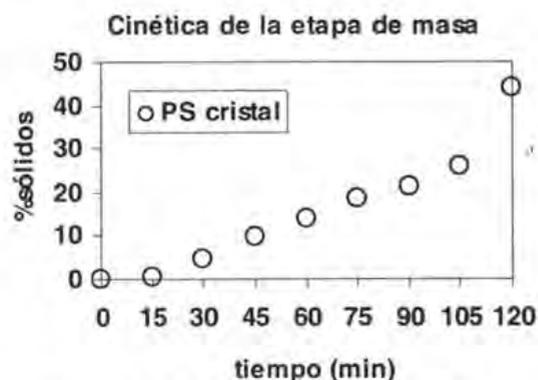
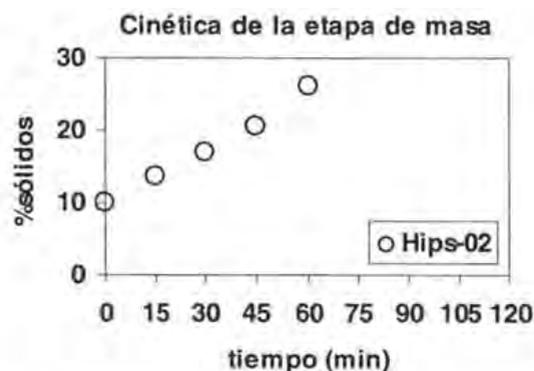


Figura 1.6.1.: Avance de sólidos en el tiempo para las síntesis 02 (Hips-02) y 03 (PS cristal).

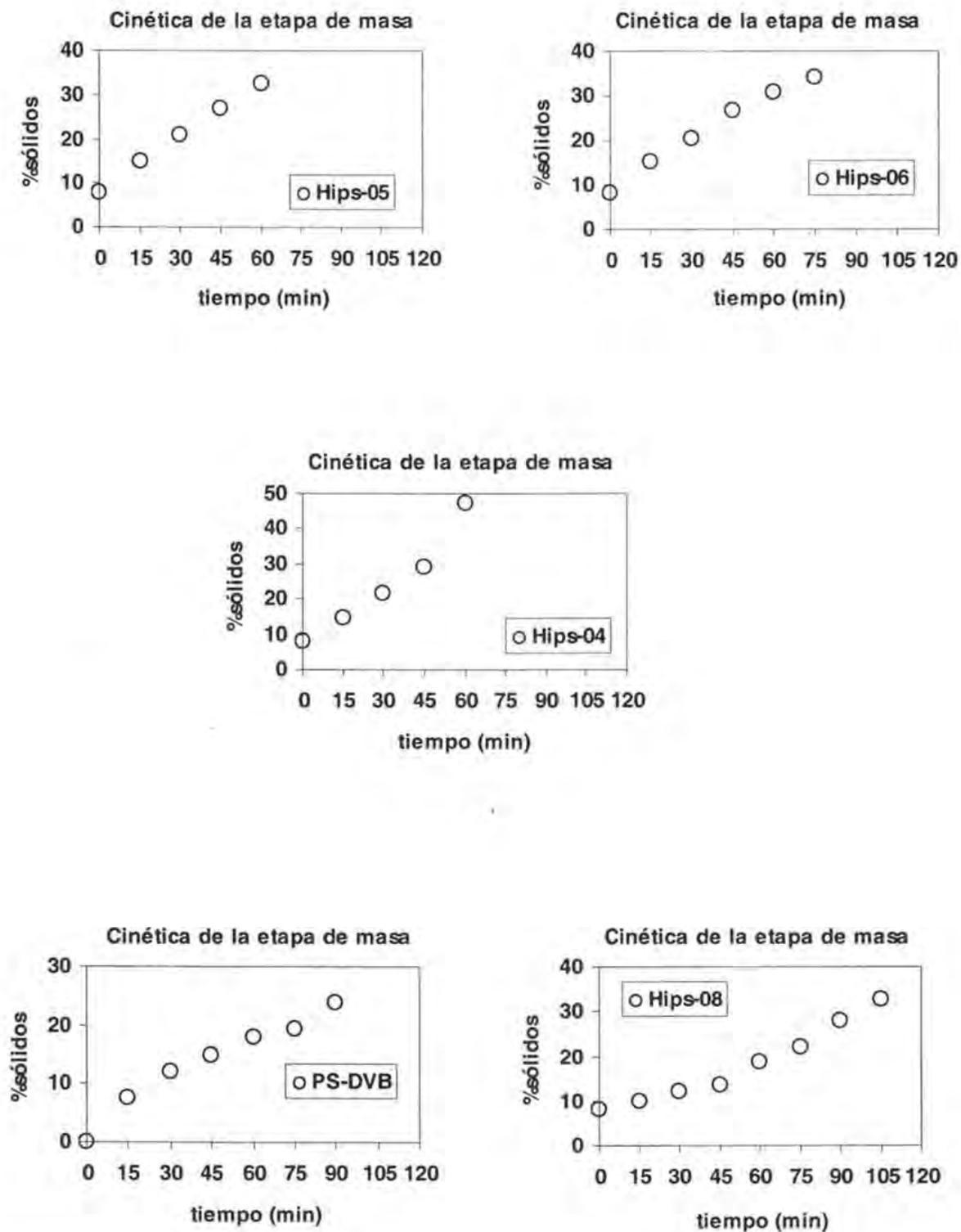


Figura 1.6.2.: Avance de sólidos en el tiempo para las síntesis 05 (Hips-05); 06 (Hips-06); 04 (Hips-04); 07 (PS-DVB) y 08 (Hips-08).

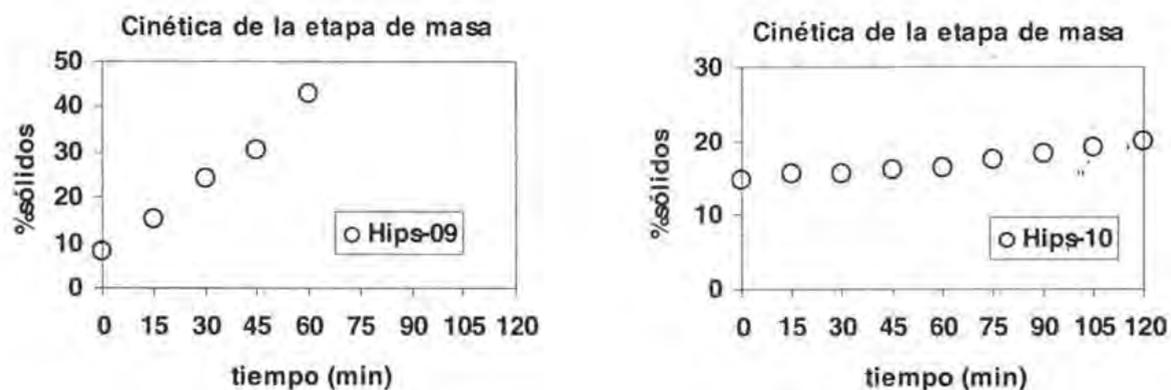


Figura 1.6.3.: Avance de sólidos en el tiempo para las síntesis 09 (Hips-09); y 10 (Hips-10).

1.5.2-SI. Caracterización física

a) Pesos moleculares promedio

En la Figura 1.7 se muestra el peso molecular promedio en número, M_n y la polidispersidad, PD, para la fracción soluble en tetrahidrofurano THF de los materiales obtenidos de las síntesis preliminares.

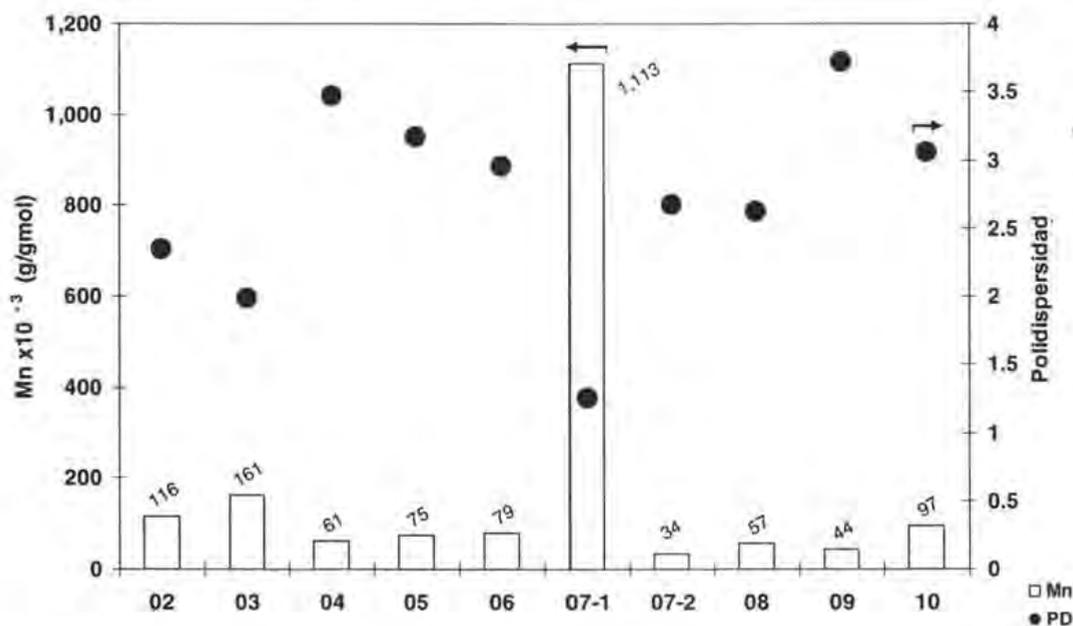


Figura 1.7.: Resultados de peso molecular promedio obtenidos por cromatografía de permeación en gel, GPC. El peso molecular promedio M_n se indica con \square y la polidispersidad PD con \bullet .

Típicamente la polidispersidad para la polimerización en masa de PS por radicales libres iniciada químicamente se ubica entre 2 y 3. Los valores más altos de 3.5 para el material 04 y 09 se atribuyen al empleo de mayor cantidad de iniciador en la síntesis (ver Tabla 1.4). Por otra parte, el material 07 presentó dos distribuciones de peso molecular, una de alto peso: (07-1) con $M_n=1,113,000$ y otra de bajo peso molecular (07-2) con $M_n=34,000$. En la síntesis de este material se empleó una pequeña cantidad de monómero de divinil benceno que sirvió como agente de entrecruzamiento de cadenas de poliestireno, razón a la que se atribuye la doble distribución.

Dado que las propiedades mecánicas del PS varían con el peso molecular promedio resulta importante controlar esta variable de acuerdo a los requerimientos de la aplicación final. Por ejemplo, los pesos moleculares del PS de uso general con valor de índice de polidispersidad alrededor de 2, se ubican comúnmente en el intervalo $130,000 < M_n < 140,000$ para aplicaciones grado extrusión; mientras que, se encuentran en el intervalo $70,000 < M_n < 120,000$ para aplicaciones grado inyección. Los resultados de GPC de la Figura 1.10 indican que las condiciones de reacción empleadas para las síntesis preliminares produjeron algunos materiales grado extrusión (PS-03 y H02), otros grado inyección (H05, H06 y H10) y algunos más de bajo peso molecular (H04, H08 y H09).

b) % gel, % injerto e índice de hinchamiento, tamaño promedio de partícula

Los porcentajes de gel e injerto y el índice de hinchamiento de los HIPS se determinaron empleando separación por ultracentrifugación en muestras de los plásticos dispersas en metil etil cetona y en tolueno [11]. Con los datos del peso de los geles extraídos, hinchados y secos y por medio de las expresiones (1.13), (1.14) y (1.15) se obtuvieron los valores que se muestran en la tabla 1.5, en donde se observa que el material 02 presentó contenidos de gel e injerto altos en tanto su índice de hinchamiento es más bajo en relación con los otros materiales. En contraste el experimento 03 al no contener hule no presentó una fracción insoluble y el material 07 que se sintetizó con 0.2% peso de DVB presentó los valores más altos de contenido de gel, que corresponde a cadenas de PS y DVB entrecruzadas cuyo $M_n > 1,100,000$ g/gmol (Figura 1.10).

$$\% \text{ gel} = \frac{\text{peso del gel seco}}{\text{peso de la muestra inicial de HIPS}} * 100 \quad (1.13)$$

$$\% \text{ injerto} = \frac{\% \text{ gel} - \% \text{ PB}}{\% \text{ PB}} * 100 \quad (1.14)$$

$$\text{índice de hinchamiento} = \frac{\text{peso del gel hinchado}}{\text{peso del gel seco}} \quad (1.15)$$

En el caso del material 09 se observó un nivel alto de injerto (262%) y partículas más pequeñas ($0.16 \mu\text{m}$) respecto de los otros materiales, esto se debe al empleo de una cantidad mayor de iniciador que genera en el hule una gran cantidad de sitios activos para la injercción y entrecruzamiento.

Tabla 1.5. % gel , % injerto e índice de hinchamiento, y tamaño de partícula.

Síntesis	% gel	Índice de hinchamiento	% injerto	Tamaño de partícula (moda μm)
02	38.92	2.43	386.46	-
03	-	-	-	-
04	11.24	6.79	40.52	16.125
05	18.60	4.94	132.45	10.693
06	15.78	7.21	97.31	16.153
07	78.76	7.55	-	-
08	22.05	4.70	175.67	4.175
09	28.94	3.10	261.75	0.160
10	25.62	10.79	220.25	10.836

Nota: En relación al índice de hinchamiento, se ha mencionado [12] que este es una medida semicuantitativa de la densidad de entrecruzamiento del hule en el HIPS.

A este respecto, actualmente existen dos posturas en relación a la reacción de injercción [13] algunos autores la describen como una reacción de extracción de un protón en la posición alílica de la molécula de polibutadieno; aunque argumentos recientes señalan que podría deberse también a copolimerización. Sin embargo, en la práctica se observa que ciertos iniciadores muestran mayor actividad hacia la reacción de injercción como los de tipo peróxido. Mientras que otros iniciadores, los de tipo azo, por ejemplo el 2,2'-azobisisobutironitrilo, (AIBN) no promueven la reacción de injercción de igual forma. Lo anterior explica porqué en los materiales 04, 05 y 06 el uso de AIBN durante todo el proceso condujo a bajos porcentajes de injerto y entrecruzamiento y se obtuvieron partículas de hule grandes ($> 1 \mu\text{m}$).

1.5.3-SI. Pruebas mecánicas en Tensión y Flexión.

Se han realizado algunos estudios con materiales modelo, como el que se ilustra en la Figura 1.8 [2], donde se observa el comportamiento del esfuerzo en tensión respecto del peso molecular promedio M_w para poliestirenos monodispersos. Se observa que existe un valor de peso molecular alrededor de 100,000, por debajo del cual el desempeño mecánico del material es muy pobre y otro alrededor de 200,000 donde el desempeño mecánico prácticamente no cambia.

En las figuras 1.9 y 1.10 se presentan los resultados de las pruebas realizadas en tensión y flexión a los materiales de la serie I que fueron inyectados. Se observan diferencias importantes en cuanto al porcentaje de elongación a la ruptura se refiere, así mientras que el material 02 presenta un valor de alrededor de veintiocho por ciento los materiales 03 y 07 presentan valores inferiores al 5%. Es claro que la presencia del hule en el material 02 modifica de manera importante las propiedades; sin embargo, resulta interesante observar cómo en las pruebas en flexión las diferencias en los valores del porcentaje de elongación en el punto de cedencia son muy pequeñas.

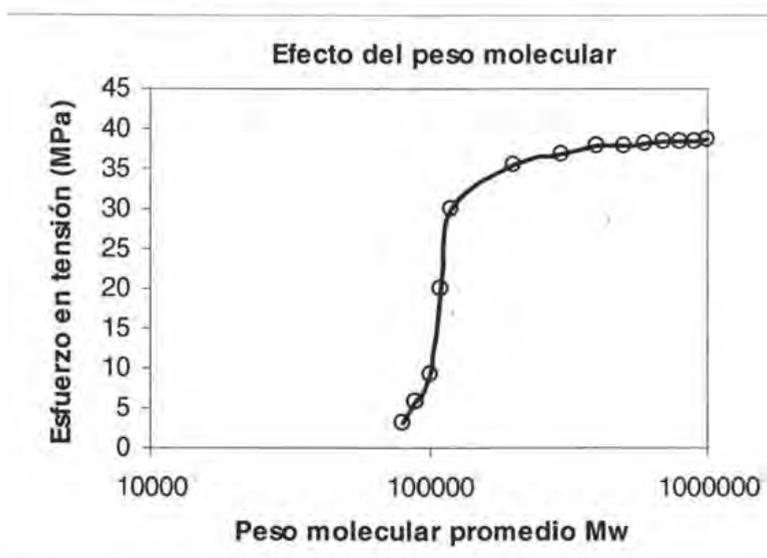


Figura 1.8: Efecto del peso molecular promedio en el esfuerzo a la tensión en HIPS. Se trazó la gráfica a partir de los puntos de la referencia [2].

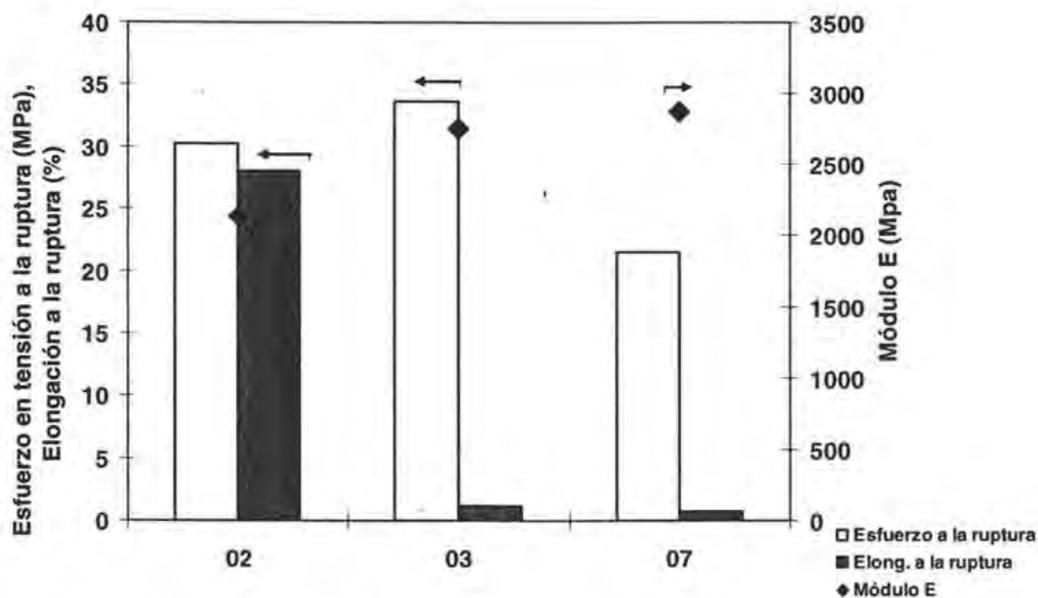


Figura 1.9: Resultados de las pruebas mecánicas en tensión para algunos materiales de la Serie I.

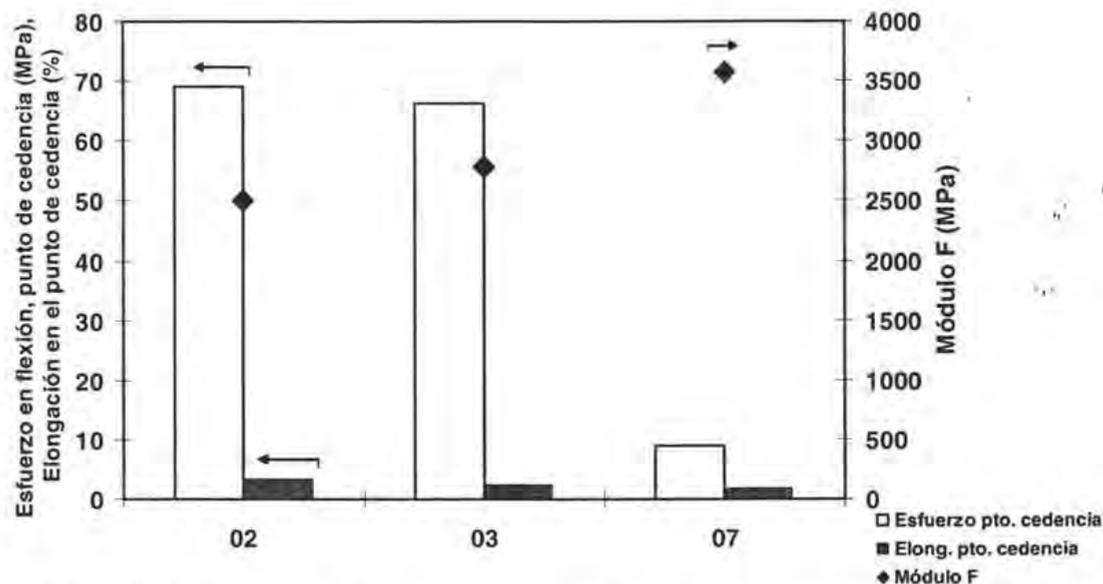


Figura 1.10: Propiedades mecánicas en flexión para algunos materiales de la Serie I.

Los materiales 03 y 07 presentan valores altos de módulo en tensión y módulo en flexión, a la par con esto, sus valores de elongación en el punto de cedencia y a la ruptura son pequeños. Por lo que respecta al esfuerzo de tensión a la ruptura, el material 03 presenta el valor más alto de todos estos materiales que no fueron modificados con hule, por esta razón son más rígidos con módulos más altos y elongaciones más bajas.

1.5.4-SI. Pruebas de resistencia al impacto.

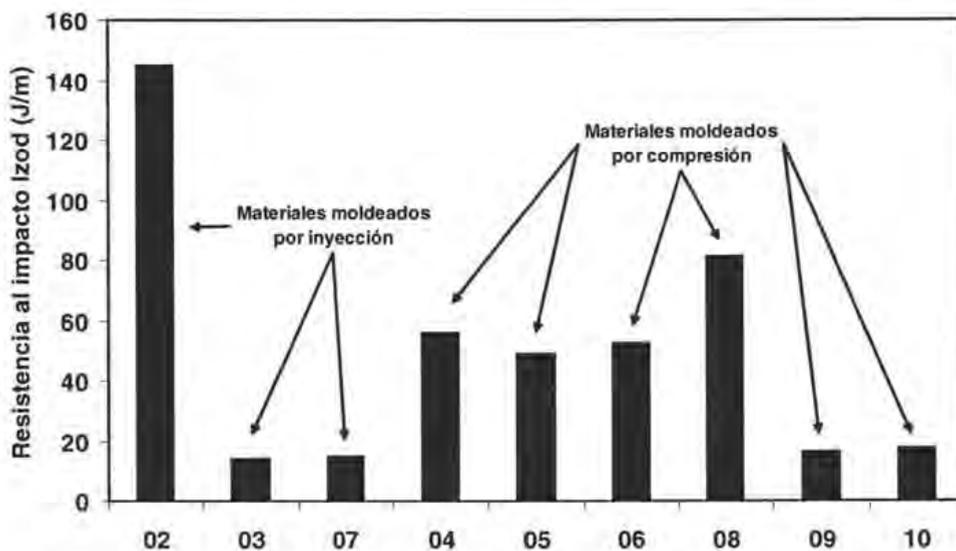


Figura 1.11: Resistencia al impacto Izod

En la Figura 1.11 se muestran los resultados de la prueba de resistencia al impacto Izod. De acuerdo a la cantidad de material que se obtuvo de las síntesis la resistencia al impacto se determinó en probetas moldeadas por inyección o bien por compresión (especímenes anisotrópicos versus isotrópicos de acuerdo a la orientación que imparte cada proceso) lo anterior debe tomarse en cuenta para al comparar el desempeño de los diferentes materiales. El HIPS 02 con el mayor contenido de hule y el más alto peso molecular de la matriz de poliestireno fue el que presentó la mayor resistencia al impacto, en contraste los blancos de comparación (03 y 07), también procesados por inyección y que no contienen hule, presentaron la menor resistencia al impacto, lo que pone de manifiesto la capacidad del hule para reforzar al PS. Por su parte, los HIPS 04, 05 y 06 presentan valores de resistencia al impacto intermedios respecto de los otros materiales y por otro lado, el material 08, a pesar de su bajo peso molecular, presenta un buen nivel de impacto, si se le compara contra HIPS comerciales grado inyección cuyos valores de resistencia al impacto tipo Izod son de alrededor de 85 J/m [2]. Esto se debe probablemente a una mejor adhesión de la interfase de las partículas a la matriz del poliestireno causada por el mayor porcentaje de injerto de este material. Finalmente los HIPS 09 y 10 presentaron baja resistencia al impacto, aún con un contenido importante de hule, los resultados anteriores se deben a que en la resistencia al impacto de los materiales tipo HIPS influyen diferentes factores [1, 12], como son: el peso molecular de la matriz de poliestireno (ver Figura 1.8), el contenido de hule y la distribución de tamaños de partículas, entre otros.

1.5.5-SI. Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

En la figura 1.12 se muestran las propiedades mecánicas dinámicas en función de temperatura para los HIPS 02, 09 y 10. En todos los casos se observa una relajación alrededor de los 100 °C que corresponde con la transición vítrea del poliestireno [2]. Mientras que en la zona de baja temperatura se observan claramente dos relajaciones para el HIPS 02, la primera alrededor de -70 °C que corresponde con la transición vítrea del hule y la otra alrededor de -10 °C que en principio debe estar asociada a algún proceso de relajación de la fase hule en el HIPS. En contraste en los HIPS 09, 10 la relajación que corresponde con la transición vítrea de la fase hule se presenta a temperaturas más elevadas y es menos importante en magnitud, además, no se observa con claridad alguna relajación adicional en la zona de baja temperatura. En cuanto a la transición vítrea para la matriz de poliestireno de los mismos materiales 09 y 10, esta se presenta a menor temperatura y como la temperatura de transición vítrea depende entre otros factores del peso molecular de las cadenas de polímero [14], el corrimiento hacia bajas temperaturas se atribuye al bajo peso molecular de la matriz de poliestireno que presentaron estos materiales.

En la figura 1.13 se observan dos relajaciones en la zona de baja temperatura para todos los HIPS sintetizados con el mismo hule, aun habiendo empleado diferentes sistemas de iniciación y de haber variado algunas condiciones de reacción. Lo anterior indica que la relajación adicional observada en la zona de baja temperatura en los materiales 02, 04, 05, 06 y 08 esta asociada a la estructura del hule empleado más que a las condiciones de síntesis, a la formulación de agentes de suspensión o al procesamiento.

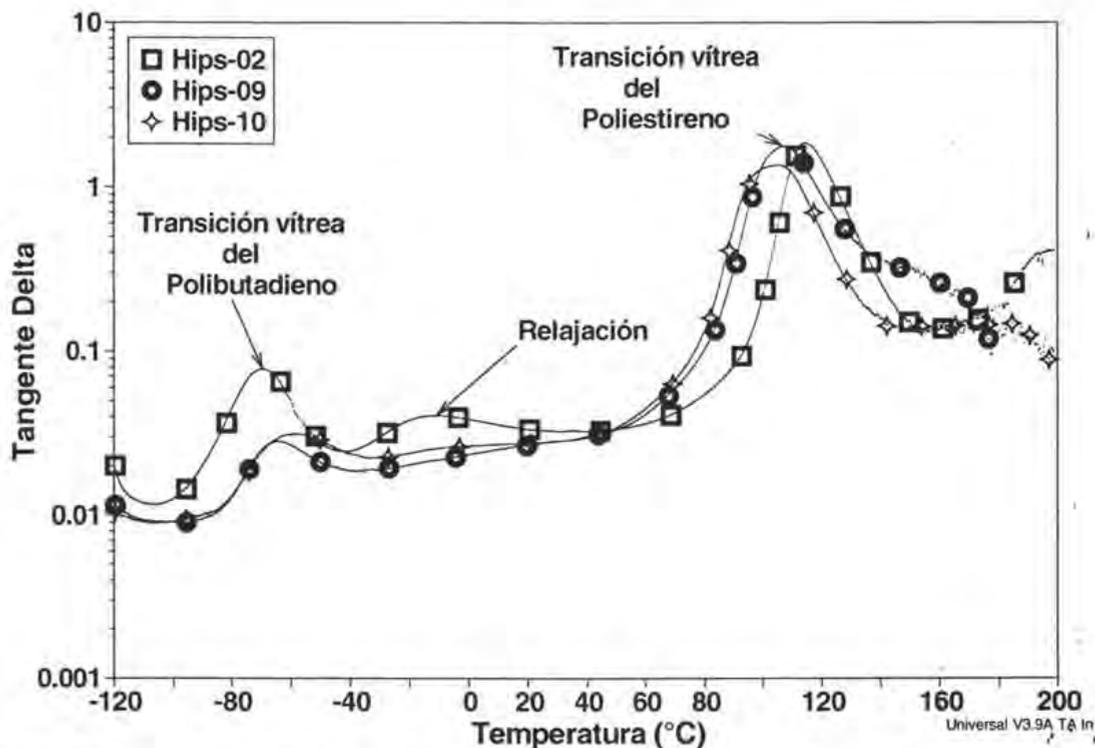


Figura 1.12: Comportamiento de la Tangente delta con la temperatura a 1 Hz de frecuencia y 20 μm de amplitud de deformación para los HIPS 02, 09 y 10.

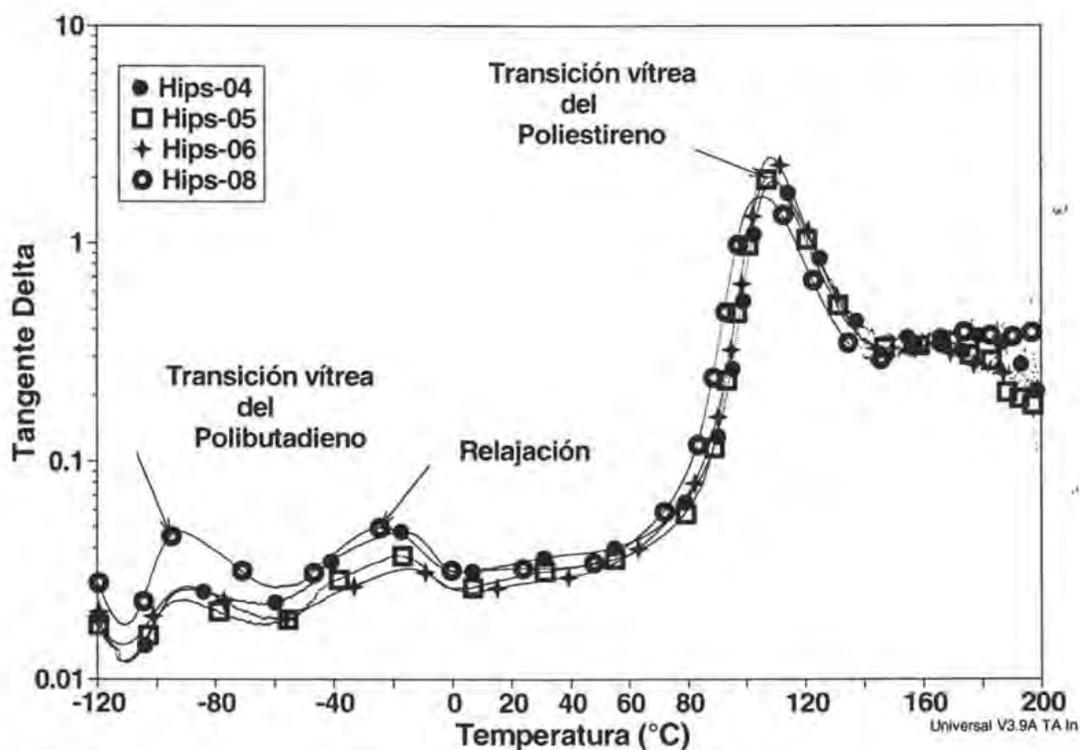


Figura 1.13: Comportamiento de la Tangente delta con la temperatura a 1 Hz de frecuencia y 20 μm de amplitud de deformación para los HIPS 04, 05, 06 y 08.

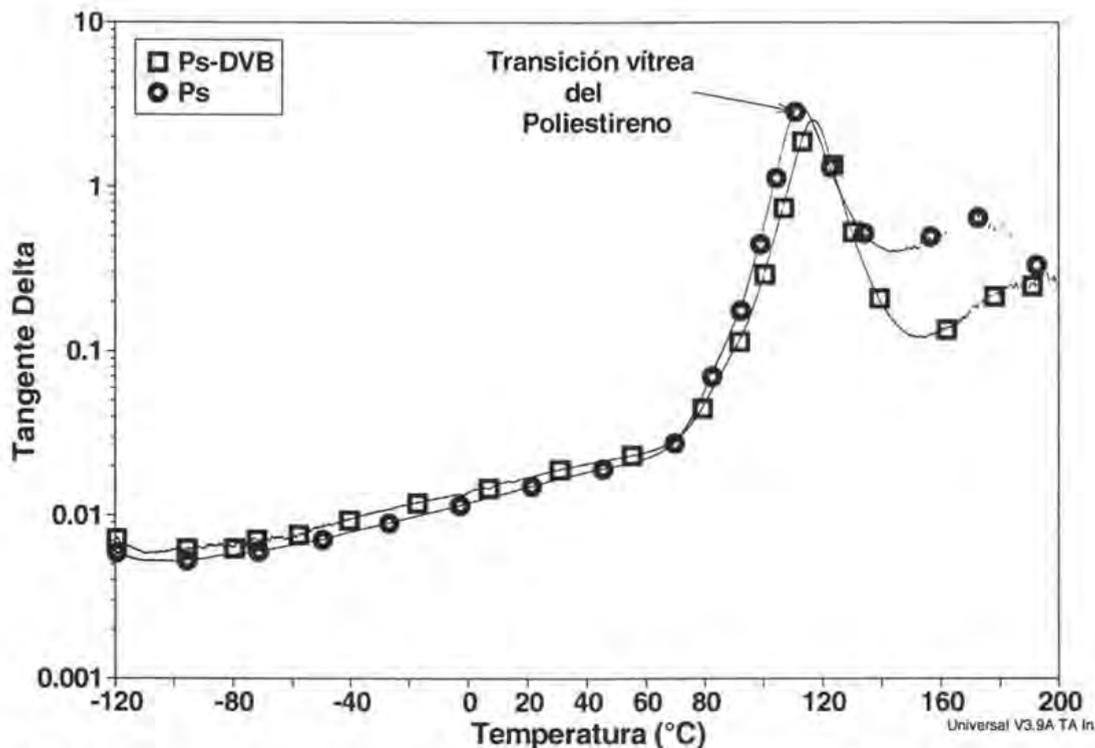


Figura 1.14: Comportamiento de la Tangente delta con la temperatura a 1 Hz de frecuencia y 20 μm de amplitud de deformación para los poliestirenos PS (síntesis 03) y PS-DVB (síntesis 07).

Finalmente, el comportamiento mecánico dinámico de los materiales comparativos 03 (PS) y 07 (PS-DVB) se muestra en la Figura 1.14. Se observa un corrimiento de la temperatura de transición vítrea hacia valores mayores para el material 07. Este hecho se atribuye a que las cadenas de polímero del material 07 se encuentran entrecruzadas por la acción del monómero de divinil benceno y por esta razón tienen menor movilidad provocando un incremento de la temperatura de transición.

1.5.6-SI. Morfología.

Las Figuras 1.15 y 1.16 muestran las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para los HIPS de la serie I, donde la micrografía del material 02 revela una etapa de transición inmediata anterior a la inversión de fases, en la que las partículas no están formadas del todo. Cabe señalar que el porcentaje de sólidos al inicio de la etapa de suspensión (%Ss = 26.22, ver Tabla 1.4.) es menor que el % de sólidos mínimo para sobrepasar la inversión de fases (% Sh = 29.32, en la misma tabla) de acuerdo a la regla heurística de la expresión 1.3, lo que indica que no se alcanzó la conversión mínima necesaria para la inversión de fases. Con todo y debido al alto peso molecular de la matriz y al alto contenido de hule en el material 02 este presentó mayor resistencia al impacto que los otros materiales de la serie I (sección 1.5.4, Figura 1.11.).

En cuanto a los materiales 04, 05 y 06 las micrografías revelan partículas grandes con forma de salami, lo anterior se atribuye al iniciador AIBN empleado en la síntesis de estos

materiales (ver Tabla 1.4 y Figuras 1.15 y 1.16) ya que se ha reportado que este iniciador no favorece la reacción de injercción y por tanto tampoco la reducción en tamaño de partículas. Se observa además en las micrografías de estos materiales pequeñas grietas alrededor de las partículas en la matriz de PS. Se ha encontrado que estas microgrietas (que en inglés se conocen con el nombre de “crazes”) se propagan perpendicularmente a la dirección del esfuerzo en tensión aplicado y su formación involucra un incremento en el volumen del HIPS [1].

En la Figura 1.15 se aprecia que en el material 08 se obtuvieron partículas pequeñas tipo cápsula, en su mayoría con una sola oclusión. Se ha mencionado que esta morfología se obtiene empleando copolímeros en bloque [13], sin embargo, en esta síntesis preliminar se obtuvieron partículas tipo cápsula simplemente con el uso de un iniciador tipo peróxido BPO. Por otra parte, en el material 09 el exceso de iniciador condujo a una morfología de laminillas (lamelas) debido probablemente al mayor porcentaje de injercción que se obtuvo en este material, mientras que la imagen del material 10 permite corroborar que no hubo inversión de fases ni formación de partículas de hule; sólo se observan dominios alargados de hule y poliestireno, de manera semejante al material 02, la inversión de fases no se completo ya que no se alcanzó el porcentaje de sólidos mínimo requerido (Tabla 1.4), resultando en el caso del material 10 en un bajo desempeño mecánico (sección 1.5.4., Figura 1.11).

1.5.7-SI. Selección de la rapidez de agitación.

En la sección 1.3 se presentó el método de Freeguard y Karmarkar para estimar la rapidez de agitación mínima necesaria para la inversión de fases. Cabe mencionar que los autores emplearon un hule polibutadieno comercial bajo cis (aprox. 35 % cis) de estructura lineal, manufacturado por International Synthetic Rubber Co., en cantidades desde el 6 hasta el 12 % en peso [3, 4] para la síntesis de sus materiales. En contraste, en los HIPS de la Serie experimental I del presente trabajo se utilizó un hule alto cis Taktene 1202 que es un hule ramificado con 98 % de cis manufacturado por Bayer, además de dos copolímeros en bloque SB manufacturados por Dynasol Elastómeros. La viscosidad Brookfield (centipoises) de soluciones al 5% de estos hules en estireno a 23 °C se presentan a continuación

Hule PB bajo cis	90
Taktene 1202 alto cis	60
Hule SB medio cis	42

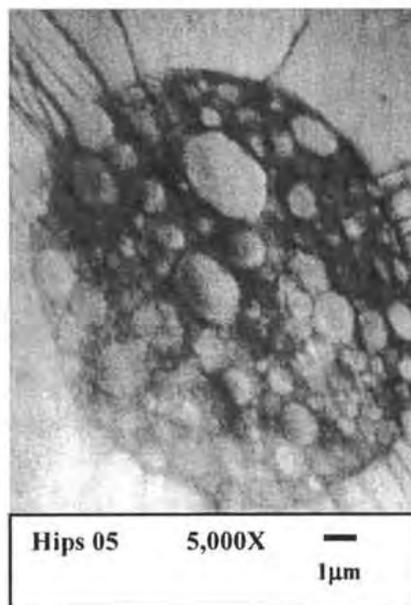
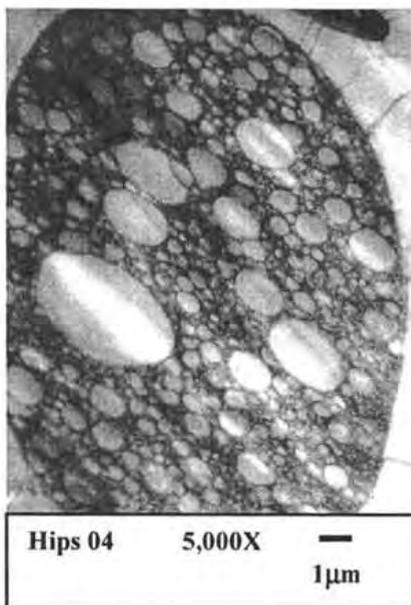
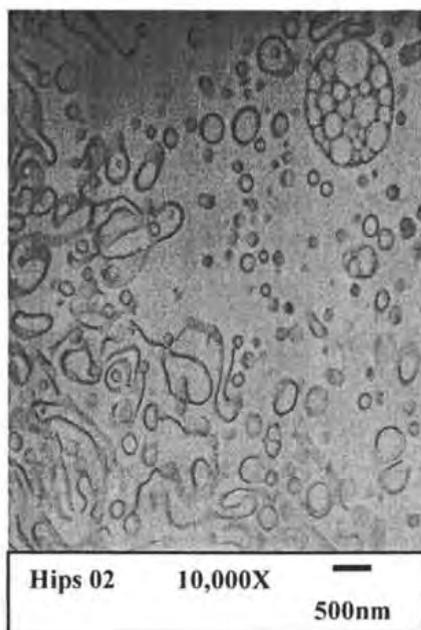


Figura 1.15: Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de HIPS 02, 04 y 05. La fase oscura (oxidada con OsO_4) corresponde al PB, la fase clara al PS.

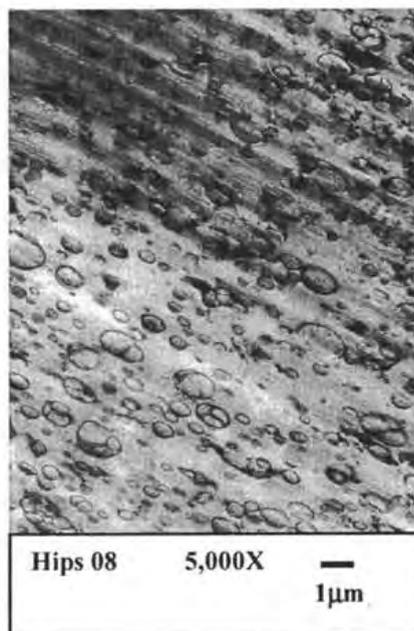
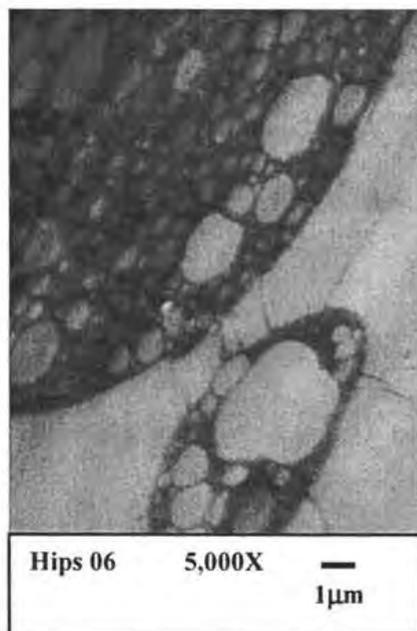


Figura 1.16: Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de HIPS 06, 08, 09 y 10. La fase oscura (oxidada con OsO_4) corresponde al PB, la fase clara al PS.

Ahora bien, la microscopía electrónica reveló que ciertos materiales en que se alcanzó la conversión mínima necesaria se presentó inversión de fases, aún cuando el nivel de agitación empleado fue menor del que se obtiene de la figura 1.1 (124.4 rpm). Este es el caso de los materiales 05, 06 y 08, que se sintetizaron a 100 e inclusive 80 rpm en la etapa de masa y cuyas micrografías (Figuras 1.15 y 1.16) muestran partículas en forma de salami. La rapidez de agitación empleada durante la etapa de masa en la síntesis de algunos materiales de la Serie I (Tabla 1.4) fue menor de la que resulta de la determinación de la rapidez de corte mínima de acuerdo al método de Freeguard y Karmarkar (Tabla 1.1). A pesar de esto y siempre que se cumpliera con la conversión mínima requerida se presentó la inversión de fases. A este respecto se piensa que dependiendo de la viscosidad del hule se tendrá una curva de γ_{\min} en función de la concentración inicial de hule diferente en cada caso y que a menor viscosidad del hule se requiere de menor rapidez de corte para llevar a cabo la inversión de fases para un contenido de hule constante.

Con respecto a la rapidez de agitación en suspensión esta se estimó con el método de Gates y col. [8] y en el caso del reactor de 2 litros esta fue de 679 rpm (para nivel de agitación de 10). En la serie experimental I (Tabla 1.4) se observó que cuando la rapidez de agitación durante la etapa de suspensión fue mayor 600 rpm se producían partículas pequeñas de difícil manejo e inclusive partículas tan reducidas como polvo. Es por ello que para la serie experimental II se decidió mantener en 500 rpm la rapidez de agitación durante las etapas de suspensión y agotamiento (ver Tabla 1.9), para obtener un tamaño de partícula de fácil manejo.

1.6-SI Conclusiones de la Serie Experimental I

1. A partir de la información recopilada en la revisión bibliográfica y de los resultados obtenidos en las síntesis preliminares de HIPS en masa-suspensión realizadas en este capítulo, se establecieron la formulación y las condiciones de síntesis (Tablas 1.4, 1.7, 1.9 y ref. [15, 16]) que sirvieron como base para el trabajo realizado en los capítulos posteriores.
2. Para los hules empleados en esta serie experimental el nivel de agitación mínimo requerido para la inversión de fases se encuentra por debajo del valor que proporciona el método de Freeguard y Karmarkar. Se considera que esto se debe a la menor viscosidad que presentan tanto hule Taktene 1202 como los copolímeros de estireno-butadieno empleados en la síntesis.
3. De acuerdo a las observaciones realizadas el tipo y la cantidad de iniciador empleados en las síntesis mostraron fuerte influencia sobre la forma y el tamaño de las partículas de hule en los HIPS siendo posible obtener un HIPS con morfología tipo cápsula o “core-shell” sin emplear copolímeros en bloque.
4. Los materiales sintetizados empleando hule Taktene 1202, ya sea solo (síntesis 04, 05, 06 y 08) o en mezcla (síntesis 02) presentan dos relajaciones en la zona de baja temperatura. Los resultados obtenidos de los análisis realizados indican que esto no

se debe a las condiciones de síntesis, ni a la formulación empleada, ni al procesamiento del material. Los materiales citados se sintetizaron en dos reactores diferentes (de 10 gal y de 2 litros), y en ambos los casos la presencia de las dos relajaciones persiste. La hipótesis en este punto es que este comportamiento está asociado a las características del hule Taktene 1202.

Tabla 1.6. Formulación base para los HIPS

Reactivos	% masa
Monómero	92.00
Hule total	8.00
Solución de hule en monómero	100.00
Plastificante	1.50
Antioxidante	0.20
Desmoldante	0.05
Agente de suspensión	0.16
Agente de dispersión	0.29
Saturante	0.14
Relación en peso H ₂ O / Soln. Hule	1.60

Nota: En la tabla se toma como base de cálculo 100% de solución de hule en monómero de estireno. Los porcentajes de los demás reactivos se refieren a dicha base.

SERIE II

1.4-SII Desarrollo experimental de la Serie II

1.4.0-SII Objetivo

El objetivo de esta experimentación fue el de observar el efecto de la rapidez de agitación en las características de las partículas reforzantes y el de éstas a su vez en las propiedades mecánicas de los HIPS, en particular se buscó observar el efecto de la rapidez de agitación en las relajaciones que aparecen en la zona de baja temperatura en los termogramas del análisis mecánico dinámico.

1.4.1-SII Estrategia

Para el estudio del efecto de la rapidez de agitación se emplearon las condiciones que se muestran en la tabla 1.7. Para las etapas de suspensión y agotamiento el nivel de agitación se mantuvo constante en 500 rpm en todos los casos.

Tabla 1.7. Matriz de experimentos Serie II

Id	% PB	rpm (masa)	rpm (suspensión)
11	7.4	100	500
11r	8.0	100	500
12	8.0	150	500
13	8.0	200	500
14	8.0	250	500
15	8.0	300	500

Nota: La base de cálculo es la solución de hule en monómero de estireno y los porcentajes de los demás reactivos se refieren a dicha base.

1.4.2-SII. Síntesis

Esta serie de reacciones se llevó a cabo en un reactor de vidrio de dos litros de capacidad como el que se muestra en la Figura 1.2., la formulación y las condiciones de síntesis empleadas se resumen en las Tablas 1.8 y 1.9.

1.5-SII. Resultados y discusión sobre la caracterización de la Serie experimental II

En la Figura 1.17 se muestran los resultados de la determinación del porcentaje de sólidos para la etapa de masa, se observa un comportamiento cercano a la línea recta para todas las síntesis en el intervalo de tiempo analizado. Un punto interesante es que para las síntesis H14 y H15 el avance en el porcentaje de sólidos observó un pequeño retraso respecto de las otras síntesis; esto se atribuye a que al trabajar a un mayor nivel de agitación la viscosidad del medio de reacción se reduce, causando una mejora en la transferencia de calor, lo que se tradujo en una pequeña baja de alrededor de 1 °C en la temperatura promedio de reacción, aun manteniendo el mismo *set point* en el recirculador.

Tabla 1.8. Formulación Serie II

Reactivo	% masa
Monómero	92.00
Hule	8.00
Solución de hule en monómero	100.00
Relación en peso H ₂ O / Soln. Hule	1.60
Plastificante (aceite mineral)	1.50
Antioxidante (Irganox 1076)	0.10
Desmoldante (sal de ácido esteárico)	0.05
Agente de suspensión (copolímero de ácido acrílico y acrilato de 2-etil hexilo)	0.16
Agente dispersante (naftalen sulfonato de sodio)	0.29
Saturante (cloruro de sodio)	0.14

Nota: En la tabla se toma como base de cálculo 100% de solución de hule en monómero de estireno. Los porcentajes de los demás reactivos se refieren a dicha base.

Tabla 1.9. Condiciones de proceso para la síntesis de la Serie II

% peso iniciador BPO			T (°C)			r.p.m.		
M	S	A	M	S	A	M	S	A
0.0600	0.2475	0.1650	91	91	91	Tabla 1.7	500	500

Nota: 1) Las letras M, S o A hacen referencia a las distintas etapas de la síntesis: masa, suspensión o agotamiento.
2) el porcentaje en peso del iniciador considera partes activas del mismo.

1.5.1-SII. Cinética de polimerización en la etapa de masa

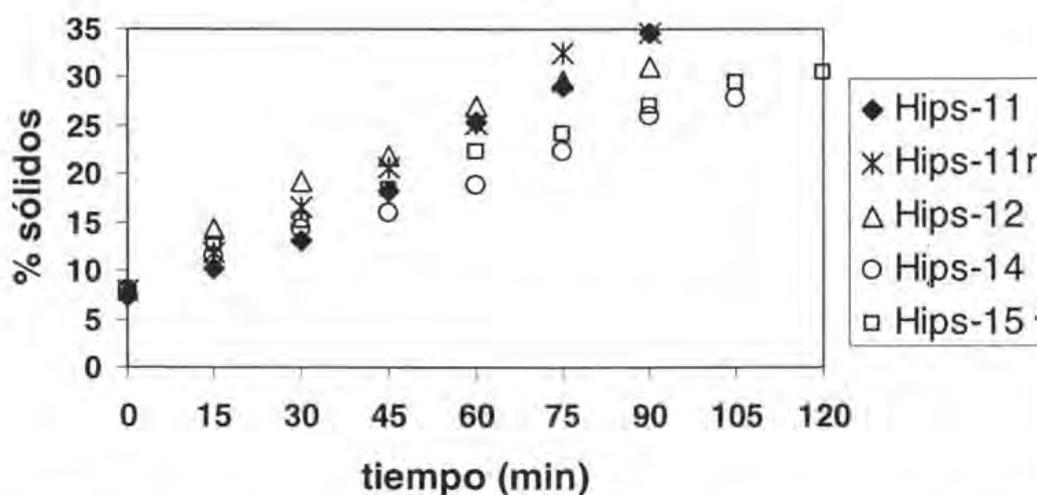


Figura 1.17: Evolución del porcentaje de sólidos en el tiempo para la polimerización de HIPS en la etapa de masa a diferentes rapidezces de agitación.

1.5.2-SII Caracterización física

En otro punto, en la Tabla 1.10 se encuentran los resultados de cromatografía de permeación en gel, GPC, para la fracción soluble en tetrahydrofurano de los HIPS sintetizados en esta serie. Se observa que los pesos moleculares de los diferentes materiales son comparables por lo que no se espera que esta variable incida en los resultados de resistencia a pruebas mecánicas.

Tabla 1.10. Distribución de peso molecular promedio de la Serie II

Material	Mn x 10 ⁻³	Mw x 10 ⁻³	Índice de polidispersidad
11	59	188	3.18
11r	68	159	2.32
12	73	156	2.14
13	73	167	2.29
14	81	181	2.23
15	52	110	2.10

En la Tabla 1.11 se muestran los resultados de la determinación de tamaño promedio de partícula de hule y el diagrama de dispersión de datos correspondiente se presenta en la Figura 1.18. Se observa cómo el tamaño de las partículas va disminuyendo de manera casi lineal conforme se incrementa el nivel de agitación, lo cual está de acuerdo con los reportes anteriores [2], hasta llegar a 250 y 300 rpm, donde la disminución de tamaño es pequeña. Al respecto se ha reportado [13] para el caso de ABS, que puede presentarse aglomeración de partículas a alto corte. En la misma Tabla 1.11 se encuentran los resultados de la determinación de % gel, índice de hinchamiento y % injerto. Los valores de las cantidades mencionadas se observan muy cercanos para todas las síntesis, salvo la H11 en la que se empleó menor cantidad de hule.

Tabla 1.11 Fase insoluble en THF y tamaño prom. de partículas de los HIPS de la Serie II

Síntesis	Fase insoluble en MEK			Tamaño de partícula, μm		
	% gel	índice de hinchamiento	% injerto	media	moda	mediana
11	17.7	7.6	122	7.8	7.2	7.5
11r	21.8	6.5	173	6.7	6.3	6.3
12	21.5	6.8	169	5.1	4.8	4.8
13	21.0	6.6	163	2.9	2.8	2.7
14	20.2	6.8	152	0.4	0.2	0.3
15	22.0	5.8	175	0.3	0.2	0.2

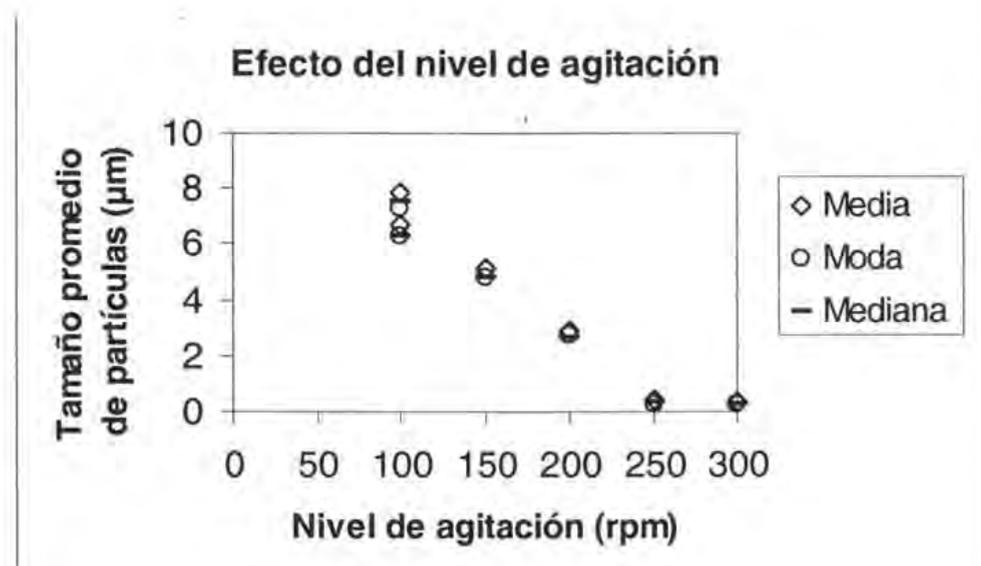


Figura 1.18: Efecto de la rapidez de agitación de la etapa de masa en el tamaño de partícula

1.5.4-SII. Pruebas de resistencia al impacto

Los resultados de la prueba de resistencia al impacto Izod se muestran en la Figura 1.19., donde se observa un máximo en la energía de impacto para el material H13. Al respecto se ha reportado [2, 17] que existe un valor crítico de tamaño de partícula de hule alrededor de $1\ \mu\text{m}$, por debajo del cual no se obtiene buen reforzamiento. En principio, esto explica el menor desempeño en los materiales con partículas pequeñas H14 y H15. Por otro lado, también se ha reportado [2] que con partículas grandes ($\approx 6\ \mu\text{m}$) la resistencia al impacto disminuye, este es el caso de los materiales H11, H11r y H12 (véase la Figura 1.19). Todos los materiales, salvo los de partícula pequeña (H14 y H15) presentan un buen nivel de resistencia al impacto Izod pues típicamente HIPS comerciales de grado inyección exhiben valores alrededor de $85\ \text{J/m}$ [2].

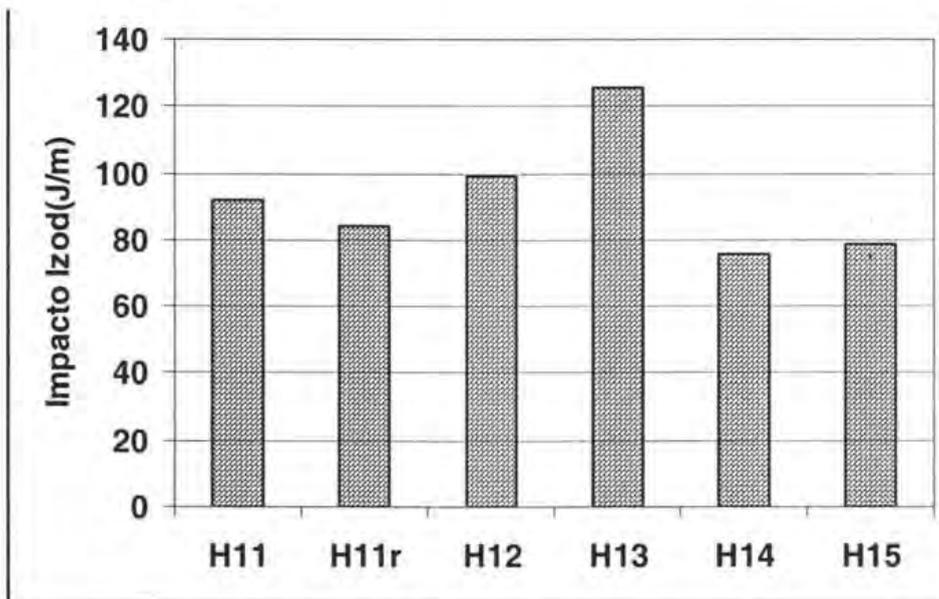


Figura 1.19: Resistencia al impacto Izod

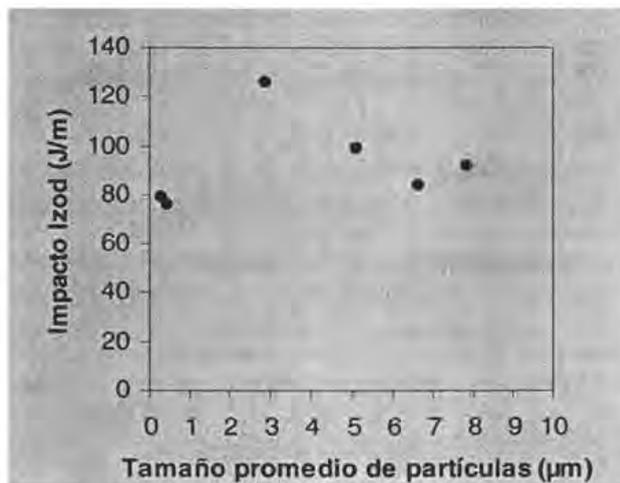


Figura 1.20: Efecto del tamaño promedio de partículas de hule en la resistencia al impacto.

1.5.5-SII. Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

En la Figura 1.21 se muestra el comportamiento de la tangente delta para los materiales de esta serie, también conocida como tangente de pérdidas debido a que relaciona el módulo de pérdidas con el módulo de almacenamiento es decir es una medida de la razón de la deformación no recuperable o viscosa del material respecto de la deformación recuperable o elástica del mismo. Prácticamente no se observa variación en la relajación asociada a la transición vítrea de la matriz de poliestireno, mientras que en la relajación asociada a la transición vítrea del hule sí se observan diferencias más importantes, dichas diferencias deben estar asociadas al tamaño de partícula [2] o bien acuerdo a Turley y Keskkula [18], pueden estar asociadas a la fracción volumen de las partículas de hule, la cual es dependiente de la rapidez de agitación. Por otra parte, los HIPS H11r y H15 son los que presentaron mayor porcentaje de gel (ver tabla 1.11) y precisamente estos son los que presentan los valores más altos en el máximo de tan delta que aparece a menor temperatura y que corresponde con la transición vítrea del hule. A este respecto Turley y Keskkula [18] reportan que una mayor fracción volumen de la fase hule se traduce en mayor área bajo el máximo en la tangente delta, lo cual se observa claramente para el material H15 (Figura 1.21) con la relajación que corresponde a la transición vítrea del hule más pronunciada de todos los materiales. En este mismo sentido se aprecia que el material con menor área bajo la curva de tangente delta es el H11 cuyo contenido de gel es el menor, aunque la razón de este comportamiento es que se sintetizó con una cantidad de hule ligeramente menor (ver Tabla 1.7). Al igual que en el caso de algunos materiales de la Serie I, se observa la presencia de la relajación adicional en la zona de baja temperatura, en este caso para todos los materiales de la serie II.

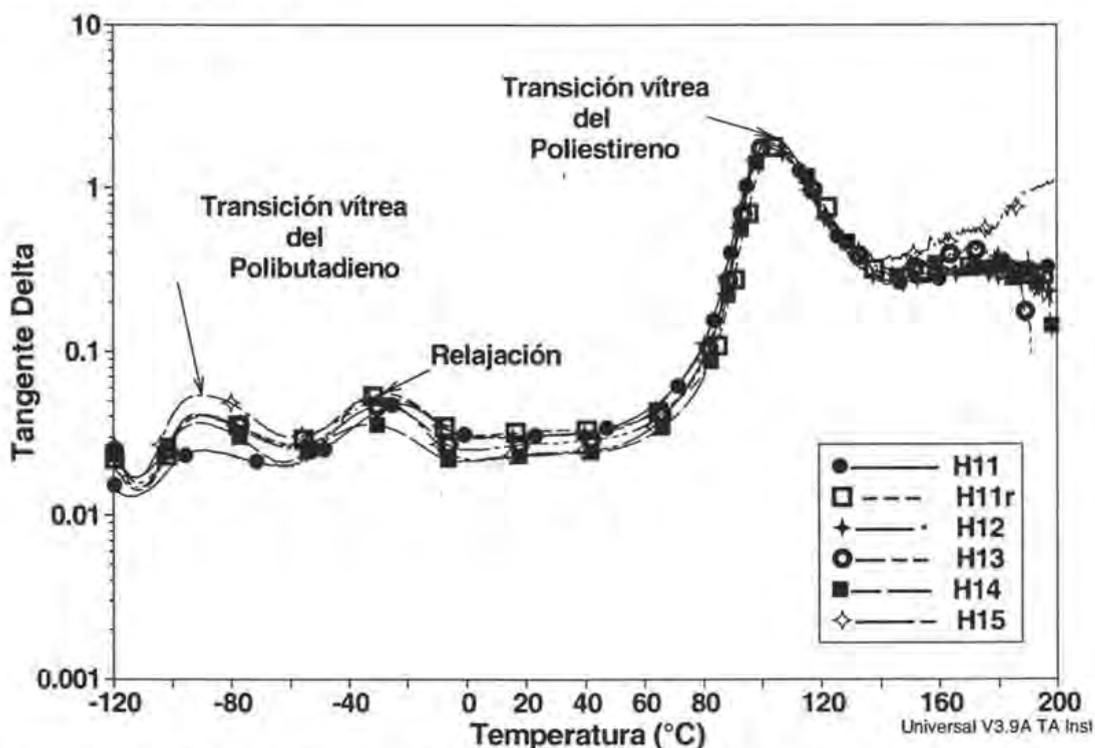
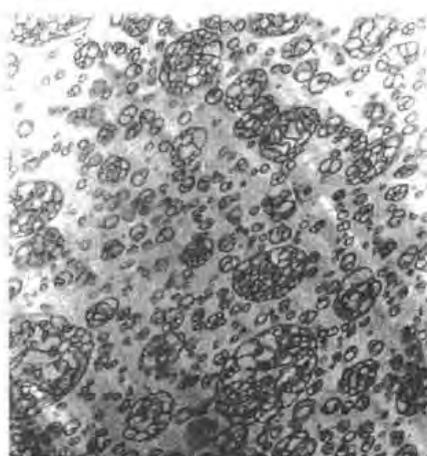


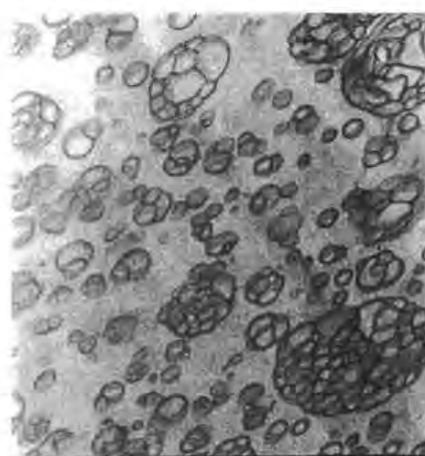
Figura 1.21: Propiedades mecánicas dinámicas para la serie experimental II. Tangente delta en función de la temperatura a 1 Hz de frecuencia.

1.5.6 –SII Morfología

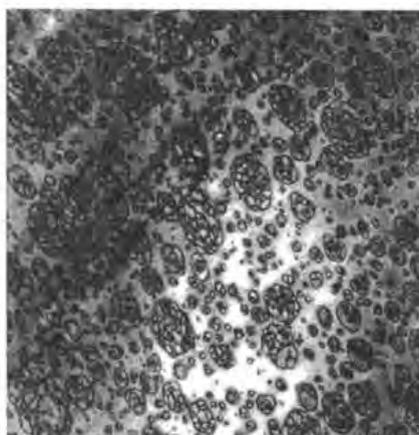
En las Figuras 1.22, 1.23 y 1.24 se muestran las micrografías de los HIPS, en las cuales se aprecian partículas bien definidas, lo que indica que se completó la inversión de fases. La forma de las partículas en todos los materiales es esencialmente la misma: de tipo célula (también conocida como salami) y tipo cápsula (partículas con una sola oclusión), lo que es reflejo de las condiciones de síntesis. Se aprecia a simple vista la reducción de tamaño de partícula conforme aumenta el nivel de agitación en la etapa de masa (ver Tabla 1.11). Lo anterior coincide con los resultados del efecto de la rapidez de agitación en el tamaño de partícula mostrados en la Figura 1.20.



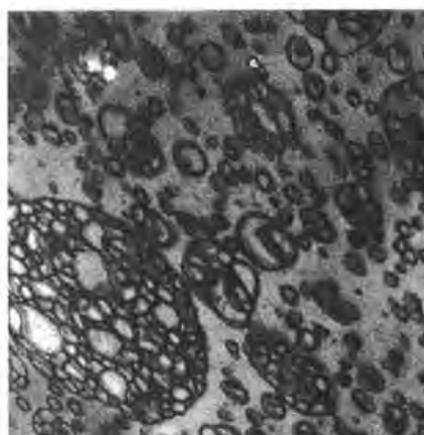
H11 5000X



H11 10000X



H11r 5000X



H11r 10000X

Figura 1.22: Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de HIPS H11 y H11r. La fase oscura (teñida con OsO_4) corresponde al hule PB, la fase clara al PS.

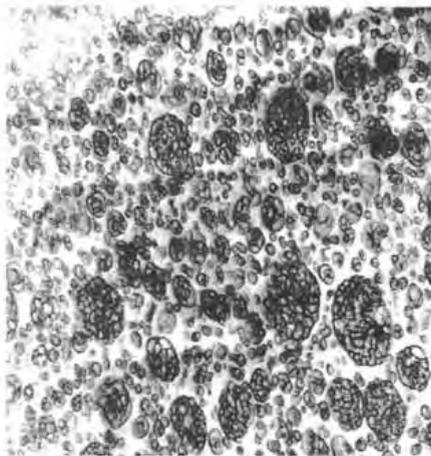
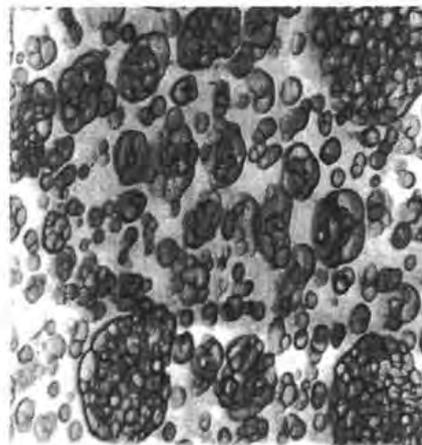
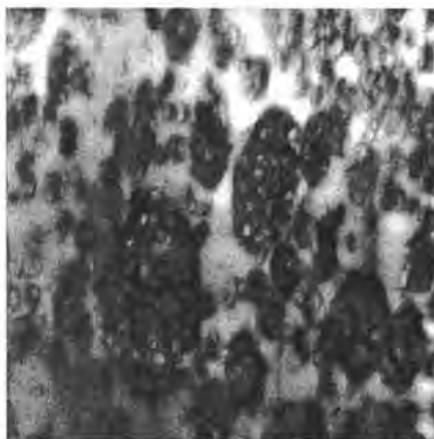
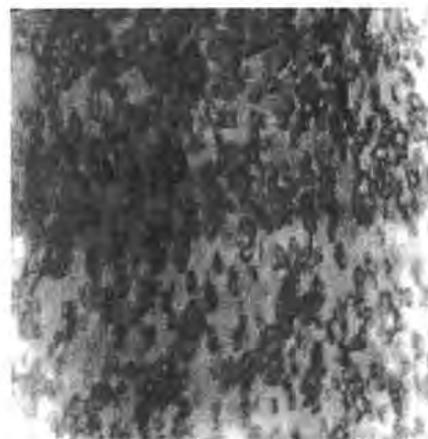
**H12 5000X****H12 10000X****H13 10000X****H14 10000X**

Figura 1.23: Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de HIPS H12, H13 y H14. La fase oscura (teñida con OsO_4) corresponde al hule PB, la fase clara al PS. Se indica el aumento utilizado.

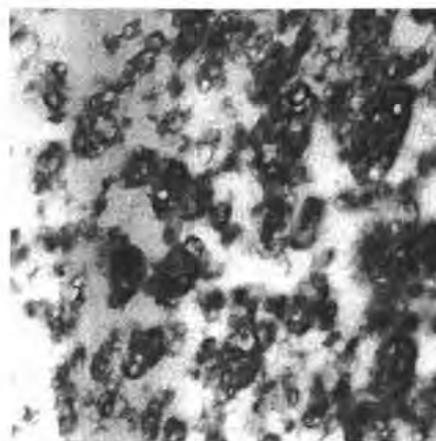
**H15 10000X**

Figura 1.24: Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión del HIPS H15. La fase oscura (teñida con OsO_4) corresponde al hule PB, la fase clara al PS. Se indica el aumento utilizado.

1.6-SII Conclusiones de la Serie Experimental II

1. A partir de la experimentación sistemática llevada a cabo para esta serie fue posible observar el efecto de la rapidez de agitación en las características de las partículas de hule y en las propiedades mecánicas de los HIPS observándose disminución en el tamaño de partículas, un máximo en la resistencia al impacto y variación en la magnitud de las relajaciones que aparecen a temperaturas bajas en los termogramas.
2. En todos los casos se observaron dos relajaciones en la zona de baja temperatura de los termogramas de DMA lo que confirma que la relajación adicional esta asociada con la estructura del hule empleado como reforzante, este aspecto se estudiará a mayor profundidad en el capítulo 3 de este trabajo.
3. Los resultados indican que los cambios en el tamaño de partícula inducidos por la rapidez de agitación ejercen influencia sobre el tamaño (área bajo la curva) de las relajaciones observadas a baja temperatura, las cuales están asociadas tanto en la relajación que aparece a menor temperatura (y que corresponde a la transición vítrea del hule), como con la que aparece adyacente a esta, y sobre la cual se discutirá su origen en el capítulo 3 de este trabajo.

1.7 Conclusiones del Capítulo 1

- A. La formulación y las condiciones de síntesis definidas en este capítulo son adecuadas para la síntesis de HIPS a nivel laboratorio.
- B. De acuerdo a los resultados de la serie I (HIPS 08) es factible obtener la morfología "core-shell" o cápsula empleando únicamente un elastómero tipo PB en la síntesis de HIPS.
- C. La adición de monómero de divinil benceno en la síntesis de HIPS incrementa la rapidez de polimerización y la rigidez del producto como se muestra en los resultados de la serie I.
- D. La presencia de la relajación adicional alrededor de -30 C en las curvas de Tangente delta de los HIPS de la serie II y algunos de la serie I esta asociada directamente al empleo de un hule alto cis (Taktene 1202), la naturaleza de esta relajación se explicará en el capítulo tres donde se analiza el efecto de la microestructura de los elastómeros reforzantes en las propiedades mecánicas dinámicas de los HIPS

1.8. Bibliografía

1. C. B. Bucknall, *Toughened plastics*, Applied Science, London, 1977, págs. 27 – 48.
2. Mark et al. (eds.), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., 2nd ed. Vol. 16, 1985, págs. 88 – 106.
3. G. F. Freeguard, M. Karmarkar, *The Production of Rubber-Modified Polystyrene. I. Rheological Behavior of The Polymerizing System*, Journal of Applied Polymer Science Vol. 15 pp. 1619-1655 (1971).
4. G. F. Freeguard, M. Karmarkar, *The Production of Rubber-Modified Polystyrene. II. The significance of Shear in the Phase Inversion*, Journal of Applied Polymer Science Vol. 15 pp. 1657-1663 (1971).
5. G. F. Freeguard, M. Karmarkar, *The Production of Rubber-Modified Polystyrene. Some Criteria Influencing the Selection and Design of the Agitator System*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 16, pp. 69-82 (1972).
6. Calvin E. Schildknecht, Irving Skeist, *Polymerization Processes*, A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, New York, 1974.
7. E. Trommsdorff, C. Schildknecht, *Polymer Processes, High Polymers X*, Interscience, 1956.
8. L. Gates et al., Chem. Eng., May 24 (1976).
9. *Standard Test Method for Specific Gravity (Relative Density) and Density of Plastics by Displacement: ASTM D 792*.
10. *Ethapol 1000* © Akzo Nobel Chemicals Inc., Impreso en Rovigo, Italia, 2001.
11. *Standard Test Method for Rubber, Raw-Determination of Gel, Swelling Index and Dilute Solution Viscosity: ASTM D 3616-88*.
12. E. R. Wagner; L. M. Robeson, *Rubb Chem Technol*, 43, 1129 – 1137 (1970).
13. C. Keith Riew (ed.), *Rubber-Toughened Plastics*, Advances in Chemistry Series 222, American Chemical Society, 1989, pág 17.
14. Mark et al. (eds.), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc, 2nd ed. Vol. 5 p. 299 y Vol. 16 p. 106 y 145, 1985.
15. Chi-Chin Chen, *Polymer Reaction Engineering*, 6(3&4), 145-192, (1998).
16. A. Estenoz et al. *Bulk Polymerization of Styrene in the Presence of Polybutadiene. The use of Bifunctional Initiators*, J. Appl. Pol. Sc; 62:917-939 (1996).
17. Y. Okamoto et al., *Macromolecules* 24, 5639 – 5644, (1991).
18. S. G. Turley; H. Keskkula, *Polymer* Vol 21 págs. 466 – 468, (1980).

CAPÍTULO DOS

Control de la Morfología

2.1. Introducción.

Dos características que determinan en buena medida el desempeño de las mezclas poliméricas tipo ABS y HIPS son la forma y el tamaño de las partículas de hule [1, 2, 3] dispersas en matrices rígidas. Estas dos características influyen no sólo en las propiedades mecánicas sino también en las propiedades ópticas de estos materiales, por esta razón su control es esencial para obtener materiales con propiedades balanceadas.

Actualmente existe una demanda importante de materiales con propiedades balanceadas para diferentes aplicaciones. Este balance de propiedades puede conseguirse con materiales cuya fase dispersa esté formada principalmente por partículas de hule pequeñas (submicrón) con morfología celular o de cápsula [4] (conocida como “core-shell” por tener una única oclusión). Las partículas pequeñas en forma de cápsula y célula dan como resultado buenas propiedades ópticas ya que los materiales con este tipo de partículas al ser moldeados por inyección presentan superficies lisas (de baja rugosidad) lo cual permite que tengan mejor capacidad de reflejar la luz o de “brillar” o bien en el caso de materiales transparentes que la luz pase a través del material sin absorberse ni reflejarse y en el caso de materiales translúcidos sólo parte de la luz se absorbe y el resto es reflejada [5]. Este tipo de pequeñas partículas se puede obtener por dos rutas principalmente. La primera es utilizando copolímeros en bloque tipo SBR (por sus siglas provenientes del inglés *Styrene Butadiene Rubber*) en la síntesis de HIPS en lugar del PB y la otra es incrementando el porcentaje de injerto del hule PB [4].

Un argumento en contra del uso de copolímeros en bloque es que su alto costo los vuelve poco atractivos. Sin embargo, en esta sección se mostrará cómo con pequeñas cantidades (< 1% en masa) de estos materiales tipo SBR (específicamente diseñados para esto), se obtiene una modificación considerable en las características estructurales de los materiales tipo HIPS y, por lo tanto, en sus propiedades mecánicas y de apariencia, lo que constituye una opción para la síntesis de HIPS con propiedades balanceadas.

Por otro lado para incrementar el nivel de injerto en los elastómeros es posible generar grupos activos en las cadenas de hule [4, 5], los cuales sirven de sitios de injercción una vez iniciada la polimerización en masa. Se ha reportado que con esto se consiguen grados de injerto entre 30 y 100% antes del punto de inversión de fases. En otras propuestas se sugiere el uso de hules de baja viscosidad y adición de una mayor cantidad de iniciador, pero esto presenta el inconveniente de que la polimerización puede volverse difícil de controlar [3] aunado a una disminución en el peso molecular de la matriz de PS.

En este Capítulo 2 se estudiará cómo controlar la morfología y el tamaño de partículas de hule, a través de la manipulación simultánea de la rapidez de agitación y la adición de pequeñas cantidades de copolímeros en bloque del tipo SBR de macro y microestructura controladas buscando obtener materiales con balance en propiedades.

2.2. Objetivos.

El objetivo general de este capítulo es el de determinar el efecto combinado de la adición de pequeñas cantidades de compatibilizantes tipo SBR de macro y microestructura controlada (micro estructura entendida como el % en mol de isómeros cis, trans y vinilo en las cadenas de PB) y del nivel de agitación en la forma de partículas y el tamaño promedio de las mismas. El objetivo particular consiste en obtener la morfología tipo “*core-shell*” empleando mayoritariamente PB como modificador de impacto en la síntesis de HIPS.

2.3. Antecedentes

a) Factores que afectan el tamaño de partícula

De acuerdo a Flumerfelt [6] el diámetro crítico de rompimiento de gotas de fluidos viscoelásticos sometidos a campos de esfuerzo cortante simple está gobernado por tres parámetros principales: el esfuerzo de corte, la razón de viscosidades de las dos fases (continua y dispersa) y la tensión interfacial entre ellas (ver ec. 2.1)

Ecuación de Flumerfelt [6]

$$D_c = K' \frac{\sigma}{\tau} \left(\frac{\eta_d}{\eta_c} \right)^\alpha \quad (2.1)$$

$$\tau \propto \frac{\eta_c}{\lambda} \quad (2.2)$$

donde D_c es el diámetro crítico de ruptura de gotas; K' y α son constantes; λ es la constante de tiempo (de qué proceso); σ es la tensión interfacial; η_d es la viscosidad de la fase dispersa; η_c es la viscosidad de la fase continua y τ es el esfuerzo de corte. De la ecuación (2.1) se sigue que el diámetro crítico de rompimiento de gotas puede disminuirse incrementando el esfuerzo cortante, disminuyendo la tensión interfacial, o bien disminuyendo la viscosidad de la fase dispersa.

b) Morfología de partículas de la fase dispersa

La polimerización de estireno en presencia de copolímeros en di-, tri- o multi-bloques de estireno-butadieno produce una variedad de estructuras en las partículas (ver Figura 2.1): cápsula (*core-shell*), cilindro o barra (*rod*), gota, laberinto (*maze*), célula, rizo (*coil*), coraza (*shell*), pasando por agrupación de barras y agrupación de gotas.

El modelo de Echte

A partir de la información generada por otros autores Echte esboza un modelo (ver figura 2.3 y ref. [3]) que pretende explicar de manera general los cambios en la forma de las partículas compuestas en los HIPS. En este se menciona que si el estireno se polimeriza en presencia de copolímeros en bloque los dominios de estos se conservan en solución en forma de micelas que retienen la estructura del copolímero en bloque original (figura 2.2),

siempre que la concentración del copolímero exceda un valor crítico de alrededor del 9% (concentración donde los rizos de moléculas individuales en solución entran en contacto). Si durante la polimerización de estireno hay reacciones de injerto en la parte polibutadieno del copolímero SBR y si el contenido de poliestireno excede un cierto límite crítico, entonces, la estructura de las micelas cambia de acuerdo al cambio estructural correspondiente en el copolímero en bloque original (figura 2.3), como si hubiera tenido un contenido de estireno mayor desde el principio. Si este cambio sucede antes de la inversión de fases, la forma de las partículas corresponde a la estructura de un copolímero en bloque con mayor contenido de estireno.

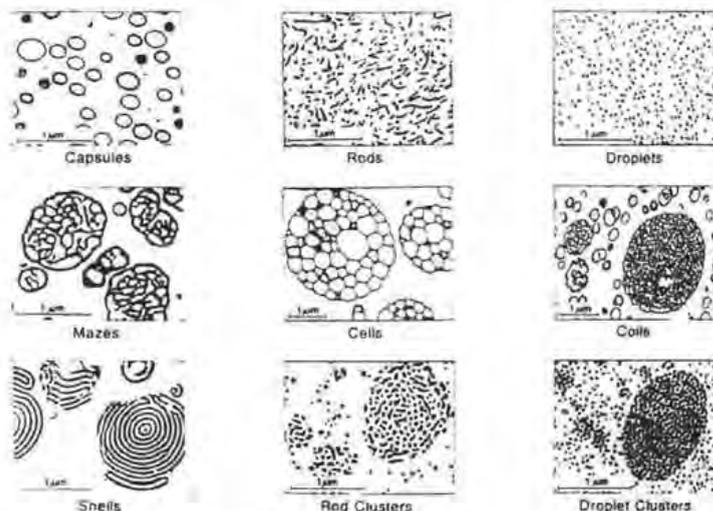


Figura 2.1. Formas de partículas observadas al polimerizar poliestireno en presencia de copolímeros en bloque de estireno y butadieno. (Reimpreso con permiso de la referencia [3]. Derechos reservados 1989 American Chemical Society).

En este trabajo de tesis mostramos que es posible emplear una ruta alterna para controlar la morfología de las partículas empleando polibutadieno como modificador principal (alrededor de 8%) y una cantidad menor al 1% de un copolímero en bloque SBR de macro y micro estructura controladas.

c) Materiales con balance de propiedades mecánicas y propiedades ópticas

En años recientes ha existido un interés especial por la morfología de las partículas ya que las diferentes formas representan la posibilidad de preparar materiales con propiedades ópticas y mecánicas balanceadas. Ejemplo de esto es la patente Demirors y colaboradores [4] U.S. Patent No. 5, 959, 033 donde se protege un proceso de polimerización en masa para la obtención de HIPS y ABS y para la obtención de un hule (no en bloques) con un grado de injerto definido por la razón hule injertado/hule total- entre 30 y 100% antes del punto de inversión de fases. Los autores mencionan que el balance polímero injertado/polímero en la matriz se traduce en una mejora en propiedades físicas y una ventaja económica y es posible obtener inclusive un material con buena transparencia con

partículas densas sin oclusiones con tamaño promedio de $0.1 \mu\text{m}$ para HIPS y de 0.05 a $2 \mu\text{m}$ en el caso de ABS.

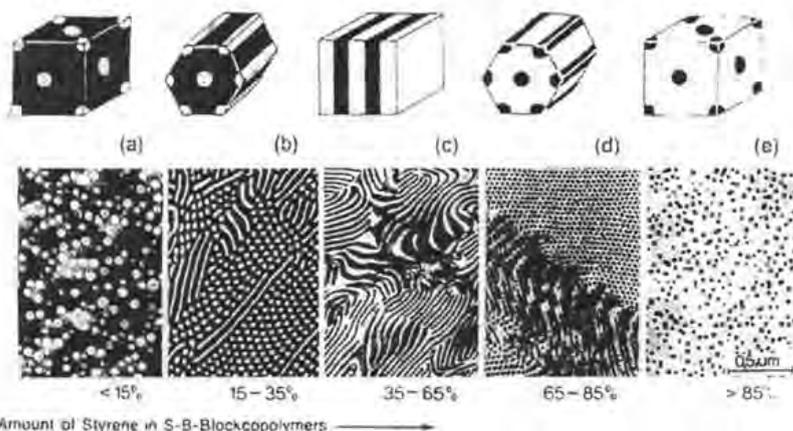


Figura 2.2 Esquema de las estructuras de copolimeros dibloque SBR en función de la composición. (Reimpreso con permiso de la referencia [3]. Derechos reservados 1989 American Chemical Society).

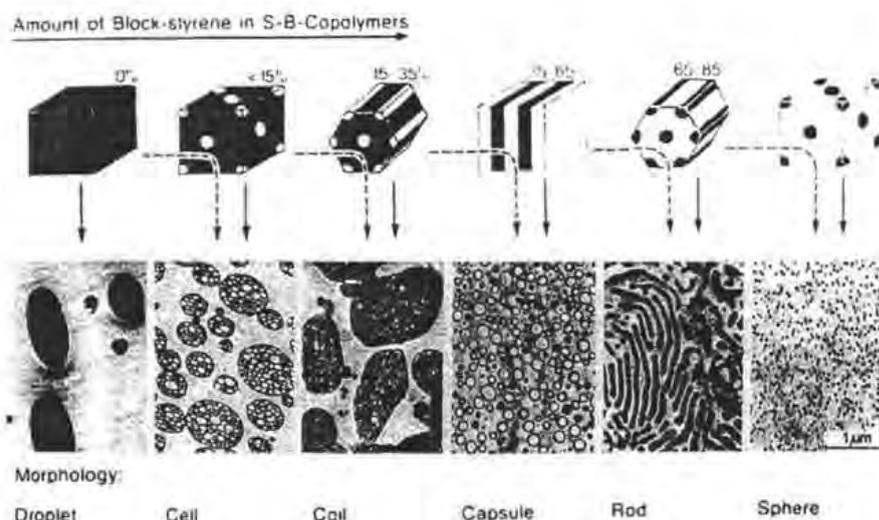


Figura 2.3. Morfología de partículas sin injerto (línea continua) y con injerto (línea discontinua) (Reimpreso con permiso de la referencia [3]. Derechos reservados 1989 American Chemical Society).

El proceso patentado por Demirors y col. presenta algunas desventajas en relación con su aplicación, para obtener los sitios activos para la reacción de injercción se requiere que la disolución de hule en monómero se realice a temperaturas por debajo de 25°C , preferentemente a -25°C lo cual resulta impráctico, ya que en la industria con frecuencia se calienta la solución hule/monómero para promover la disolución del hule, principalmente cuando se emplean cantidades superiores al seis por ciento.

Otra aproximación es la que emplean G. Ramírez y col. [5] partiendo de la patente de Solomon y col. U.S. Patent Number 4, 581, 429 [7]. Ellos obtuvieron materiales de poliestireno y polimetacrilato de metilo con hule injertado que exhibían morfologías tipo

celular, lamelar y cápsula. Las cadenas del hule empleado cuyo peso molecular iba desde <10,000 hasta >200,000 tenían sitios de injerencia generados a partir de la reacción de un protón alílico de la cadena de hule con un iniciador, y de la inserción en este sitio de un radical libre estable de tipo nitróxido (figura 2.4) a través de la captura del radical generado en la cadena de hule.

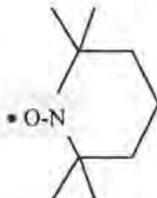


Figura 2.4. Radical libre estable 2,2,6,6-TetraMetil-1-PiperidinilOxi (TEMPO)

Los autores mencionan que la morfología obtenida es una función de la razón:

$$\frac{\text{longitud promedio de la cadena de hule}}{\text{\# grupos nitróxido unidos a la cadena}} \quad (2.3)$$

que en realidad es una medida inversa del número de sitios de injerencia por cadena de polímero. La morfología obtenida en orden creciente de la expresión (2.3) es:

$$\text{lamela} < \text{cápsula} < \text{célula}$$

Los materiales fueron sintetizados en sistemas con agitación y sin agitación obteniendo la morfología tipo cápsula en ambos casos, para hules con peso molecular entre 100,000 y 200,000 cuando el valor de la expresión (2.3) se encontraba entre 6000-7000. Sin embargo, a pesar de los extensos estudios de síntesis en laboratorio y mecanísticos [8], el empleo de nitróxidos es una técnica que a la fecha no tiene aplicación a nivel industrial. Además, los nitróxidos son aditivos que actualmente presentan costos elevados, aun los primeros compuestos con los que se probó la polimerización controlada como la 2,2,6,6-TetraMetil-1-PiperidinilOxi llamada TEMPO, el oxo-TEMPO y el hidroxil-TEMPO [7] (ver Figura 2.4), sin mencionar los compuestos para controlar polimerización de ciertos monómeros específicos, como los desarrollados por compañías como CIBA [9] y Atofina [10], entre otras.

Por otra parte, Boutillier y Forges [10] en la patente norteamericana U.S. Patent Number 6,255,402, protegen un proceso que hace posible obtener un polímero vinil aromático de alto impacto empleando radicales libres estables (semejantes a los nitróxidos) cuyas partículas presentan morfologías diferentes a la típica de salami obteniendo laberinto, cebolla y cápsula a través de la funcionalización de un hule vía extrusión. La argumentación proporcionada por Boutillier para buscar la morfología tipo cápsula es que las partículas con multi-oclusiones (salami, laberinto y cebolla) generalmente son sustancialmente más grandes que las partículas con morfología de cápsula, y que, por lo general, entre mayor es el contenido de oclusiones en una partícula, ésta crece más. Por lo anterior las partículas tipo cápsula que presentan menor tamaño provocan que la superficie de materiales poliméricos base monómero vinil aromático presenten mayor brillo.

2.4. Desarrollo experimental.

2.4.1 Estrategia.

Inicialmente se planteó un diseño de experimentos factorial a partir del cual se seleccionaron los experimentos que se consideraron más importantes para la observación de los efectos de interés.

- Rapidez de agitación.
- Contenido de copolímero en bloque SBR.
- Contenido de estireno en forma de bloque dentro del copolímero SBR.
- Contenido de isómero vinilo-1, 2

En la Tabla 2.1 se muestran las cantidades y las características de los hules empleados para la síntesis de HIPS de este capítulo.

Tabla 2.1. Diseño de Experimentos

HIPS	Agitación durante etapa de masa, rpm	SBR empleado	SBR (% peso)	PB LVB (% peso)	% bloque-PS esperado en SBR	% vinilo-1,2 en b-PB esperado en SBR
H LVB	120	---	0	8.00	--	--
H I	100	SBR5	0.25	7.75	30	10
H V	300	SBR16	0.25	7.75	60	45
H VII	100	SBR3	1.00	7.00	60	10
H IX	300	SBR8	0.25	7.75	30	10
H XI	100	SBR12	1.00	7.00	30	45
H XV	300	SBR4	1.00	7.00	60	10

2.4.2 Síntesis

2.4.2.1 Modificadores

Los copolímeros en bloque SBR compatibilizantes (Tabla 2.1) lo mismo que el polibutadieno utilizado como modificador base para esta serie de materiales (PB LVB, Solprene 200 de Dynasol-Elastómeros) fueron sintetizados vía polimerización aniónica en solución de ciclohexano como se describe en la literatura [11, 12].

Debido a los parámetros de copolimerización de los monómeros de estireno y butadieno (razones de reactividad: $Bd = 15.5$ y $St = 0.04$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, en ciclohexano, referencia [11]) el butadieno que es menos reactivo respecto de la copolimerización, se homopolimeriza preferentemente y conforme éste se agota, puede formarse un segmento de composición mezclada formándose un copolímero en bloque gradual del tipo



Sin embargo, si se agota el butadieno también es posible preparar copolímeros con estructura de dibloques puros $[B]_n - [S]_m$.

2.4.2.2 HIPS

Los HIPS H I, H V, H VII, H IX, H XI, H XV y el material comparativo para esta serie H LVB, se sintetizaron a través del proceso de masa suspensión en un reactor CEMCO^{MR} de 1 galón de capacidad equipado con detector de rpm, sensores de temperatura y presión, e impulsores de ancla y propela. Se utilizó un baño de aceite con control de temperatura para calentar el reactor y N₂ gas para desplazar al O₂ presente en el reactor. La formulación empleada para las síntesis de HIPS se resume en la Tabla 2.2, dicha formulación fue esencialmente la misma para todos los experimentos, variando únicamente la mezcla de hules PB LVB y SBR de acuerdo a la Tabla 2.3. Por otro lado en la Tabla 2.4 se encuentran las condiciones de síntesis empleadas para esta serie de experimentos.

Tabla 2.2. Formulación base para los HIPS

Reactivos	% peso
Monómero	92.00
Hule total	8.00
Solución de hule en monómero	100.00
Plastificante	1.50
Antioxidante	0.20
Desmoldante	0.05
A. Suspensión	0.16
A. Dispersión	0.29
Saturante	0.14
Relación en peso H ₂ O / Soln. Hule	1.10

Nota: En la tabla se toma como base de cálculo 100% de solución de hule en monómero de estireno. Los porcentajes de los demás reactivos se refieren a dicha base.

Para la síntesis de HIPS se prepararon soluciones al 8% de hule (PB LVB o PB LVB + SBR) en monómero de estireno en el reactor (ver Tabla 2.3), estas soluciones se polimerizaron como sigue. El sistema de agitación se programó en 100 ó 300 rpm dependiendo del material en cuestión (excepto para la síntesis del material H LVB en la que se emplearon 120 rpm), se encendió también el baño térmico y se programó a 115 °C, al llegar a 60 °C se determinó el porcentaje de sólidos de la solución y en caso de ser necesario se adicionó una pequeña cantidad de monómero para ajustarlo en ocho por ciento. Cuando el reactor alcanzó los 95 °C se inyectó el iniciador de la etapa de masa (Trigonox 29) y se muestreó cada 15 minutos para determinar la conversión a través del porcentaje de sólidos. Minutos después de la inyección de iniciador, el reactor alcanzó los 105 °C a los que se mantuvo hasta que el valor del por ciento de sólidos se ubicó alrededor de 25, entonces, se agregó aceite mineral como plastificante, un antioxidante comercial Irganox 1076 y un agente desmoldante derivado del ácido esteárico. Se dejó proceder la reacción por algunos minutos más y después se adicionó 1650 ml de una dispersión acuosa formada por agente de suspensión, agente dispersante y saturante (sal de NaCl que evita que los

agentes de suspensión se disuelvan), se incrementó la rapidez de agitación a 300 rpm. (sólo para el caso en que la etapa de masa ocurrió a 100 rpm; en caso que la etapa de masa inició a 300 rpm, esta velocidad de agitación se mantuvo durante toda la síntesis) para formar una suspensión estable y se programó la temperatura del baño a 120 °C.

Tabla 2.3. Hules empleados en la síntesis de HIPS

HIPS →	H LVB	HI	HV	HVII	HIX	HXI	HXV
% PB LVB (Mn: 239,068; 8.63% vinilo)	8.0	7.75	7.75	7.0	7.75	7.0	7.0
ID SBR	---	SBR5	SBR16	SBR3	SBR8	SBR12	SBR4
% SBR	---	0.25	0.25	1.00	0.25	1.00	1.00
Mn SBR (GPC)	---	49,954	38,243	73,104	115,195	146,513	159,531

Cuando la temperatura del reactor alcanzó 115 °C, se agregó el iniciador de la etapa de suspensión (Trigonox 22E50), la reacción continuó por tres horas, después de lo cual se incrementó la temperatura del baño a 135 °C. Cuando el reactor alcanzó los 130 °C se agregó el iniciador de la etapa de agotamiento (Trigonox 101) y la reacción procedió durante dos horas más. Al final de la reacción se enfrió el reactor y el HIPS se recuperó en forma de perlas las cuales se lavaron en una solución acuosa de KOH con pH ≈ 12 para remover los restos de agentes de suspensión. Los materiales se secaron en un secador de charolas a 110 °C durante 2 hr, esta operación se realizó en dos ocasiones. Los materiales se empacaron y almacenaron a 23 °C como acondicionamiento previo para su procesamiento.

Tabla 2.4. Condiciones de síntesis empleadas para los HIPS

HIPS →		H LVB	HI	HV	HVII	HIX	HXI	HXV	
Etapas ↓	Masa	Rpm	120	100	300	100	300	100	300
		Temp. (°C)	105	105	105	105	105	105	105
		% Iniciador A	0.03	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
		% Sólidos	> 20.0	> 20.0	> 20.0	> 20.0	> 20.0	> 20.0	> 20.0
Suspensión		Rpm	200	300	300	300	300	300	300
		Temp. (°C)	115	115	115	115	115	115	115
		% Iniciador B	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Agot.		Rpm	200	300	300	300	300	300	300
		Temp.(°C)	130	130	130	130	130	130	130
		% Iniciador C	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15

Nota: Iniciadores:

A: 1,1-Di(tert-butilperoxi)-3,3,5 trimetil-ciclohexano (nombre comercial Trigonox 29)

B: 1,1-Di(tert-butilperoxi)ciclohexano (nombre comercial Trigonox 22E50)

C: 2,5-Dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)hexano (nombre comercial Trigonox 101)

cuya composición está dada en porcentaje peso de partes activas de iniciador base solución de hule.

2.4.3 Caracterización

Las técnicas básicas de caracterización empleadas para el análisis de los materiales de este capítulo se encuentran descritas en las referencias citadas en el Apéndice A. Los resultados completos de la caracterización de los materiales se encuentran en el Apéndice C.

2.5. Resultados de caracterización y discusión.

2.5.1 Modificadores

2.5.1.1. Determinación de peso molecular

En la Tabla 2.5 se muestran los resultados de GPC para los elastómeros empleados en este capítulo. Los SBR presentan polidispersidades bajas típicas de la polimerización aniónica y valores de Mn que se pueden agrupar en $< 75,000$ y $> 110,000$. Esto permite además evaluar la contribución de peso molecular del copolímero en bloque que actúa como compatibilizante.

Tabla 2.5. Peso molecular y polidispersidad de hules

Material	Mn x 10 ⁻³	Mw x 10 ⁻³	Pd
PB LVB	239	402	1.7
SBR3	73	81	1.1
SBR4	160	185	1.2
SBR5	50	54	1.1
SBR8	115	137	1.2
SBR12	147	179	1.2
SBR16	38	45	1.2

2.5.1.2. Determinación de la microestructura de PB y de la composición de estireno en hules

Esta determinación se realizó por medio de espectroscopia de infrarrojo, FTIR, empleando la Ley de Beer, y tomando como base las referencias citadas en el Apéndice D.

$$A = \epsilon L C \quad (2.5)$$

donde A = absorbancia, ϵ = coeficiente de absortividad, (L/mol cm), L = longitud, cm que recorre el haz de luz en la celda de medición y C la concentración de la especie en mol/L. Los resultados de microestructura se muestran gráficamente en la Figura 2.5, y en conjunto con los resultados de composición se incluyen en la Tabla 2.6.

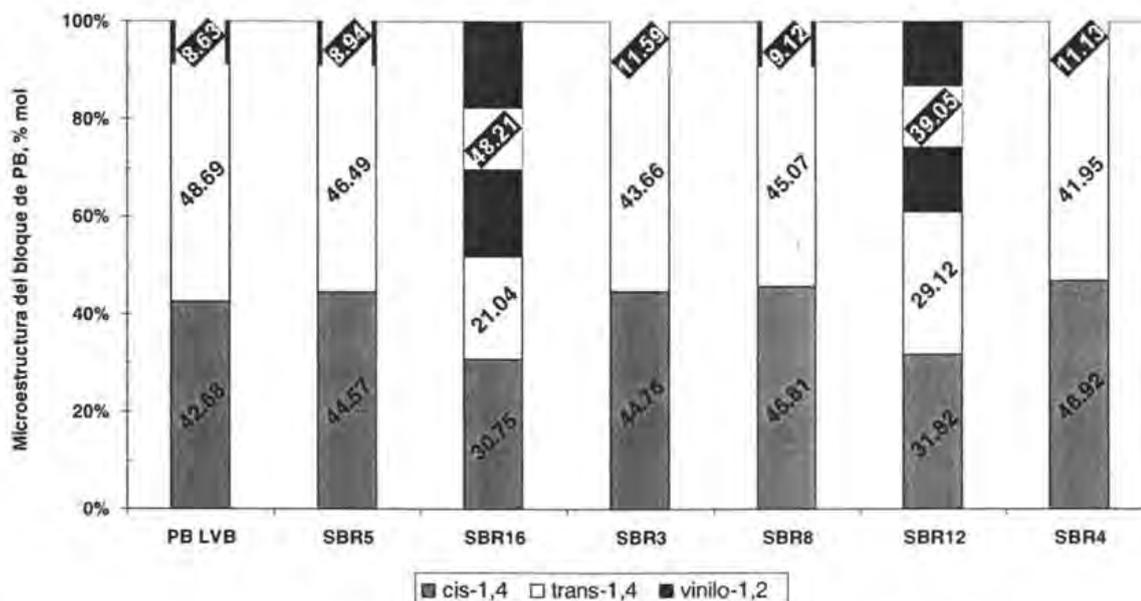


Figura 2.5. Resultados de microestructura de polibutadieno en hules SBR, por medio de espectroscopia de infrarrojo, FTIR.

Como se estableció previamente, se cuenta con dos microestructuras distintas, una de ellas que agrupa a PB LVB, SBR5, SBR3, SBR8, SBR4, con % mol de cis entre 42 - 47, % mol de trans entre 42 - 49 y % mol de vinilo entre 8.6 - 11.6; y la otra, que agrupa a SBR16 y SBR12, cuya microestructura es % mol de cis 30.7 - 31.8, trans 21 - 29 y vinilo 39 - 48.

Tabla 2.6. Composición de PS y microestructura del bloque PB de copolímeros SBR, determinados con FTIR

HIPS	Hule	% PS calculado	Microestructura, % mol			
			cis	trans	vinilo	vinilo esperado
HLVB	LVB	0	42.68	48.69	8.63	--
HI	SBR5	28.09	44.57	46.49	8.94	10
HV	SBR16	60.72	30.75	21.04	48.21	45
HVII	SBR3	53.61	44.76	43.66	11.59	10
HIX	SBR8	23.60	45.81	45.07	9.12	10
HXI	SBR12	21.50	31.82	29.12	39.05	45
HXV	SBR4	54.70	46.92	41.95	11.13	10

La microestructura del segmento de PB del copolímero en bloque SBR5 es la más parecida a la microestructura del PB LVB. Por lo que en la comparación de desempeño de los HIPS H LVB y H I (sintetizado a partir de SBR5) será posible aislar el efecto del bloque de PS de SBR5 en la morfología y tamaño de las partículas de hule.

2.5.1.3 Calorimetría de Barrido Diferencial, DSC

Los termogramas de los copolímeros SBR (Figura 2.6) muestran diferentes comportamientos, mismos que son producto de la composición y microestructura particular de cada uno de ellos (ver Tabla 2.6). Por un lado SBR3, SBR4, y SBR16 con una composición de PS entre 53 y 61% se muestran como copolímeros dibloque con la transición vítrea del PB bien definida en la región de baja temperatura y también la del PS alrededor de 90- 100 °C. Por otro lado y contrastando con lo anterior, en los copolímeros SBR5, SBR8 y SBR12 se observa con claridad la transición vítrea del PB, pero la transición del PS no se define claramente, en cambio se observa una deriva de composición que indica que la estructura de estos materiales no es de bloques puros, sino una estructura alternante en el segundo bloque: $[B]_n- [B \rightarrow St]$.

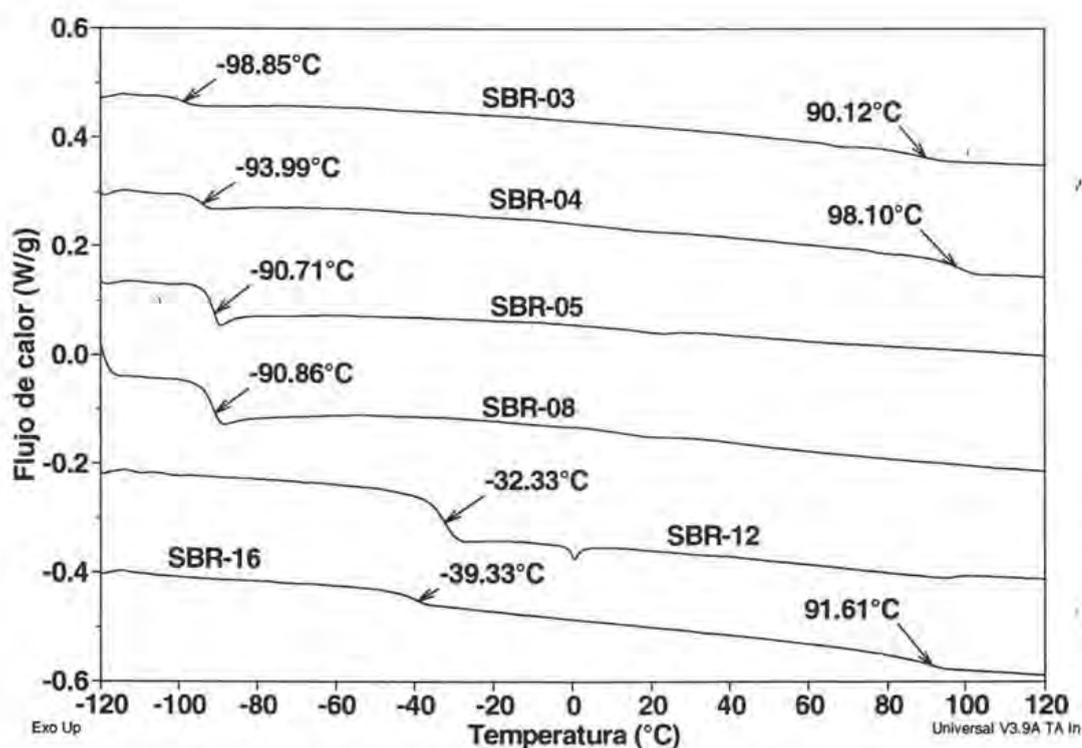


Figura 2.6. Calorimetría de barrido diferencial de los copolímeros SBR

Cabe hacer mención de que los materiales SBR12 y SBR16 presentan la transición de PB a temperaturas alrededor de 30 o 40 °C debido a que sus bloques de PB poseen alto contenido de unidades vinilo (Tabla 2.6), lo que provoca un corrimiento mayor de la transición vítrea.

2.5.1.4 Análisis Mecánico Dinámico, DMA

En las Figuras 2.7 y 2.8 se muestran los resultados de barrido de temperaturas a 1 Hz de frecuencia para los copolímeros SBR, las curvas de Tan delta presentan comportamientos diferentes para los diferentes copolímeros. En el caso del SBR3 se observan tres relajaciones que aparecen como máximos la relajación que aparece a menor temperatura esta asociada con la transición vítrea del bloque de polibutadieno mientras que la relajación que aparece a mayor temperatura corresponde con la transición vítrea del bloque de poliestireno. En este material en particular aparece una relajación intermedia que corresponde con la fusión de una fase cristalina, en este caso particular se trata de un residuo formado por una mezcla de agua y ciclohexano que proviene del proceso de síntesis y coagulación de la muestra, en el caso de la muestra para DSC para este material esta se sometió a un proceso de secado adicional y como se aprecia en la figura 2.6 sólo aparecen dos temperaturas de transición.

En el caso del SBR04 se observan las dos relajaciones características que corresponden con las transiciones vítreas del bloque de polibutadieno y poliestireno respectivamente, en contraste el material SBR05 muestra con claridad sólo la relajación asociada al bloque de polibutadieno.

Por otro lado, en la figura 2.8 se observa como los SBR 08 y 12 presentan la relajación asociada a la transición vítrea del bloque de polibutadieno pero no se observa claramente la correspondiente con el bloque de poliestireno sino que se observa una deriva de composición que indica la formación de un copolímero gradual, a diferencia del material 16 donde sí se aprecia claramente la relajación del bloque de poliestireno.

En la Tabla 2.7 se incluyen las relajaciones observadas en las Figuras 2.7 y 2.8, así como la estructura propuesta para los SBR de acuerdo a estas observaciones.

Tabla 2.7. Relajaciones observadas por análisis DMA y estructura para SBR

Hule	% mol PS (FTIR)	% mol vinilo en PB (FTIR)	Relajaciones			Estructura de acuerdo a DMA
			1 ^a .	2 ^a .	3 ^a .	
SBR3	53.6	11.6	-82	0	+105	-[B] _n - [St] _m
SBR4	54.7	11.1	-75	---	+111	-[B] _n - [St] _m
SBR5	28.1	8.9	-72	---	---	-[B] _n - [B→St]
SBR8	23.6	9.1	-71	63	---	-[B] _n - [B→St]
SBR12	21.5	39.1	-20	+40	---	-[B] _n - [B→St]
SBR16	60.7	48.2	-31	+35	+103	-[B] _n - [St] _m

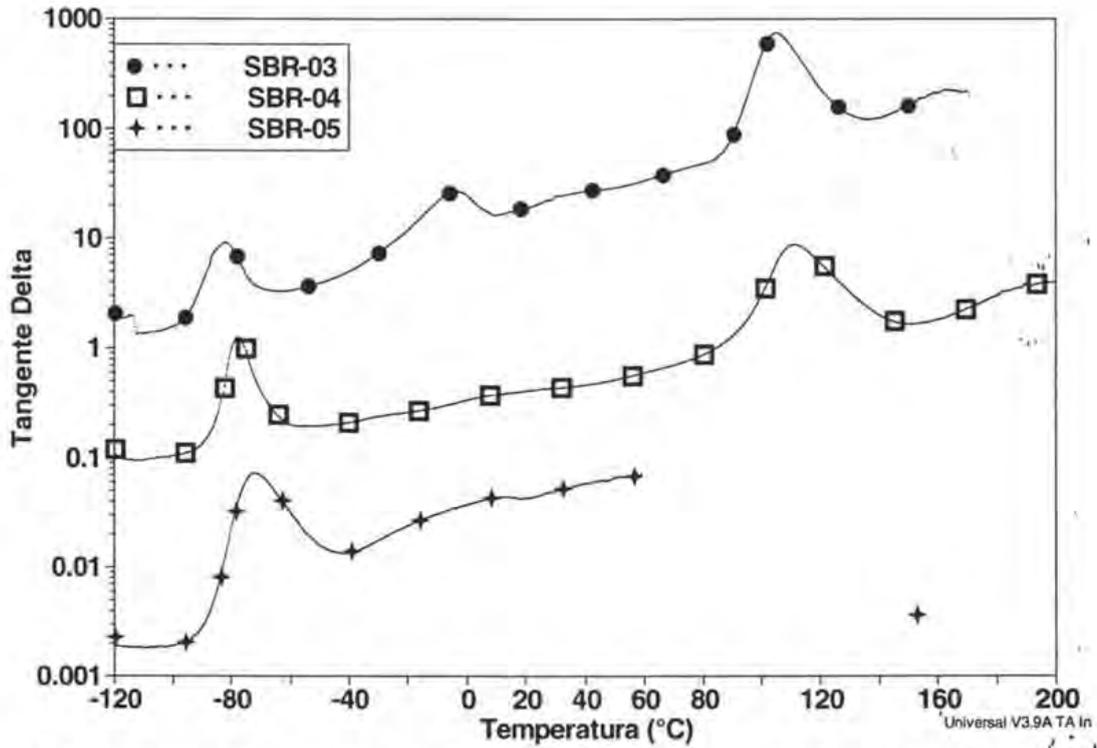


Figura 2.7. Propiedades mecánicas dinámicas a 1 Hz de frecuencia; barrido de temperaturas para SBR.

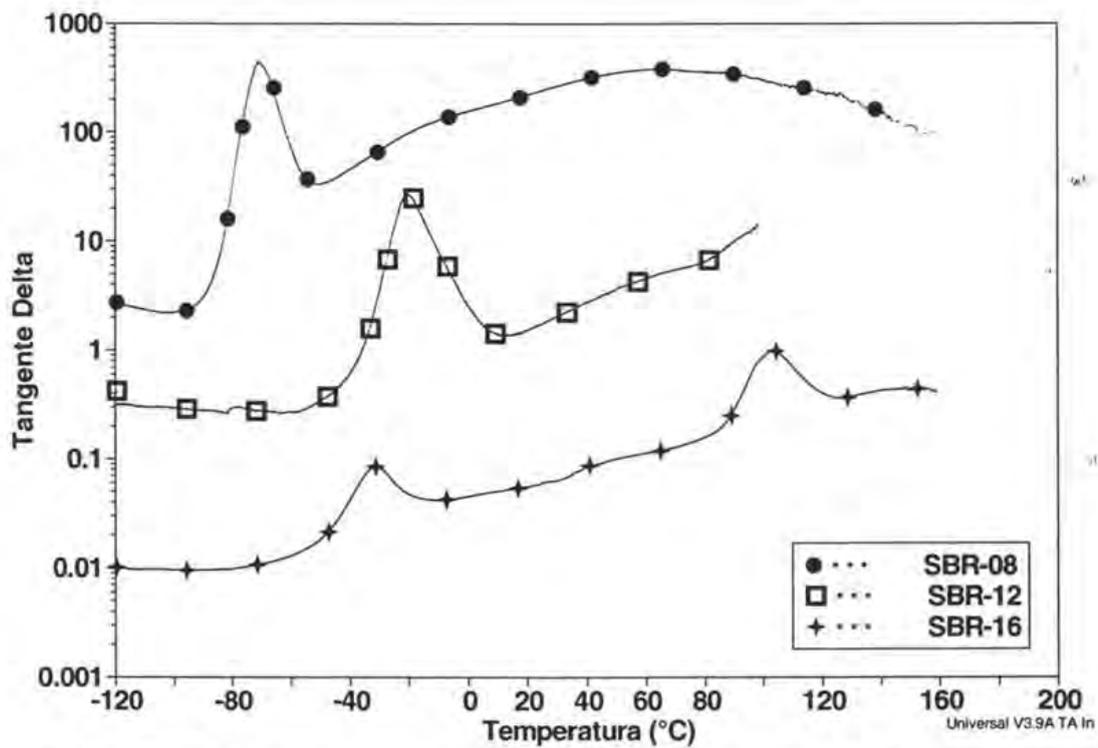


Figura 2.8. Propiedades mecánicas dinámicas a 1 Hz de frecuencia; barrido de temperaturas para SBR.

2.5.2 HIPS

2.5.2.1 Cinética de polimerización

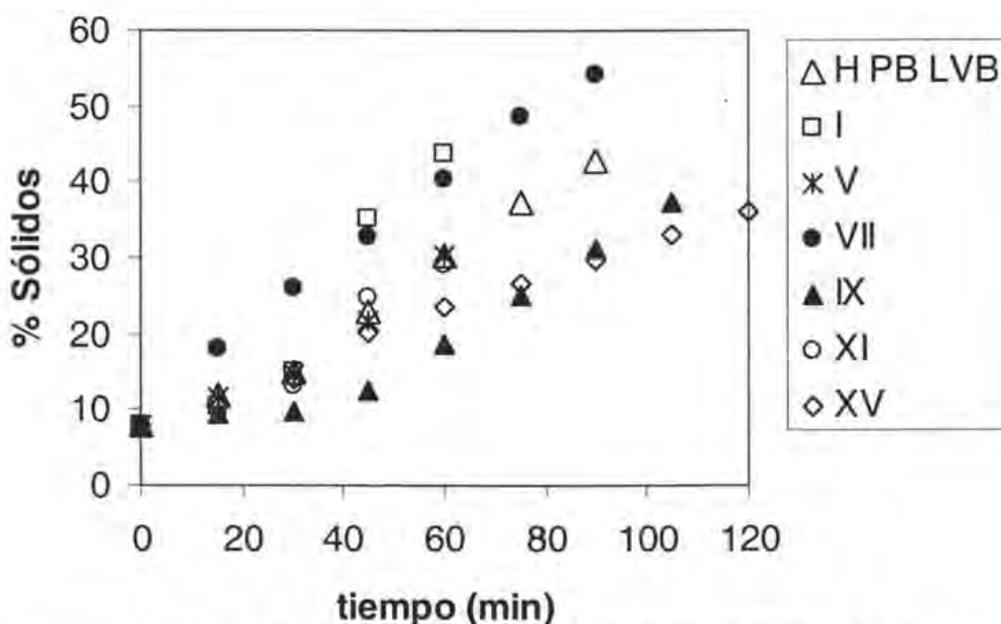


Figura 2.9. Cinética de polimerización para la etapa de masa de los HIPS.

En la Figura 2.9 se muestra el avance del porcentaje de sólidos en el tiempo para la etapa de masa, se aprecia la tendencia lineal típica de esta etapa aunque en algunos casos (IX, XV) también se observa un período de inducción inicial. Las diferencias que se observan en la rapidez de polimerización de los materiales sintetizados a partir de PB LVB y un hule SBR se atribuyen a las siguientes causas: 1) Diferente reactividad de los hules SBR hacia la reacción de injercción debido a su microestructura. 2) La viscosidad de la solución de los hules (debido al valor del peso molecular de los mismos) limitan el intercambio de calor en el reactor, por lo que la temperatura dentro del mismo varía algunos grados de una síntesis a otra, aún cuando se fija la misma temperatura de control en el sistema de calentamiento. En todos los casos el nivel de sólidos sobrepasa el 20%, lo que, de acuerdo a lo expuesto en el Capítulo 1, asegura que la inversión de fases ocurre antes de llevar a cabo la suspensión.

2.5.2.2 Propiedades mecánicas en Tensión y Flexión.

En la Figuras 2.10 y 2.11 se muestran las propiedades mecánicas en tensión y flexión para los HIPS de este capítulo. Se observa que los valores más altos de módulo en tensión, módulo en flexión, esfuerzo de tensión a la ruptura y esfuerzo de flexión en el punto de cadencia los presentaron los HIPS con los menores tamaños promedio de partículas HI, HVII, HXV (ver Tabla 2.9) a excepción del HIPS HIX. Estos resultados están en concordancia con lo reportado en [1]; adicionalmente, y de acuerdo a la revisión de la literatura existente, los factores más importantes que influyen en las propiedades mecánicas de los HIPS son, en orden de importancia (ver tabla 2.8) la razón de volumen entre las

fases, la distribución de tamaños de partícula y el peso molecular de la matriz de poliestireno, sin embargo, existen otros factores a tomar en cuenta [2, 3] como los porcentajes de gel e injerto, el contenido de plastificante, etc.

Tabla 2.8. Tendencias funcionales para ajuste de propiedades técnicas en los HIPS

Factores	Propiedades	Módulo en tensión	Resistencia al impacto
Razón volumen de las fases PB/PS		↘	↗
Distribución de tamaños de partícula		↘	↘↗
Peso molecular de la matriz de PS		—	↗

Nota: En esta tabla el valor de los factores se incrementa hacia la derecha.

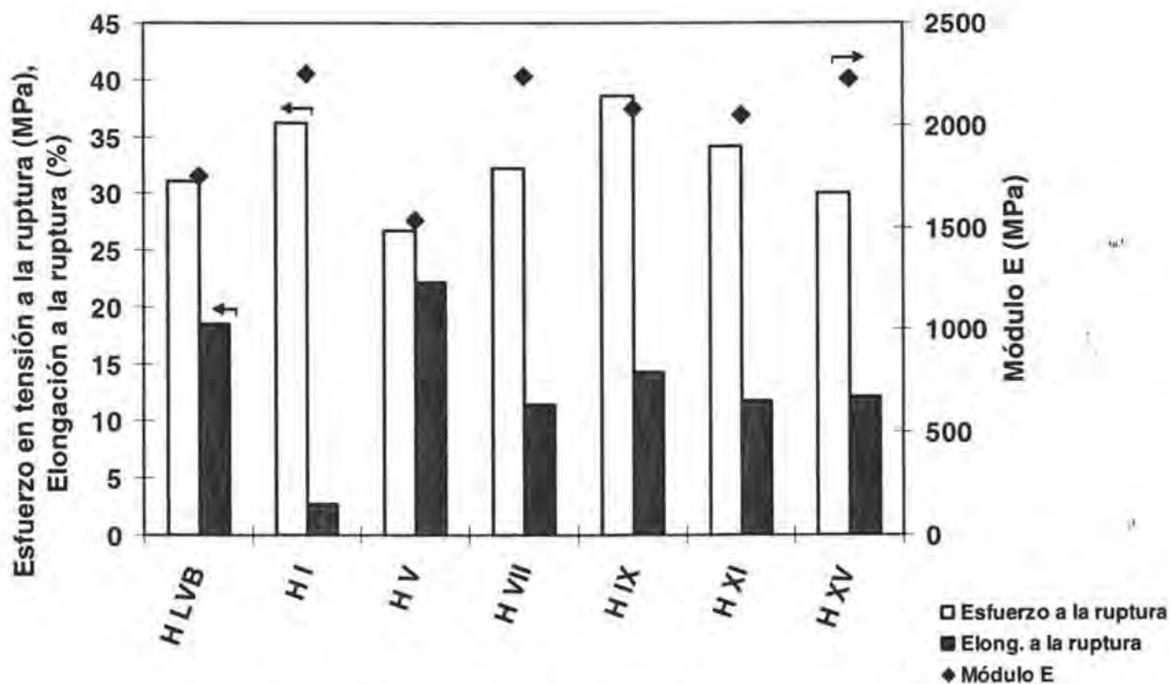


Figura 2.10. Propiedades mecánicas en tensión de HIPS

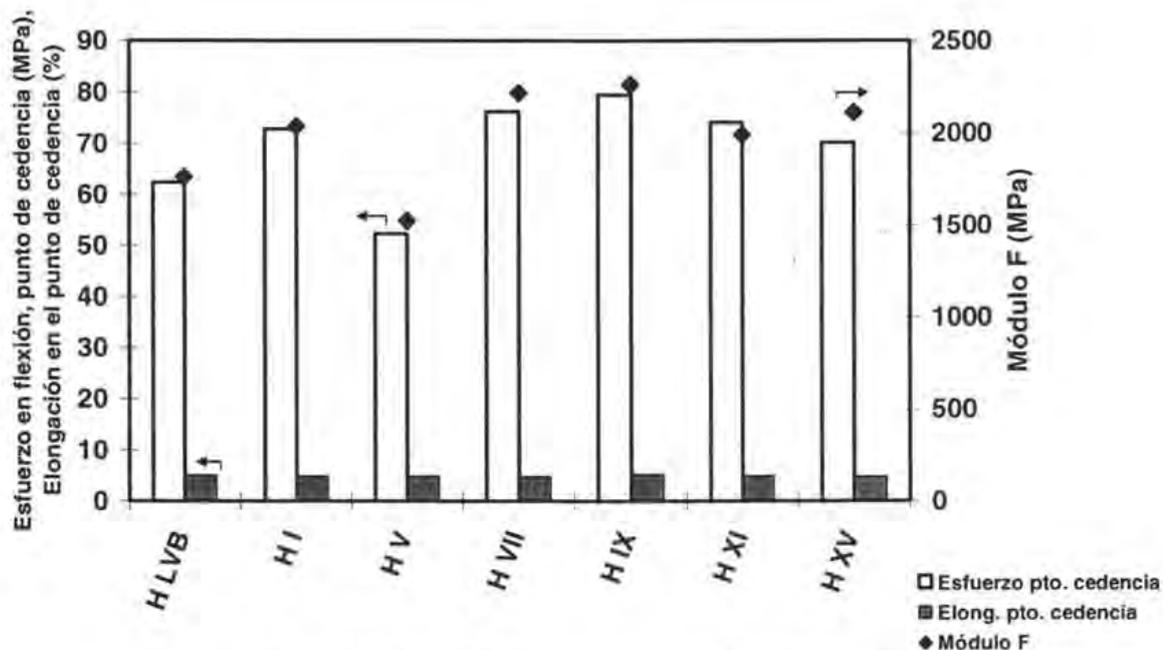


Figura 2.11. Propiedades mecánicas en flexión de HIPS

Cabe mencionar que para los materiales de este capítulo no existe diferencia significativa en relación a los valores de M_w para la matriz de poliestireno (ver capítulo 1 Figura 1.8), ya que al ser mayores de 150,000 g/gmol las propiedades mecánicas prácticamente no se ven afectadas al incrementarse el peso molecular. Tampoco hay diferencia significativa en el contenido total de hule por lo que las diferencias observadas se deben en mayor medida a los tamaños promedio de partículas y la fracción volumen de partículas que dependen de la rapidez de agitación y de las variaciones en el contenido y estructura del compatibilizante empleado en cada caso.

En lo que a la elongación a la ruptura en Tensión se refiere los materiales con partículas pequeñas presentaron valores bajos debido a que estas partículas no refuerzan de manera efectiva el material. A este respecto se ha reportado [1, 2] que para que las partículas de hule actúen de manera efectiva reforzando al material estas deben ser al menos de entre 0.8 - 1 micras de diámetro. Un aspecto notable de los resultados de la figura 2.11 es que la elongación en el punto de cedencia en flexión es prácticamente la misma para todos los materiales, lo anterior indica que el mecanismo de deformación en flexión depende más de las características de la matriz de poliestireno (que son prácticamente las mismas para estos materiales) que de las características de las partículas o de los elastómeros reforzantes.

En el caso particular del HIPS I que presentó la menor elongación a la ruptura esto se explica en términos de las características del compatibilizante SBR05 siendo este de bajo peso molecular y de bajo contenido de isómero vinilo-1, 2. Todo indica que en este caso no se mejoró la compatibilidad entre las fases, a diferencia del HIPS V en donde el SBR16 también de bajo peso molecular pero contenido de isómero vinilo-1, 2 más alto dio mejores resultados. El argumento anterior se basa en que no existen diferencias significativa entre los otros factores involucrados como son las características de la matriz de PS, los tamaños promedio de partículas y el contenido de hule cuando se compara al HIPS I con otros

materiales como el caso del HIPS VII en donde el diámetro promedio de partículas es incluso menor.

Tabla 2.9. Parámetros de HIPS

Material	Matriz de PS			Partículas de hule		
	Mn x 10 ⁻³	Mw x 10 ⁻³	Pd	Tamaño	Distribución de tamaños	Fracción volumen
				Moda μm	S.D.	
H LVB	152	335	2.0	0.72	0.24	0.55
H I	169	390	2.3	0.42	0.28	0.63
H V	151	313	2.1	0.63	0.37	0.74
H VII	126	287	2.3	0.21	0.25	0.60
H IX	183	354	1.9	1.08*	0.41*	0.56
H XI	165	339	2.1	0.36	0.10	0.75
H XV	132	259	2.0	0.28	0.08	0.82

Nota: De acuerdo a las micrografías de TEM para el material H IX el promedio de tamaños de partícula podría ser algo menor alrededor de 0.8 micras.

Para la pruebas de resistencia al impacto se observa que los materiales con partículas pequeñas presentan bajo desempeño tanto en la prueba de impacto dardo como en la prueba de impacto Izod. En particular en la prueba de impacto dardo se observa (figura 2.12) que a tamaños de partícula > 0.5 μm la resistencia al impacto es mayor de 1500 J/m, en tanto que en materiales con tamaño de partícula < 0.5 μm la resistencia al impacto es menor a 600 J/m. Los valores de deflexión pequeños corresponden a los materiales con baja resistencia al impacto y con partículas pequeñas.

2.5.2.3 Pruebas de resistencia al impacto.

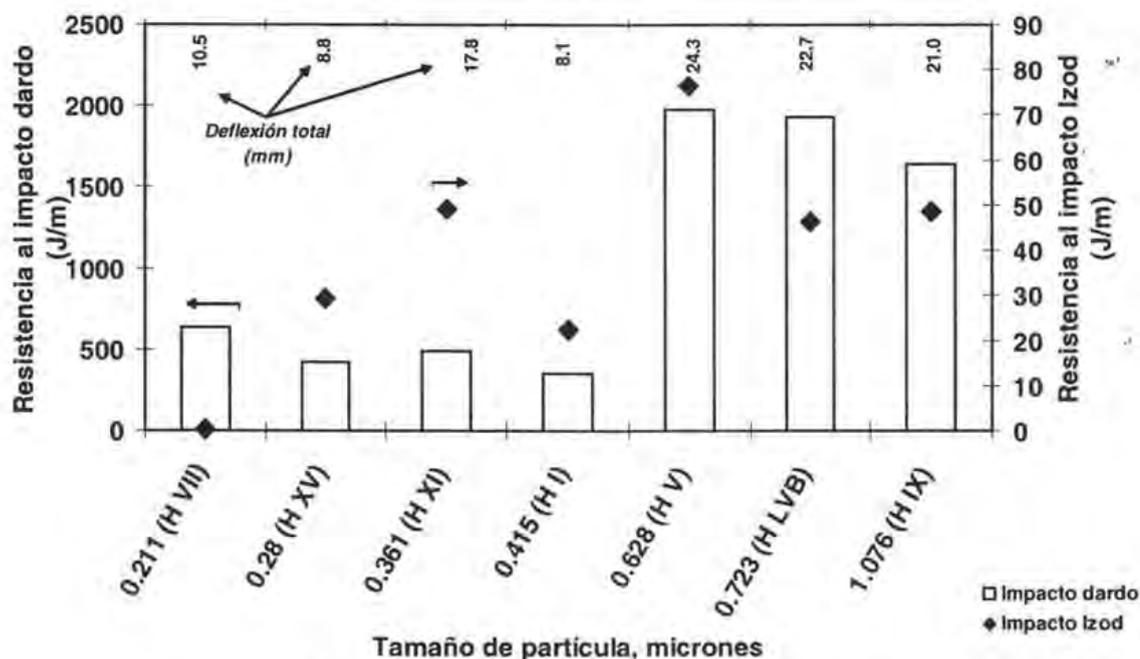
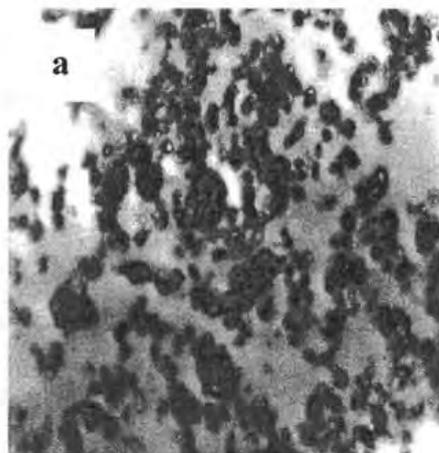


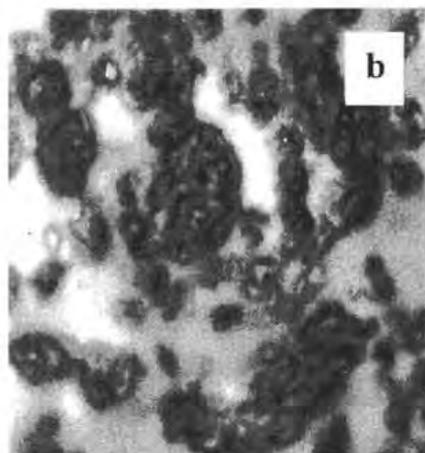
Figura 2.12. Resistencia al impacto en HIPS

2.5.2.4 Morfología.

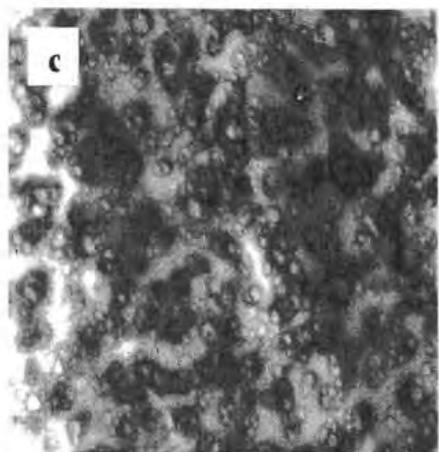
Micrografías de TEM para los diferentes materiales.



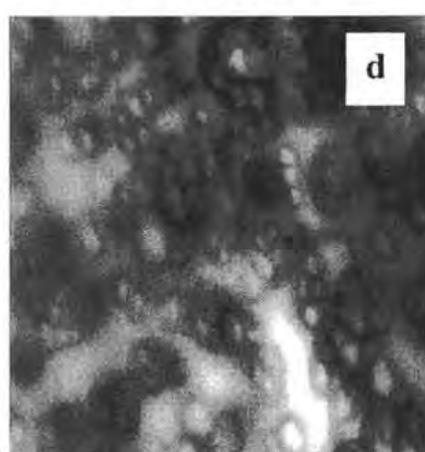
HI 10000X



HI 25000X

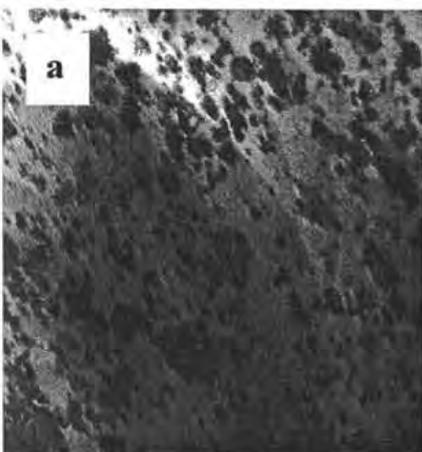


HV 10000X

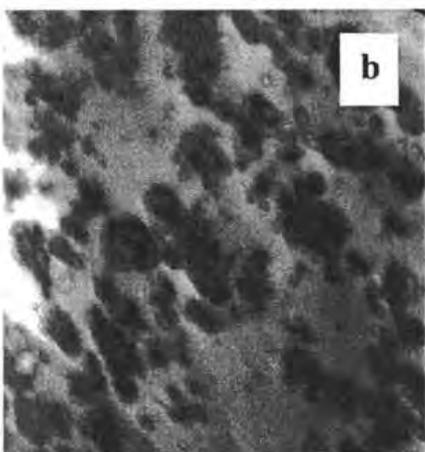


HV 25000X

Figura 2.13. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de Materiales HI y HV. La fase oscura (teñida con OsO_4) corresponde a las partículas de hule, la fase clara a la matriz de PS.



HVII 5000X



HVII 10000X

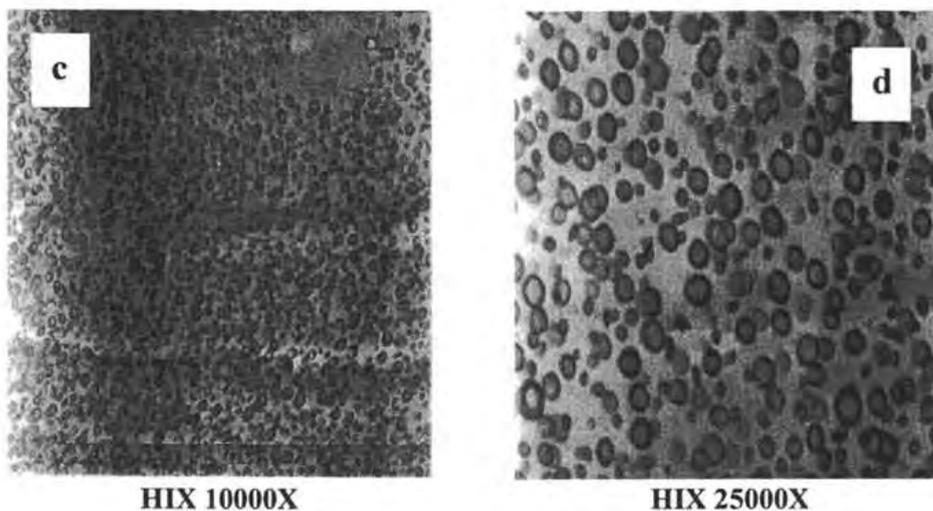


Figura 2.14. Imágenes de Microscopia Electrónica de Transmisión de Materiales HVII y HIX. La fase oscura (teñida con OsO_4) corresponde a las partículas de hule, la fase clara a la matriz de PS.

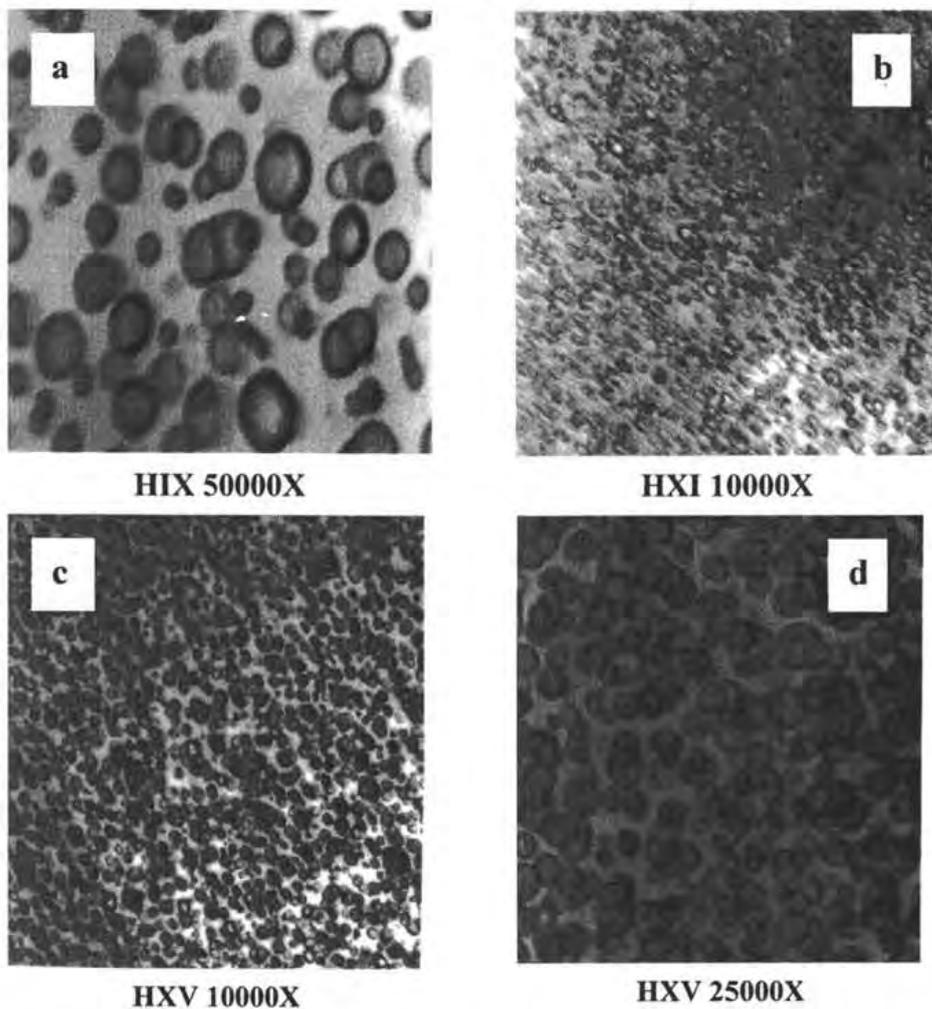


Figura 2.15. Imágenes de Microscopia Electrónica de Transmisión de Materiales HIX, HXI y HXV. La fase oscura (teñida con OsO_4) corresponde a las partículas de hule, la fase clara a la matriz de PS.

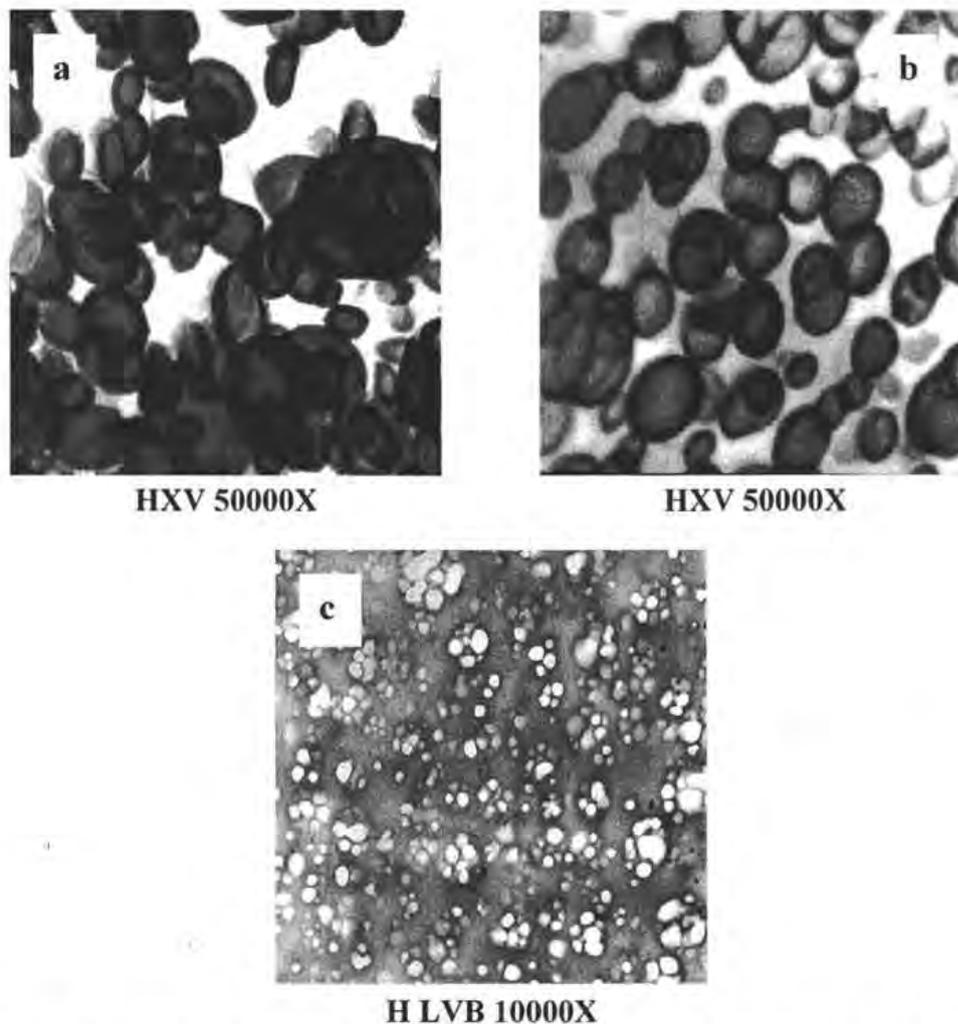


Figura 2.16. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de Materiales HXV y HLVB. La fase oscura (oxidada con OsO_4) corresponde a las partículas de hule, la fase clara a la matriz de PS.

El las micrografías se observan diferentes formas y tamaños de partículas producto de la adición de los copolímeros en bloque y de la variación de la rapidez de agitación en la síntesis. Obsérvese cómo cambia la forma de las partículas tomando como referencia los HIPS H LVB con forma de salami. Así el HIPS HI presentó partículas con forma de rizo, el H V collares de cápsulas, el H VII rizos, el H IX cápsulas lo mismo que el HIPS H XV. Cabe mencionar que el modelo de que se tiene actualmente [3] no considera el uso de mezclas de PB con copolímeros ver Figura 2.3. Sin embargo, puede utilizarse como referencia, por ejemplo para el material H LVB la morfología esperada era la del tipo salami la cual efectivamente se obtuvo. De acuerdo a lo reportado [3] en la literatura se esperaba que al agregar un copolímero en bloque en pequeñas cantidades la morfología de las partículas se mantuviera pero reduciendo el tamaño es decir se esperaba obtener partículas más pequeñas con forma de salami pero. Sin embargo, se obtuvieron rizos, cápsulas y collares de cápsulas formas que se esperarían empleando únicamente copolímeros en bloque como modificadores, lo anterior constituye en si mismo un hallazgo importante en el control de la morfología de los poliestirenos de alto impacto.

2.5.2.5. Caracterización fisicoquímica de HIPS.

a) *Peso molecular, tamaño de partícula y fracción volumen de la fase hule*

En los resultados de la tabla 2.9, se observa que todos los HIPS presentan pesos promedio comparables al ubicarse los valores de M_w por arriba de 200,000 ya que a partir de este valor el desempeño mecánico de los materiales prácticamente ya no depende del peso molecular (ver figura 1.8 capítulo 1).

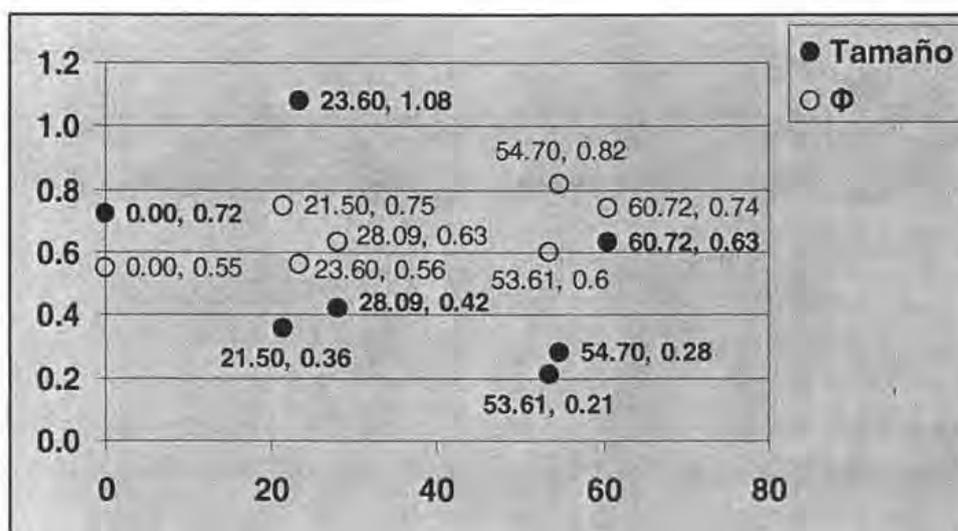


Figura 2.17. Tamaño promedio en μm y fracción de volumen ϕ de partículas en función del contenido de poliestireno en SBR. Nota: En la figura el primer número que aparece como rótulo de los datos es el porcentaje de estireno en el SBR y el segundo es en un caso el tamaño promedio de partículas y en el otro la fracción volumen.

En la figura 2.17 se muestra un diagrama de dispersión con los resultados de la determinación de tamaño promedio y fracción volumen de partículas de hule. Se observa que los datos se encuentran agrupados formando subconjuntos, para el caso de la fracción volumen de partículas se observa una tendencia creciente con respecto a la cantidad de poliestireno presente en el compatibilizante; en contraste, el tamaño promedio de partícula tiende a disminuir aunque se presenta mayor dispersión de los datos con dos puntos alejados de los dos subgrupos que se forman. La explicación del primero rotulado como 23.60, 1.08 que corresponde con el HIPS HIX es que las características del SBR05 23.60 % PS, 9.12 % de isómero vinilo-1,2 y M_n 115000 no son adecuadas para mejorar la compatibilidad de entre las fases. Por esta razón se obtuvieron partículas grandes, en contraste en el HIPS H XI con el SBR12 con 21.50 % PS, 39.05 % de isómero vinilo-1,2 y M_n 146000 se obtuvieron partículas más pequeñas aun con una rapidez de agitación menor. Esto hecho es importante y es indicativo de que la microestructura del bloque de butadieno en el copolímero compatibilizante es determinante en este caso, y todo indica que el alto contenido de isómero vinilo-1,2 en el SBR12 fue el responsable de la reducción más importante en el tamaño promedio de las partículas.

En el caso del punto rotulado como 60.72, 0.63 la desviación respecto de los otros dos puntos del segundo subgrupo se atribuye a que el SBR 16 con 60.72 % PS, 48.12 % de isómero vinilo-1,2 y Mn de 38000 debe ser causada también por las características del SBR en este caso es probable que se haya sobrepasado el porcentaje de injerto de tal forma que el tamaño de partícula vuelve a incrementarse a este respecto existen algunos reportes que mencionan que existe un punto óptimo para el nivel de injerto [13] cuando este se sobrepasa la partículas incrementan su tamaño.

b) % Gel, % injerto e índice de hinchamiento

En la Figura 2.18 se muestran los resultados de la determinación del porcentaje de gel y de la estimación del porcentaje de injerto para los HIPS en función del SBR empleado como compatibilizante. Se observa como al incrementarse el contenido de isómero vinilo-1,4 en el SBR se incrementa también el porcentaje de injerto en los HIPS. Cabe mencionar que la comparación con el material de referencia LVB no es directa ya que al incorporar un SBR se resta una cantidad de material que no es susceptible a injertar o entrecruzar y que corresponde con el bloque de poliestireno.

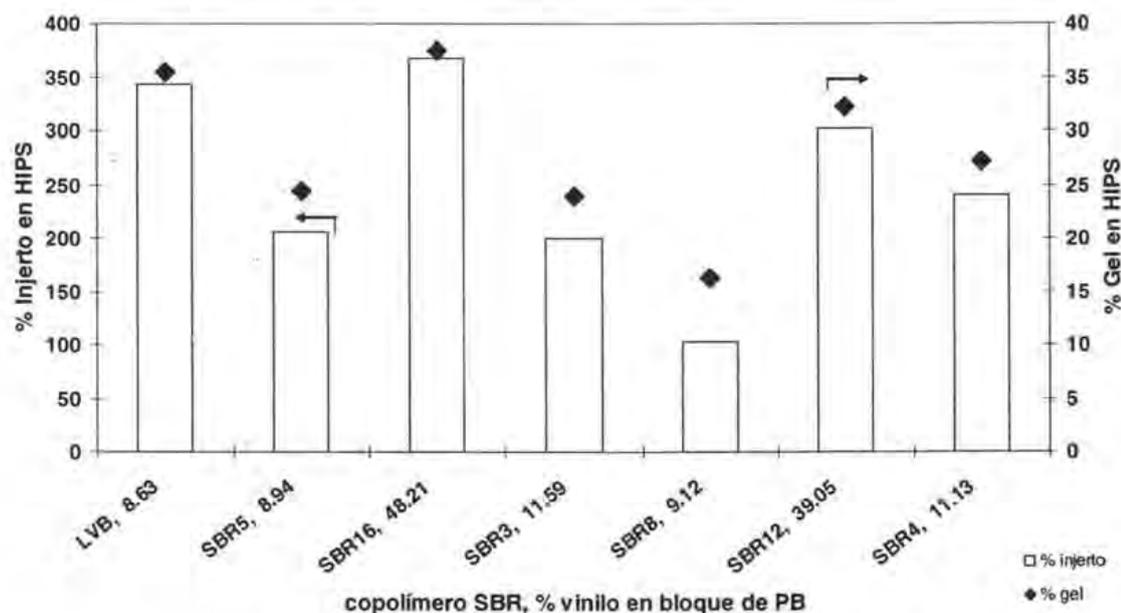


Figura 2.18. % Gel y % Injerto en función del copolímero en bloque SBR adicionado al HIPS

En la figura 2.19 se muestran los resultados de la determinación de tamaño de partícula y porcentaje de injerto en función de la rapidez de agitación. En este caso no se observa ninguna tendencia a diferencia de la serie dos del capítulo uno donde a mayor rapidez de agitación se observó una reducción en el tamaño de partículas. Esto se debe a la adición de los copolímeros en bloque que actúan como una especie de surfactantes poliméricos modificando la tensión interfacial y por ende el tamaño de las partículas de hule.

Con respecto al nivel de injerto y el tamaño de partícula, Choi y colaboradores [13] en un estudio del efecto del grado de injerto en propiedades en tensión y mecánico dinámicas de

HIPS, encontraron que a bajo grado de injerto (60-70%) las partículas de hule presentan tamaños grandes; conforme el injerto se incrementa el tamaño se reduce hasta alcanzar un punto (alrededor de 120% de injerto) en el cual el tamaño de partícula es grande nuevamente. El comportamiento observado en los HIPS de este Capítulo es semejante al reportado por Choi y colaboradores, (ver Figura 2.19). En este trabajo se observó que a bajos niveles de injerto las partículas son grandes (como en HIX), a niveles de injerto medio las partículas se reducen (HI, HVII, HXI y HXV), pero a nivel de injerto alto el tamaño de partícula crece (HLVB y HV). Comparando contra los resultados de Choi y col.[13] debe mencionarse que los niveles de injerto alcanzados en los materiales de este trabajo son superiores a los que reportan los mencionados autores.

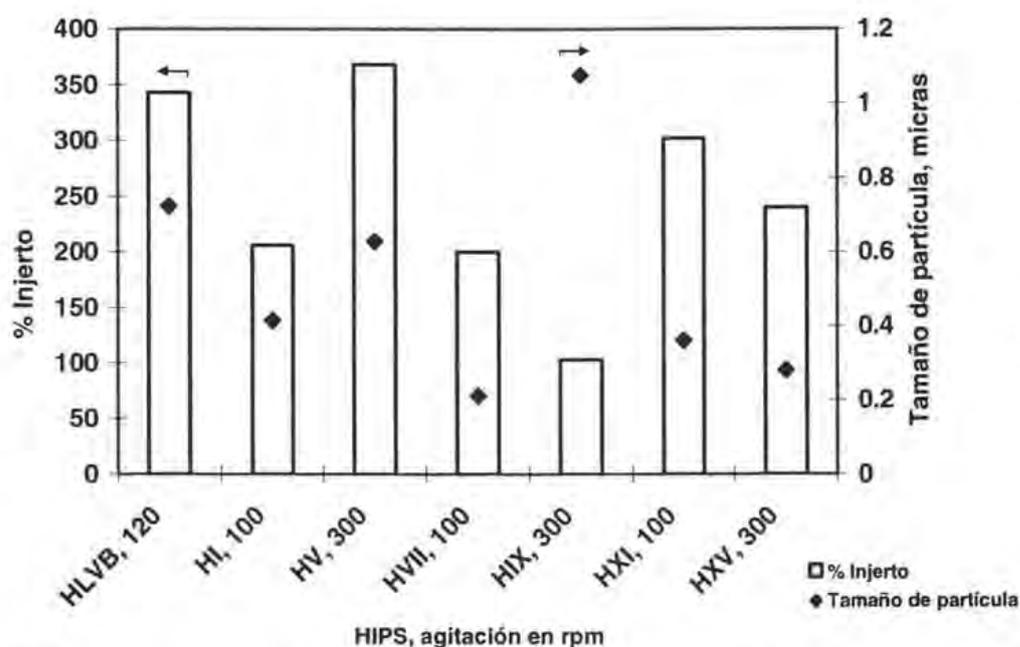


Figura 2.19. % Injerto y tamaño de partícula en función de la agitación aplicada en la etapa de masa.

Por otro lado los materiales HV y HXI fueron sintetizados a partir de SBR de alto contenido de vinilo y se esperaría que presentasen índices de hinchamiento bajos, lo que indicaría la mayor incidencia de reacciones de entrecruzamiento por la presencia de grupos vinilo colgantes. Sin embargo, el material HV presentó el índice de hinchamiento más alto, esto podría deberse a la poca cantidad de SBR que se adicionó como compatibilizante, al bajo peso molecular de este SBR y a que el contenido de PB en el SBR es bajo, entonces las reacciones de entrecruzamiento tuvieron menor probabilidad de ocurrir que en otros materiales en que las condiciones fueron más favorables.

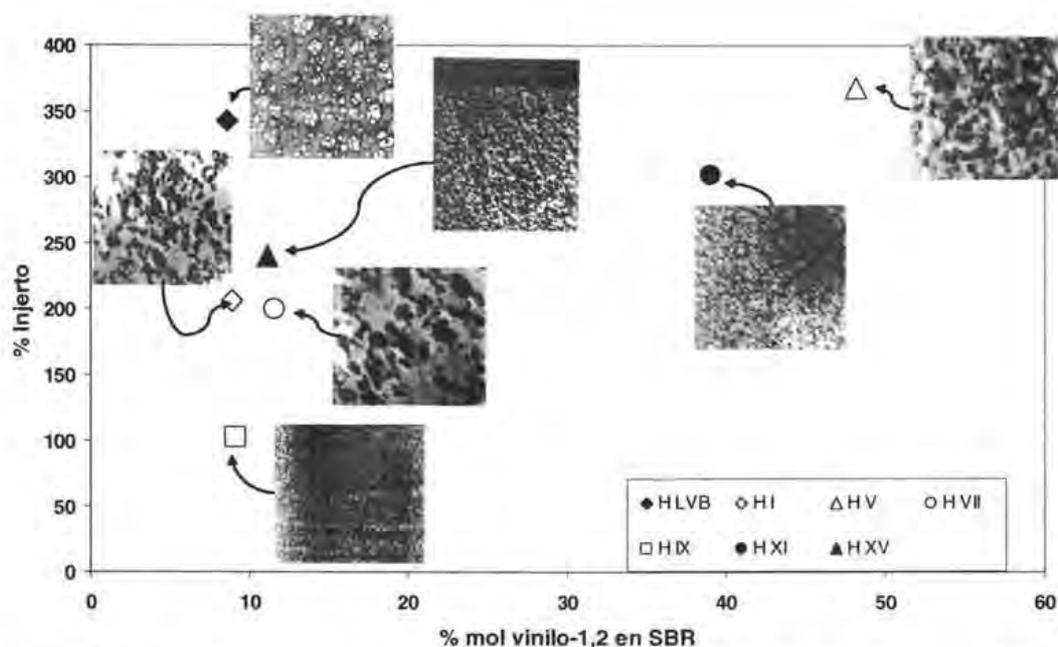


Figura 2.20 % de injerto en función del % en mol de isómero vinilo-1,2 en el SBR, donde además se incluye la morfología de los HIPS a un aumento de 10,000X

c) Brillo

El brillo se define como “el grado en el que una superficie simula un espejo perfecto en su capacidad de reflejar luz incidente”, y se determina por la selectividad geométrica de la superficie para reflejar la luz [14]. El ángulo de luz empleado influye en gran medida en los resultados. Se han definido tres ángulos de iluminación diferentes que permiten evaluar desde superficies muy brillantes hasta las superficies mate.

- 20° para las superficies muy brillantes
- 60° para las superficies de tipo intermedio
- 85° para las superficies mate

El procedimiento empleado aquí sugiere que se determine primero el brillo a 60° y se conserve este ángulo si los valores de brillo se encuentran entre 10 y 70 unidades. Por debajo de 10 unidades la geometría correcta es 85° y por arriba de 70 unidades el valor de ángulo adecuado es 20°. Para los HIPS bajo estudio, la medición a 60° resulta ser la más adecuada para la mayoría de los materiales (ver % 2.21), con excepción de un par de HIPS de partícula pequeña para los cuales su valor de brillo debe ser determinado a 20°. Lo anterior indica que los HIPS son plásticos de superficie de tipo intermedio y algunos son muy brillantes. Se ha comprobado que el brillo en HIPS se incrementa conforme disminuye el tamaño de partícula (aunque a la par cae la resistencia al impacto) [15]. Este comportamiento no se observa estrictamente en los materiales de este trabajo. Esto se atribuye a que varios materiales son translúcidos, por lo que parte de la energía luminosa la absorben y parte la reflejan.

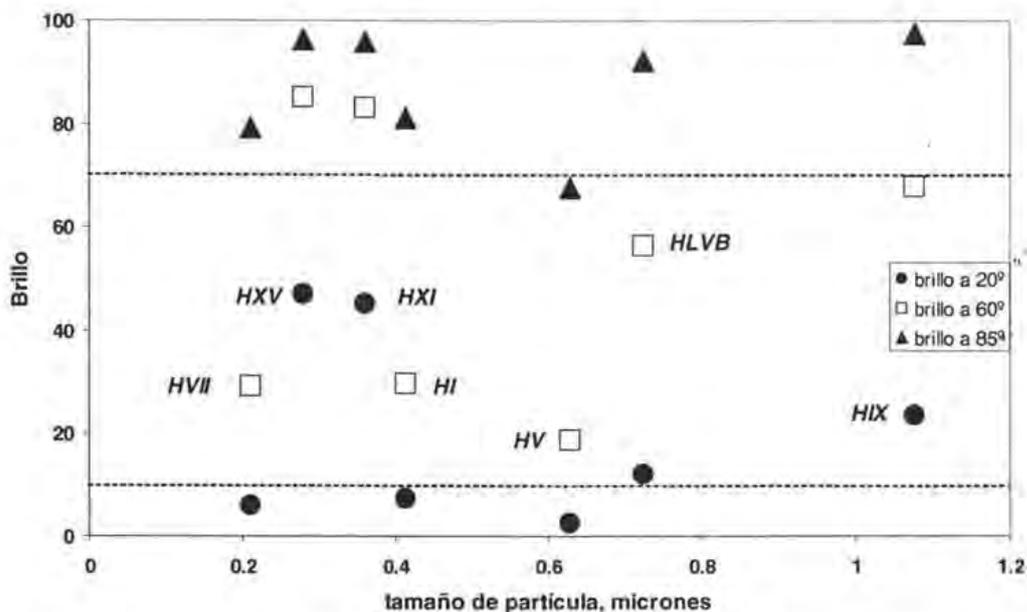


Figura 2.21. Brillo en HIPS en función del tamaño de partícula, para diferentes ángulos de medición. Entre líneas punteadas se indica el intervalo de valores aceptables de brillo.

2.5.2.6. Propiedades mecánicas dinámicas

En las Figuras 2.22, 2.23 y 2.24 se muestra el comportamiento de la tangente delta en función de la temperatura a una frecuencia constante de 1 Hz. Se observan claramente las relajaciones asociadas con las transiciones vítreas del polibutadieno y del poliestireno, las diferencias que se observan tienen que ver con la forma de la relajación de la fase hule y en principio deben estar asociadas a las características estructurales de los SBR empleados en cada síntesis, así como, a los tamaños de partícula y las fracciones volumen observadas. A este respecto, se ha encontrado que la temperatura del máximo de la tangente δ de la fase de hule en HIPS está determinada por la composición del hule y generalmente este máximo se presenta a la misma temperatura que en el hule original [16]. Sin embargo, en materiales de partícula pequeña que tienen buena adhesión entre el hule y la matriz, la T_g de la fase hule disminuye aun más debido a la dilatación del hule cuando se contrae más que la matriz, conforme la muestra se enfría [15]. Este corrimiento de la T_g de hule, a causa del tamaño de partícula, se observa en los HIPS HVII (Figura 2.23), y en HIX y HXV (Figura 2.24), véase también la Tabla 2.10.

Otros factores que afectan la temperatura de transición vítrea del hule son el porcentaje de entrecruzamiento e injerto ya que estos causan el corrimiento de la transición vítrea hacia temperaturas más altas, además de que se puede ampliar en intervalo de temperaturas donde esta se presenta. En el material HLVB cuyo índice de hinchamiento es bajo (ver valores en Tabla 2.10) y por lo tanto presenta mayor entrecruzamiento, se aprecia este corrimiento hacia mayores temperaturas y la ampliación de la relajación del hule (ver Figura 2.22)

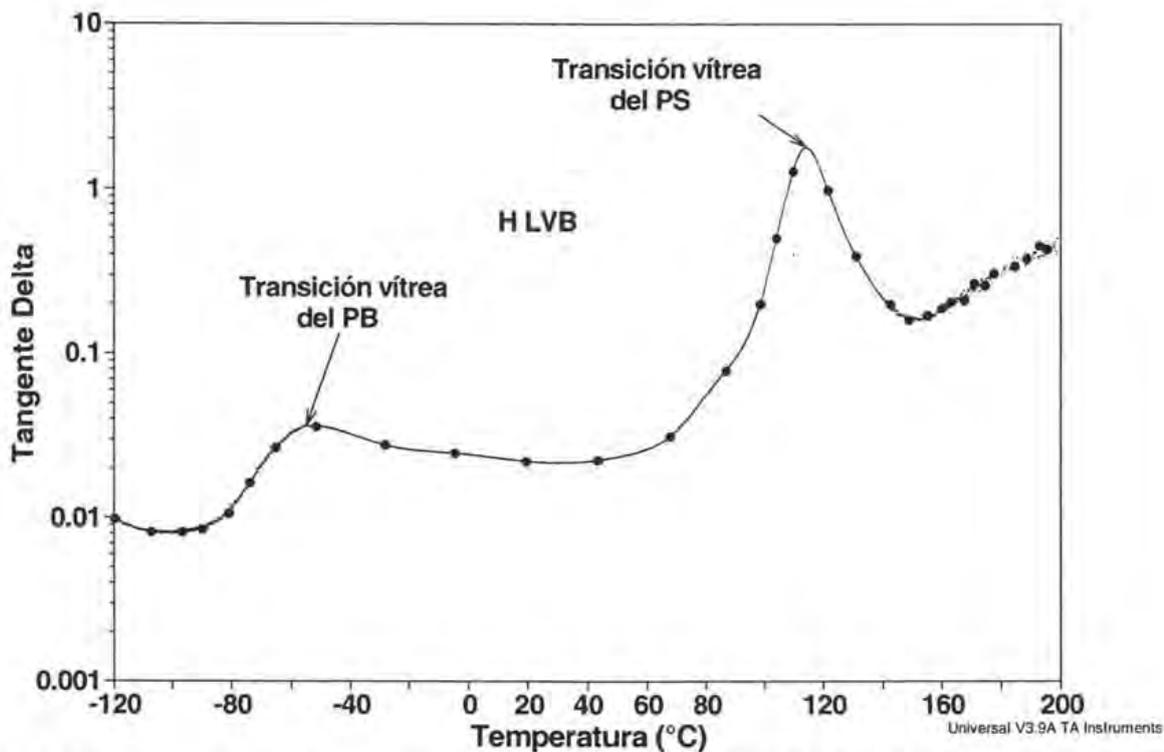


Figura 2.22. Tangente δ en función de la temperatura para el HIPS HLVB, a 1 Hz de frecuencia. Se señalan las transiciones vítreas de PB y PS.

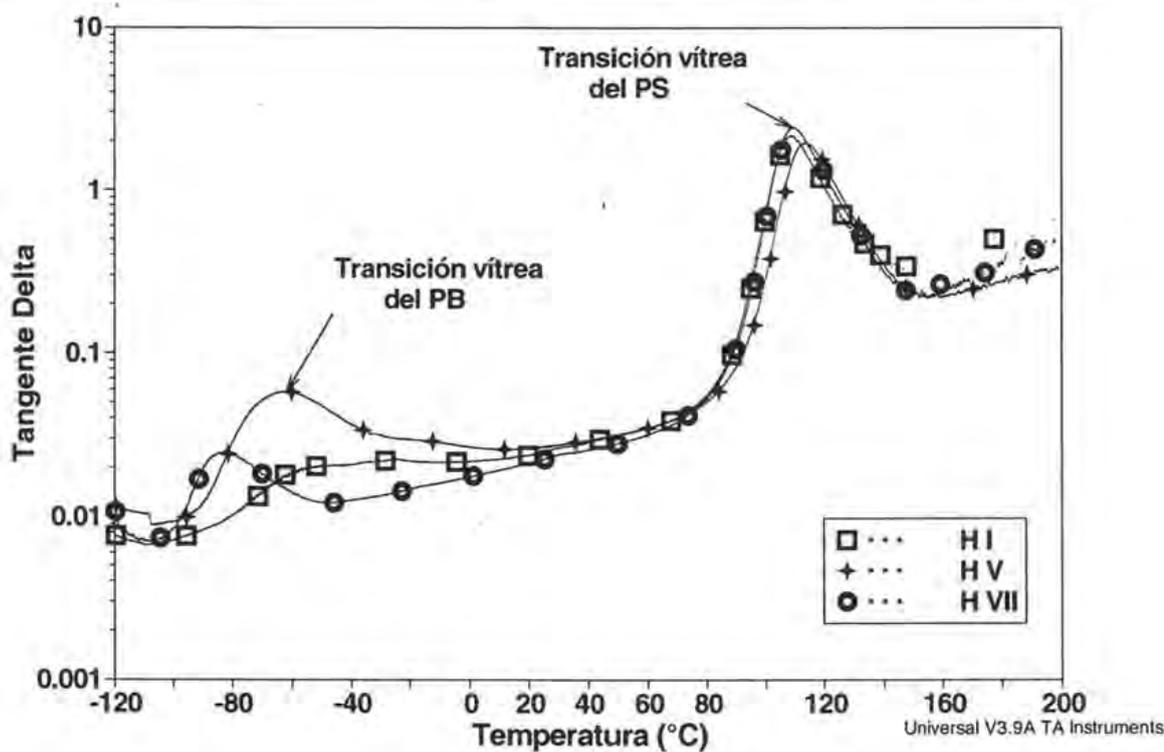


Figura 2.23. Tangente δ en función de la temperatura para los HIPS HI, HV y HVII, a 1 Hz de frecuencia. Se señalan las transiciones vítreas de PB y PS.

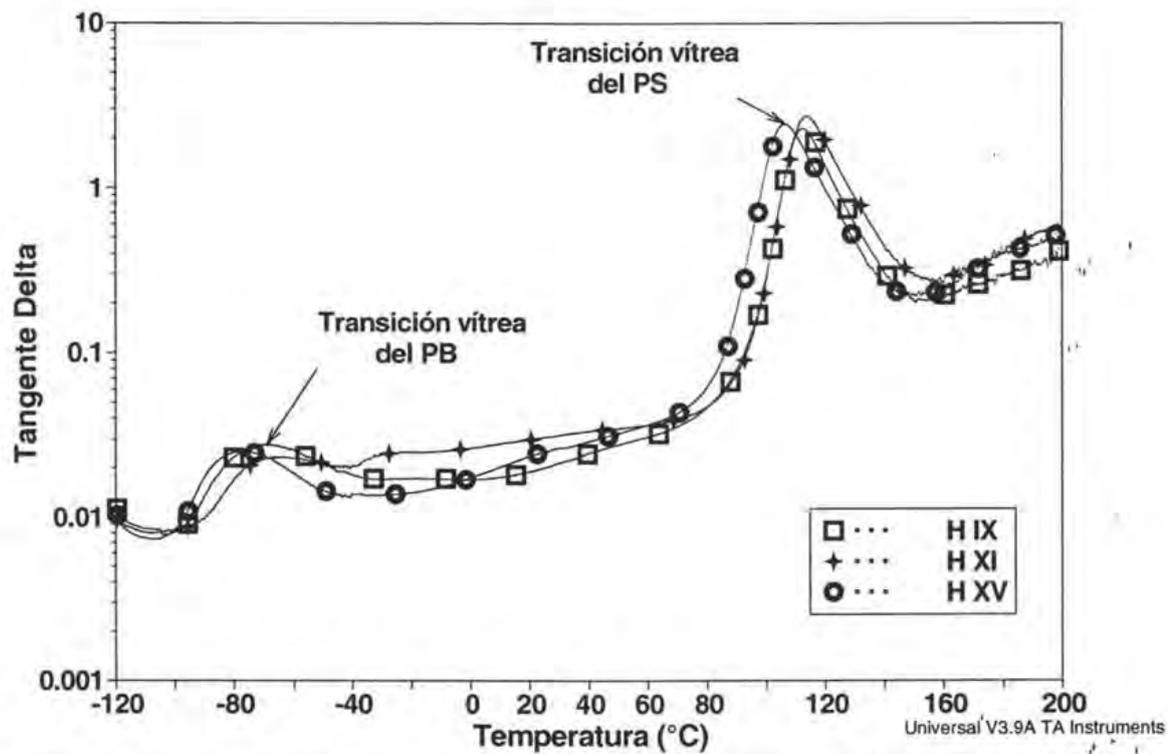


Figura 2.24. Tangente δ en función de la temperatura para los HIPS HIX, HXI y HXV, a 1 Hz de frecuencia. Se señalan las transiciones vítreas de PB y PS.

2.5.2.7. Análisis del efecto de una sola variable (efecto puro) y de dos variables (efecto combinado) en HIPS

En esta sección se analizan los efectos puros es decir el efecto de una variable en las propiedades de los materiales tomando como base un subconjunto para efectos de comparación. Para facilitar el análisis, en la tabla 2.10 se resume la información de cada uno de los materiales de este capítulo.

Tabla 2.10. Resumen de información de elastómeros y HIPS

HIPS →	H LVB	HI	HV	HVII	HIX	HXI	HXV
Hules	LVB	SBR5	SBR16	SBR3	SBR8	SBR12	SBR4
% PS en SBR (FTIR)	0	28.1	60.7	53.6	23.6	21.5	54.7
% vinilo-1,2 En PB ó SBR (FTIR)	8.63	8.94	48.21	11.59	9.12	39.05	11.13
Mn hule (PB ó SBR) $\times 10^{-3}$	239	50	38	73	115	147	160
Estructura SBR ⁽¹⁾	---	A	B	B	A	A	B
HIPS							
Agitación etapa de masa, rpm.	120	100	300	100	300	100	300
% SBR	0.00	0.25	0.25	1.00	0.25	1.00	1.00
% PS adicionado a través de SBR ⁽²⁾	0.000	0.070	0.152	0.536	0.059	0.215	0.547
Tamaño promedio de partículas, μm	0.723	0.415	0.628	0.211	1.076*	0.361	0.28
fracción volumen de fase hule	0.55	0.63	0.74	0.60	0.56	0.75	0.82
Morfología de partículas	salami	rizo	collar de cápsulas	rizo	cápsula	cápsula	cápsula
% Injerto	343	206	368	200	103	302	240
Índice hinchamiento	3.4	3.8	6.2	5.1	5.1	4.8	5.3
Mn matriz de PS $\times 10^{-3}$	152	169	151	126	183	165	132

Notas: ⁽¹⁾ A: $-\text{[B]}_n - \text{[B} \rightarrow \text{St}]$; B: $-\text{[B]}_n - \text{[St]}_m$

⁽²⁾ Porcentajes calculados con base en la solución total de hule/monómero y que corresponden al tiempo cero de reacción.

* Existen ciertas reservas con este valor alto de tamaño de partícula, ya que es contrario con lo observado en microscopía electrónica (Figuras 2.15 c, d y 2.16 a), en el cálculo de fracción volumen de la fase hule (Tabla 2.9) y en propiedades mecánicas dinámicas (Figura 2.24).

a) Análisis de efectos puros

Tabla 2.11. Efectos Puros

ID	Conjunto estudiado	Cantidad de SBR empleado y %PS en el SBR		Nivel de agitación rpm	Efecto estudiado
		% SBR	% PS (FTIR)		
A	H LVB	0	0	120	Adición de SBR con diferente contenido de PS
	H VII	1	53.6	100	
	HXI	1	21.5	100	
B	H LVB	0	0	120	Adición de SBR
	HI	0.25	28.1	100	
C	HI	0.25	28.1	100	Nivel de agitación
	HIX	0.25	23.6	300	
D	HI	0.25	28.1	100	Cantidad de SBR
	HXI	1	21.5	100	
E	HV	0.25	60.7	300	Cantidad de PS en SBR
	HIX	0.25	23.6	300	
F	HV	0.25	60.7	300	Cantidad de SBR
	HXV	1	54.7	300	
G	H VII	1	53.6	100	Cantidad de PS en SBR
	H XI	1	21.5	100	
H	H VII	1	53.6	100	Nivel de agitación
	H XV	1	54.7	300	

Tabla 2.12. Análisis de efectos puros

ID	Conjunto estudiado	Observaciones
A	H LVB H VII HXI	<ul style="list-style-type: none"> - La morfología de partículas de acuerdo al modelo de Echte (ver Figura 2.3) debería de ser: cápsula > rizo > célula, lo cual coincide con lo observado en los HIPS HXI, HVII y HLVB, respectivamente. - HXI debe su porcentaje más alto de injerto al mayor contenido de vinilo del SBR12 (39.05%). - El tamaño de partícula de HLVB es más grande debido a que no se utilizó un compatibilizante como en el caso de HVII y HXI.
B	H LVB HI	<ul style="list-style-type: none"> - Se observa el efecto de la adición de un compatibilizante SBR en la morfología de HI comparándolo contra HLVB. - El contenido de vinilo y en general de los demás isómeros, en los hules LVB y SBR5 es equivalente. - El segmento de PS en HI es el responsable de la morfología de rizo, así como del menor tamaño de partícula.
C	HI HIX	<ul style="list-style-type: none"> -Se observa el efecto del tamaño del SBR8 empleado en HIX que es el doble del SBR5 empleado en HI y de la mayor rapidez de agitación en la síntesis del HIX. -La morfología de HI es de rizo en tanto la de HIX es de cápsula.

D	HI HXI	- HXI presenta mayor injerto debido al mayor contenido de vinilo y a la mayor cantidad de SBR12 de alto peso molecular. - L anterior explica su morfología tipo cápsula y tamaño pequeño de partícula a diferencia de HI.
E	HV HIX	- HV presenta un alto contenido de vinilo en SBR16, mayor contenido de PS y menor peso molecular lo que conduce a mayor injerto y a la morfología de collar de cápsulas. - El tamaño de partícula menor en HV es debido al injerto, el cual contrasta con el del HIX.
F	HV HXV	- El contenido de PS en el SBR4 en HXV es mayor que en HV con SBR16 lo cual conduce a un tamaño de partícula menor en HXV. - Por el contenido de vinilo mayor en HV, éste presenta mayor injerto, con lo que se obtiene la morfología de collar de cápsulas en HV.
G	H VII H XI	- El HVII presenta partículas más pequeñas que HXI esto se debe al contenido de PS en el SBR3 además de su menor Mn. - La morfología tipo rizo del HVII, corresponde a una composición de PS menor, esto se atribuye al Mn y % de vinilo más bajos en el SBR3 comparados con el SBR12 utilizado en HXI. - HXI adicionalmente presenta más injerto debido al mayor contenido de vinilo en el SBR12, lo que adicionalmente puede favorecer su morfología tipo cápsula.
H	H VII H XV	- Aún con mayor rapidez de agitación HXV presenta partículas más grandes esto se debe al peso molecular más alto del SBR4. - El contenido de PS y el de vinilo en los SBR de HVII y HXV son equivalentes. Sin embargo, el HXV presentó un porcentaje de injerto mayor debido probablemente al Mn más alto del SBR4 - El porcentaje de injerto más elevado explica la morfología tipo cápsula del HXV a diferencia de HVII que es de rizo. - Debido al mayor contenido, de injerto, la fracción volumen de HXV es mayor que la de HVII. - Al parecer este efecto es más importante que el de la rapidez de agitación, con el que se esperaría menor tamaño de partícula y menor fracción volumen para HXV.

Del análisis de efectos puros se concluye lo siguiente:

1. De acuerdo con el contenido de poliestireno en el SBR, las morfologías observadas en los HIPS HLVB, HI, HV y HXV están en acuerdo a las que indica el modelo de Echte (ver figura 2.3) cuando se emplean sólo SBR como modificadores de HIPS. En contraste para los materiales HVII, HIX, HXI las morfologías observadas no corresponden con las que se esperan en el modelo de Echte en función del contenido de estireno cuando se emplean sólo copolímeros en bloque, lo anterior sugiere que este modelo no es suficiente para predecir las morfologías que se pueden obtener a través de mezclas de elastómeros.

2. La presencia de mayor porcentaje de injerto en los HIPS favorece que se obtengan variantes de las morfologías propuestas en el mencionado modelo para una cierta composición de poliestireno en el SBR. Además, tal como se observa a través de la separación de la fase insoluble en metil-etil-cetona, se asocia a un alto contenido de isómero vinilo-1,2 en el compatibilizante.
3. Los resultados indican que el efecto de la adición de un compatibilizante en el tamaño de partícula y la fracción volumen es más importante que el efecto de la rapidez de agitación.
4. Los resultados indican que es factible obtener la morfología de cápsula “core-shell” empleando tanto copolímeros dibloque como copolímeros en bloque y gradiente.

b) Análisis de efectos combinados

Para el análisis de efectos combinados se confrontan dos materiales en los cuales todas las demás variables (salvo agitación y SBR) se mantuvieron fijas. Los conjuntos estudiados van de la letra I a la R, y se describen en la Tabla 2.13. Su análisis a partir de la información de la Tabla 2.10, se incluye en la Tabla 2.14.

Tabla 2.13. Efectos Combinados de variación simultánea de Tensión Interfacial y Agitación

ID	Conjunto estudiado	Variables con efecto en la Tensión interfacial		Agitación Rpm	Variable modificada con efecto en la tensión interfacial	
		% SBR	% PS (FTIR)		% SBR	% PS
I	H LVB	0	0	120	√	√
	H V	0.25	60.7	300		
J	H LVB	0	0	120	√	√
	H IX	0.25	23.6	300		
K	H LVB	0.25	0	100	√	√
	H XV	1	54.7	300		
L	H I	0.25	28.1	100		√
	H V	0.25	60.7	300		
M	H I	0.25	28.1	100	√	√
	H XV	1	54.7	300		
N	H V	0.25	60.7	300	√	
	H VII	1	53.6	100		
O	H V	0.25	60.7	300	√	√
	H XI	1	21.5	100		
P	H VII	1	53.6	100	√	√
	H IX	0.25	23.6	300		
Q	H IX	0.25	23.6	300	√	
	H XI	1	21.5	100		
R	H XI	1	21.5	100		√
	H XV	1	54.7	300		

Tabla 2.14. Análisis de Efectos Combinados

ID	Conjunto estudiado	Observaciones
I	H LVB H V	<ul style="list-style-type: none"> - La adición de SBR y la mayor rapidez de agitación empleada en HV son responsables del menor tamaño de partícula. - El SBR16 de alto % de PS y vinilo es responsable de la mayor fracción volumen e injerto, además de la morfología tipo cápsula en HV. - A pesar del alto contenido de vinilo en SBR16 el índice de hinchamiento de HV es mayor que en HLVB. Esto es porque el SBR16 es de bajo Mn y se adiciona en pequeña cantidad. - En HLVB el PB LVB (de bajo vinilo) que posee alto Mn favoreció el entrecruzamiento.
J	H LVB H IX	<ul style="list-style-type: none"> - A pesar de la rapidez de agitación elevada el HIX presenta partículas grandes, aunque, las micrografías sugieren que las partículas de este material podrían ser algo más pequeñas. - El SBR8 es responsable de la morfología tipo cápsula y del bajo porcentaje de injerto alcanzado por HIX. - Los hules de ambos HIPS tienen % de vinilo similar, pero HLVB presenta mayor injerto debido por un lado a su alto Mn y a que se contabilizan el PS de las oclusiones en la morfología tipo célula. - Debido al peso molecular del PB LVB, el entrecruzamiento en HLVB es mayor.
K	H LVB H XV	<ul style="list-style-type: none"> - HLVB con menor agitación durante la etapa de masa y sin SBR posee partículas más grandes de tipo célula. - El contenido de vinilo en los hules de ambos HIPS es equivalente, por lo que la distinta morfología y la fracción volumen en HXV son debidas al SBR4 empleado en HXV. - El índice de hinchamiento en HXV es mayor: el peso molecular del SBR4 implica menor probabilidad de entrecruzamiento comparado con el HLVB.
L	H I H V	<ul style="list-style-type: none"> - La rapidez de agitación es mayor en HV, sin embargo, su tamaño de partícula es mayor que HI, probablemente el % de injerto en HV fue tal que las fases no se compatibilizaron adecuadamente. - El alto % de injerto en HV se debe al alto contenido de vinilo en el SBR16. - El % de PS en el SBR y el % de injerto en el HIPS son responsables en cada caso (HI, HV) de la morfología observada. - La diferencia en índice de hinchamiento se atribuye a que HI contiene mayor cantidad de PB total y por lo tanto mayor probabilidad de que ocurran reacciones de entrecruzamiento.
M	H I H XV	<ul style="list-style-type: none"> - El tamaño de partícula menor en HXV se debe al mayor contenido de SBR y a la mayor rapidez de agitación en este material. - El SBR4 con alto % de PS y alto Mn explica el % de injerto más alto en HXV. - La morfología obtenida en cada caso corresponde a la que indica el modelo de Echte (figura 2.3). - El índice de hinchamiento más bajo en HI se debe a que contiene mayor contenido de PB total.
N	H V H VII	<ul style="list-style-type: none"> - EL SBR16 con alto contenido de vinilo es responsable del mayor porcentaje de injerto que se obtuvo en HV que presentó una morfología de agregados de partículas <i>core shell</i> como si fueran collares. - La morfología HVII no corresponde a la composición de PS del SBR utilizado (SBR3, 53.6%) en el modelo de Echte sino a una composición

		menor al 35%, esto se atribuye al bajo contenido de vinilo del SBR3 que no fue suficiente para obtener la morfología de core shell.
O	H V H XI	- El mayor contenido de vinilo en el SBR16 es responsable del mayor porcentaje de injerto obtenido en HV, en contraste el mayor contenido de PB de bajo vinilo en el SBR12 es responsable del índice de hinchamiento más bajo en HXI. - La mayor cantidad de compatibilizante empleado en HXI es responsable de la disminución en el tamaño de partículas. - En el caso de HXI el % de PS en el compatibilizante no corresponde con la morfología que se obtuvo comparando con la referencia de la figura 3, en este caso todo indica que el alto contenido de vinilo en el compatibilizante SBR12 es el causante de la morfología que se obtuvo.
P	H VII H IX	- El SBR3 presenta un contenido de vinilo más alto lo que explica el mayor porcentaje de injerto obtenido en VII. - El % de PS más alto en el SBR3 y la mayor cantidad de compatibilizante empleando son responsables del menor tamaño de partículas en HVII.
Q	H IX H XI	- Ambos HIPS presentan morfología tipo cápsula. - El contenido de PS en el SBR de ambos HIPS es semejante, el mayor porcentaje de injerto obtenido en HXI es debido al alto contenido de vinilo en el SBR12, el cual además tiene mayor Mn y se adiciona en mayor cantidad.
R	H XI H XV	- Ambos HIPS tienen morfología tipo cápsula, en el caso de XV el tamaño de partículas menor se atribuye al contenido de PS más alto en el SBR4. - El % de injerto más alto en HXI se debe al mayor contenido de vinilo en el SBR12

Como conclusión del análisis de efecto combinado se tiene:

1. Los conjuntos I, J y K comparan al material de referencia HLVB contra HV, HIX y HXV los tres preparados con alta rapidez de agitación y adicionando copolímeros compatibilizantes con los cuales se obtuvo la morfología de cápsula. Se observa dicha la morfología en HIX no corresponde al modelo de Echte (figura 2.3) ya que el porcentaje de PS en el compatibilizante empleado fue del 23 % lo que correspondería con la morfología de rizo. En este caso en particular se considera que la estructura del copolímero que presentó un bloque bien definido de PB y un copolímero gradual fue la causa tanto de la morfología de cápsula como del bajo porcentaje de injerto alcanzado en H IX que explica a su vez las lecturas del Horiba donde se detectaron partículas grandes, en realidad al presentar bajo injerto y un índice de hinchamiento más alto las partículas se hincharon con solvente y aparecieron como más grandes.
2. En los conjuntos L, M, que comparan a HI contra HV y HXV se observan los efectos de la cantidad y características de los compatibilizantes. Las partículas en HV aun con mayor rapidez de agitación son en promedio más grandes que en HI, esto se debe a las características del SBR16 ya que en HI y HV se empleó la misma cantidad de compatibilizante. Es posible que el alto porcentaje de injerto alcanzado en HV debido al contenido de isómero vinilo-1,2 sea el responsable del incremento en el tamaño de partículas. En contraste, en HXV donde el contenido de isómero

vinilo-1,2 en el compatibilizante SBR4 fue menor y donde se adicionó en mayor cantidad se obtuvieron partículas más pequeñas.

3. En los conjuntos N y O, se compara a HV contra HVII y HXI y se observan los efectos del porcentaje de PS y la microestructura de los compatibilizantes. HV presenta partículas más grandes a causa de la menor cantidad y características del compatibilizante SBR16. Por otra parte, las diferencias en tamaño de partículas y morfología observadas entre HVII y HXI deben ser efecto de las características de los compatibilizantes SBR3 y SBR12. Así, el contenido de PS más alto en el SBR3 no fue suficiente para alcanzar la morfología de cápsula y se obtuvieron rizos en su lugar, en tanto que el contenido más alto de isómero vinilo-1,2 y el Mn más alto en el SBR12 sí condujeron a la morfología de cápsula.
4. Los conjuntos P y Q comparan a HIX con HVII y HXI y muestran los efectos de la microestructura y cantidad de compatibilizante. En HIX se obtiene la morfología de cápsula de manera semejante a HXI pero empleando un compatibilizante de estructura diferente lo que sugiere que la alta rapidez de agitación empleada tiene un efecto también en la obtención de dicha morfología.

2.6. Conclusiones del capítulo

- A. Se demostró que es posible obtener la morfología de tipo cápsula "core shell" usando una ruta de síntesis alterna a las que se emplean actualmente. Es decir, empleando pequeñas cantidades de copolímeros en bloque y manipulando la rapidez de agitación durante la etapa de polimerización en masa de la síntesis de HIPS.
- B. Los resultados demuestran que es posible obtener la morfología tipo cápsula empleando de 0.25 a 1 % en masa de copolímeros en bloque de estructuras A: $[B]_n - [B \rightarrow St]$ y B: $[B]_n - [St]_m$ (ver tabla 2.10) empleando una rapidez de agitación de 100 a 300 rpm. Donde el contenido de estireno en el copolímero va de 21.5 a 54.7 %, el contenido de isómero vinilo-1,2 desde 9.1 a 39.0 % y el peso molecular promedio en número es de entre 115,000 a 160,000 unidades.
- C. Se observó que la microestructura del compatibilizante tiene efecto sobre el porcentaje de injerto de los HIPS. Así los HIPS HV y HXI en los que se emplearon compatibilizantes con mayor contenido de isómero vinilo-1,2 presentaron mayor porcentaje de injerto.
- D. Los HIPS que presentaron el mejor desempeño mecánico en las pruebas en tensión y en flexión fueron los sintetizados empleando un SBR de bajo contenido de vinilo (entre 9 y 11 % mol). En contraste los HIPS que presentaron los valores más altos de resistencia al impacto fueron aquellos con partículas más grandes H LVB, HV y HIX lo que indica que este parámetro tiene mayor efecto en la resistencia al impacto.

2.7. Bibliografía

1. Clive B. Bucknall et al., *Journal of Materials Science* 22, 1341-1346, (1987).
2. Okamoto Y. et al, *Macromolecules*, 24, 5639-5644, (1991).
3. C. Keith Riew (ed.), *Rubber-Toughened Plastics*, Advances in Chemistry Series 222, American Chemical Society, 1989, pág. 17.
4. Demirors y col., U.S. Pat. No. 5, 959, 033 (1999).
5. G. Ramírez et al., *On the nitroxide-mediated grafting polymers from elastomers: PB-graft-PS and PB-graft-PMMA*, trabajo presentado durante la 7a. Conferencia de Polímeros del Pacífico, Oaxaca México, 2001.
6. Flumerfelt, R. W., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 11, No. 3, pp 312-318 (1972).
7. Solomon David H. et al., U.S Patent No. 4,581,429; (1986).
8. Hawker Craig J. et al., *Chemical Reviews*, 101 (2001).
9. R. Pfaendner et al., *Nitroxyl based controlled free radical polymerization-An additives manufacturer's approach*, trabajo presentado en la reunión anual de la The Knowledge Foundation Inc, celebrada en California, EUA, 1999.
10. J. M. Boutillier and N. Forges, U.S. Pat. No. 6, 255, 402 (2001).
11. Hsieh, Henry L.; Quirk, Roderic P., *Anionic polymerization. Principles and practical application*. MDI, Dekker, New York, 1996.
12. Halasa, A., Patterson, D.B., *Macromolecules* 24, 1583-1589 (1991); Halasa, A., Patterson, D.B., *Macromolecules* 24, 4489-4494 (1991).
13. Jin Hwan Choi et al., *Polymer* 41, 5229-5235 (2000).
14. Lacosta Berna, J. M., *Revista de plásticos modernos*, Núm. 464 pp. 137-146 (1995).
15. Mark et al. (eds.) *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc. 2nd Edition Vol. 16, 1985, págs. 90-95.
16. Mark et al. (eds.) *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc. 2nd Edition Vol. 16, 1985, págs. 146-147.

CAPÍTULO TRES

**Efecto de la microestructura de los
modificadores**

3.1. Introducción.

Alrededor de los poliestirenos de alto impacto o HIPS (por sus siglas en inglés *High Impact PolyStyrene*) se han realizado diversos estudios, tanto experimentales como teóricos que han permitido entender poco a poco las relaciones que existen entre la estructura de los modificadores de impacto preparados a partir de polibutadieno y poliestireno (configuración local, longitud en secuencia de monómeros en copolímeros, ramas, forma, longitud y distribución, conformación), sus propiedades y las propiedades de los materiales compuestos HIPS. Sin embargo, se han encontrado muy pocos trabajos que tomen en cuenta el efecto de la microestructura (contenido porcentual molar de isómeros cis-1,4, trans-1,4 y vinilo-1,2 presentes en las cadenas de polímero) de los hules empleados como modificadores, en sus propiedades mecánicas dinámicas y en las propiedades mecánicas dinámicas de los poliestirenos modificados. En particular no se han encontrado trabajos donde se reporten las propiedades mecánicas de poliestirenos modificados con hules con contenido de isómero trans-1,4 cercano al 80% o mayor. Los reportes que se encontraron [1, 2, 3, 4, 5], se enfocan a observar el efecto de otros factores sobre las propiedades mecánicas dinámicas de los HIPS. Como el efecto de la frecuencia reportado por Goyanes [1], el grado de injerto reportado por Choi y colaboradores [2], la cavitación de las partículas reportado por Lin y colaboradores [3], la adición de copolímeros en bloque reportado por Rek y colaboradores [4] y, la fracción volumen de la fase hule reportado por Turley y Keskkula [5]. Por lo anterior, se consideró necesario estudiar las relaciones que pudieran existir entre la microestructura de los modificadores de impacto y las propiedades mecánicas de los HIPS.

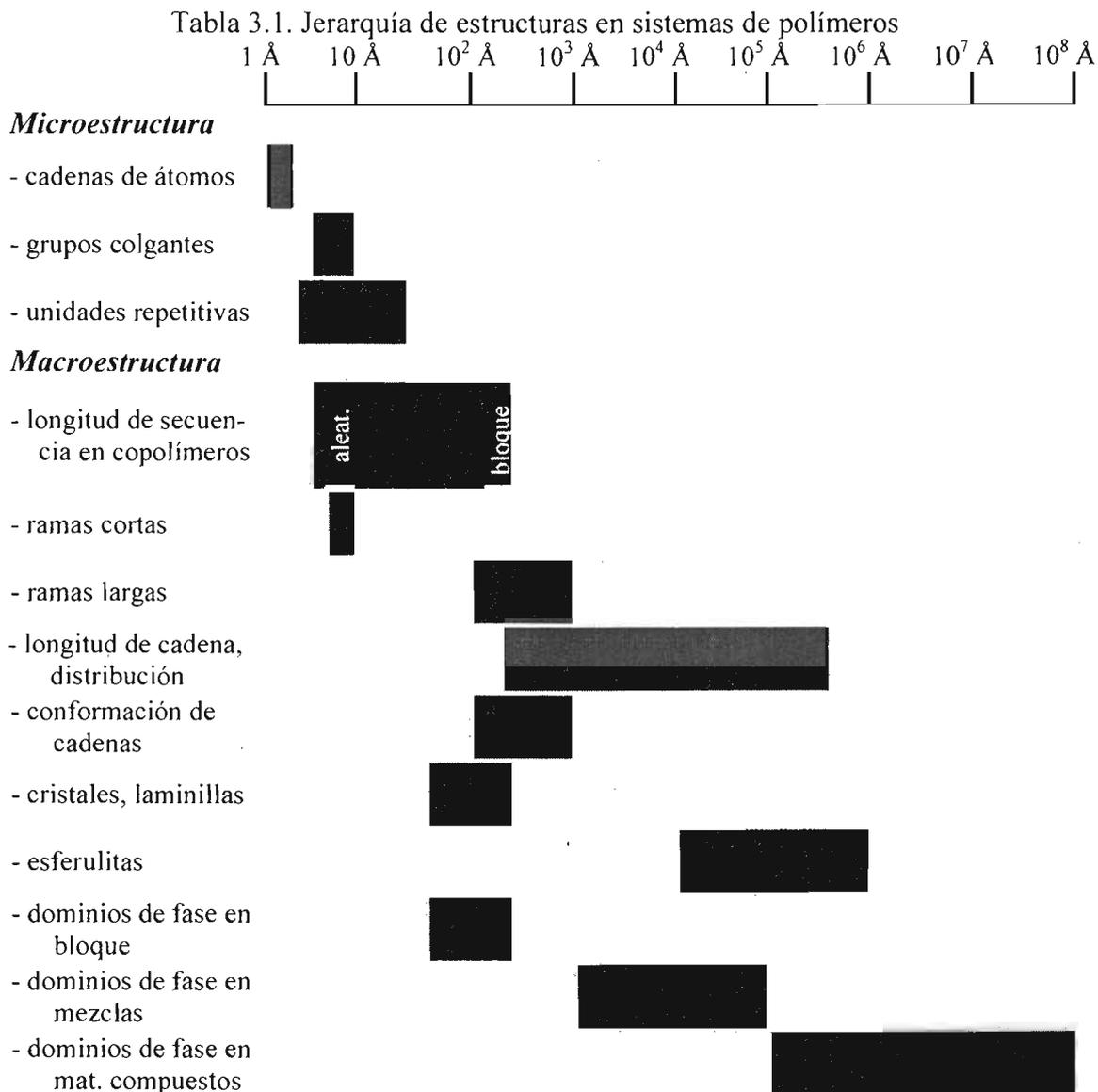
Cabe mencionar que, dependiendo de las condiciones de síntesis (mecanismos, catalizadores, solventes, aditivos, etc.), el modificador resultante posee una composición de isómeros característica, hecho que, de acuerdo a la hipótesis de este Capítulo le confiere también propiedades características mismas que tiene efecto a su vez en las propiedades de los HIPS. Por esta razón, el estudio del efecto de la composición del polibutadieno en las propiedades mecánicas y térmicas de los HIPS resulta relevante para los productores de estos materiales compuestos, así como también para los productores de elastómeros del tipo BR y SBR (por sus siglas en inglés, *Butadiene Rubber* y *Styrene Butadiene Rubber*).

3.2. Objetivos.

El objetivo principal de este capítulo es el de determinar el efecto de la microestructura (entendida como el contenido porcentual molar de isómeros cis-1,4, trans-1,4 y vinilo-1,2) de los elastómeros tipo polibutadieno (PB) empleados como modificadores, en las propiedades mecánicas de los poliestirenos de alto impacto HIPS. Como objetivo complementario se busca determinar el efecto de la microestructura de los elastómeros en su temperatura de transición vítrea y en sus propiedades mecánicas dinámicas.

3.3. Antecedentes.

Una idea clara de las dimensiones de las estructuras en sistemas poliméricos se encuentra en la Tabla 3.1 presentada por Donald Paul [6].



Nota: $10^4 \text{ \AA} = 1 \mu\text{m}$; $10^8 \text{ \AA} = 1 \text{ cm}$

Respecto del efecto de la microestructura de los polibutadienos sobre sus propiedades mecánicas se sabe que las propiedades físicas de los polímeros están relacionadas con la fuerza de los enlaces covalentes, la rigidez de las cadenas y la magnitud de las fuerzas intermoleculares [7], por lo que se espera que un cambio en la microestructura de los polibutadienos produzca a su vez un cambio en sus propiedades mecánicas. La hipótesis que aquí se plantea es que los cambios en la microestructura de los hules se reflejan también en las propiedades mecánicas de los HIPS.

a) Clasificación del polibutadieno en función de su microestructura

Hsieh y Quirk [8] proponen una clasificación basada en la microestructura de los polibutadienos como se muestra en la Tabla 3.2, donde dichos autores no hacen mención de los polibutadienos alto trans, los valores de referencia que aparecen en la tabla para estos materiales son una propuesta del autor de este trabajo.

Tabla 3.2 Microestructura típica de hules polibutadieno

Denominación	Microestructura (% mol)		
	cis-1,4	trans-1,4	vinilo-1,2
<i>Alto cis</i>	93 – 98	1 – 3	1 – 4
<i>Medio cis</i>	42	48	10
<i>Alto Trans</i>	8 - 16	80 -90	2 - 4
<i>Muy alto trans</i>	6 - 8	> 90	2 - 4
<i>Medio vinilo</i>	27	31	42
<i>Alto vinilo</i>	15 – 18	10 – 12	70 – 75
<i>Muy alto vinilo</i>	1	1	98

Los polibutadienos *alto trans* no son materiales elastoméricos a temperatura ambiente sino plásticos duros cuyo comportamiento recuerda al de la balata y la gutapercha que son polisoprenos cristalinos naturales, cuya dureza es el resultado de la configuración trans-1,4 que es menos flexible que la configuración cis-1,4. Así, cuando el contenido de isómero trans-1,4 es mayor de 80% estos materiales presentan dominios cristalinos a temperatura ambiente e incluso a temperaturas mayores además de que la temperatura de transición vítrea aparece alrededor de -85 °C en comparación con la de -105 °C de los polibutadienos con alto contenido de isómero cis-1,4.

b) Estudios sobre propiedades mecánicas dinámicas de HIPS

Los trabajos que se han encontrado sobre propiedades mecánicas dinámicas de HIPS. están enfocados a estudiar los efectos de otros factores distintos a la microestructura de los modificadores, en esta sección se discute brevemente el arte previo y la necesidad de estudiar el efecto de la microestructura de los modificadores en las propiedades mecánicas de los poliestirenos de alto impacto.

S. N. Goyanes [1] sostiene que en el arte previo los estudios sobre propiedades mecánicas del poliestireno y de los poliestirenos de alto impacto se han realizado a frecuencias bajas típicamente a 1 Hz, por lo que él realiza mediciones PS y a HIPS (con 8% hule) a 50 kHz. En su trabajo, el autor encuentra que en los HIPS el módulo de Young, E_{HIPS} , es menor que el módulo de PS, E_{PS} , siendo la relación entre ellos una función de la fracción volumen de la fase hule, ϕ , independiente de la frecuencia f utilizada. Para demostrar lo anterior el autor emplea el modelo de Hashin (ec. 3.1) que fuera previamente empleado por Wagner y Robeson [9] con datos experimentales de módulo en tensión y fracción volumen de la fase hule de HIPS con 6% de hule PB medio cis. Wagner y Robeson encontraron que la

ecuación 3.1 representaba bien el decremento en el módulo E_{HIPS} con respecto a ϕ , para valores pequeños de ϕ (< 0.25).

$$E_{HIPS} = E_{PS} \left[1 - 15 \left(\frac{1 - \nu}{7 - 5\nu} \right) \phi \right] \quad (3.1)$$

En la ecuación 3.1, ν es el módulo de Poisson: $\nu = \gamma_l / \gamma_w$, donde γ_l es el % de alargamiento unitario longitudinal y γ_w es el % de alargamiento unitario lateral. El módulo de Poisson es una relación de contracción y alargamiento del material. Para PS, que es considerado como un polímero duro y frágil, ν toma un valor de 0.35. La ecuación 3.1 se presenta en una manera reducida considerando que $E_{\text{fase dispersa}} \ll E_{\text{fase continua}}$.

Para corroborar su aseveración sobre la relación de los módulos de PS y HIPS, Goyanes emplea valores de módulo de almacenamiento obtenidos por medio del análisis mecánico dinámico a 50 kHz y valores de módulo obtenidos mediante pruebas en tensión y los aplica en la ecuación 3.1. En ambos casos el autor encuentra que el valor de ϕ ajusta adecuadamente alrededor de 0.2.

Siguiendo con su estudio, Goyanes propone una manera para corregir valores de T_g obtenidos por medio del análisis mecánico dinámico y los valores de T_g obtenidos por calorimetría de barrido diferencial, los cuales son diferentes debido a que las mediciones se realizan a diferente rapidez de calentamiento y a diferente frecuencia. Para la corrección por diferente rapidez de calentamiento utiliza la relación de Schwartz (ecuación 3.2) y para el efecto de frecuencia emplea la ecuación de Williams-Landel-Ferry, WLF (ecuación 3.3) que está acorde con la teoría de viscoelasticidad.

$$T_{gc} = T_{gc0} + a \log \frac{c}{c0} \quad (3.2)$$

$$T_{g \text{ cal } (f_2, \text{rapidez calentamiento DSC})} = T_{g \text{ (DSC)}} - \frac{C_2 \log \left(\frac{f_1}{f_2} \right)}{C_1 + \log \left(\frac{f_1}{f_2} \right)} \quad (3.3)$$

donde las variables empleadas en las ecuaciones 3.2 y 3.3 se definen como

T_{gc0} , T_{gc} : temperaturas de transición vítrea medidas a las rapideces de calentamiento $c0$ y c ;

a : constante con valor alrededor de 3.2 para la mayoría de los polímeros vinílicos;

$T_{g \text{ cal } (f_2, \text{rapidez calentamiento DSC})}$: valor de T_g medido a la frecuencia f_2 y corregido a la rapidez de calentamiento de la prueba de DSC [1];

f_1 frecuencia equivalente para la medición de DSC;

f_2 frecuencia durante la prueba de análisis mecánico dinámico.

C_1 y C_2 son las constantes universales de la ecuación de WLF, cuyos valores son 17.4 y 51.6 K, respectivamente.

Por otra parte, Choi et al. [2] investigaron el efecto del grado de injerto en las propiedades en tensión y en el comportamiento mecánico dinámico de HIPS con 6 y 8 % de PB. La síntesis de sus materiales comprende una primera etapa de prepolimerización en masa con agitación (400 – 800 rpm) y una segunda etapa de agotamiento sin agitación variando la temperatura de polimerización (90 a 140 °C) para modificar el grado de injerto bajo la premisa de tamaño de partícula constante. Choi y col. citan que en varios estudios sobre propiedades reológicas de polímeros injertados [10, 11] se ha encontrado que existe un grado de injerto óptimo para dispersar las partículas de hule en la matriz, ya que se mejora la tensión interfacial. Si el grado de injerto excede el nivel óptimo el hule y la matriz se repelen ocasionando que las partículas se aglomeren. Esta aglomeración observada en materiales tipo ABS no ha sido reportada para HIPS incluso a niveles altos de injerto.

Los estudios de TEM, a partir de los cuales Choi y col. determinan el tamaño promedio de partícula y la fracción volumen de la fase hule, muestran HIPS con partículas altamente ocluidas. A bajos niveles de injerto las oclusiones son pequeñas y bien desarrolladas. Cuando el grado de injerto determinado por la expresión 3.4, es de alrededor de 185% se observan oclusiones de mayor tamaño y escasamente rodeadas por capas de hule.

$$\text{Grado de injerto (\%)} = \frac{100 \times (\text{gel\%} - \text{PB\%})}{\text{PB\%}} \quad (3.4)$$

La diferencia en las características de las partículas observadas por TEM indica, a decir de los autores, que la estructura interna de las partículas de hule cambia con el injerto. Además refieren una reducción del número de microgrietas desde la partícula de hule hacia la matriz cuando el grado de injerto sobrepasa aproximadamente 120%.

Observaron una buena correlación entre el módulo en tensión y el esfuerzo en el punto de cedencia sin importar la cantidad de hule en los materiales, lo que los lleva a concluir que es posible modificar el valor de módulo en tensión a través de variaciones en la fracción volumen, el tamaño de partícula y el grado de injerto.

En cuanto al comportamiento mecánico dinámico a 0.1 Hz, Choi y col. observaron que la temperatura de transición vítrea T_g del hule se incrementa casi de manera lineal conforme aumenta el grado de injerto. El valor del máximo en la tangente δ presenta un comportamiento exactamente inverso al del esfuerzo en el punto de cedencia, es decir, se incrementa con el grado de injerto y después decrece para valores altos de éste. Además los materiales con mayor fracción volumen de la fase hule presentan valores más grandes del máximo en tangente δ , lo cual se explica por el incremento efectivo en el volumen de las partículas de hule. Otra explicación es que los materiales altamente injertados transfieren mayor cantidad de energía a las partículas de hule a través de las cadenas injertadas, en comparación con los materiales menos injertados. Así un material altamente injertado disipa mejor la energía aplicada que un material con bajo injerto, lo que conduce a un incremento en el valor del máximo de $\tan \delta$. Por otra parte, el decremento del valor máximo de $\tan \delta$ para los valores más altos de injerto parece ser el resultado de la restricción en movilidad de las cadenas de hule altamente injertadas y por las oclusiones grandes.

Lin et al. [3] proponen una técnica para la detección de cavitación en partículas de hule en materiales reforzados, la cual emplea pruebas mecánicas dinámicas y se basa en el corrimiento del pico de tangente δ del hule que ocurre cuando los materiales se someten a esfuerzos.

Entre los efectos de las deformaciones volumétricas en la fase hule se encuentra el incremento en el volumen libre y el corrimiento del pico de pérdidas (tangente δ) de la fase hule hacia temperaturas aún más bajas. La cavitación subsecuente permite que el hule se relaje a su densidad de equilibrio, por lo que el máximo de tangente δ se mueve de regreso al valor de T_g del elastómero sin perturbar. Este principio fue utilizado por Morbitzer y col. [12] para demostrar que el enfriamiento de ABS a -60°C es suficiente para causar cavitación. Morbitzer y col. mostraron que en materiales con fracción volumen comparable de partículas intactas y partículas cavitadas, el pico de $\tan \delta$ se dividió en dos picos cuyos máximos se encontraban separados 10 K.

Lin y col. [3] comentan a este respecto que la división del pico de $\tan \delta$ mostrado por Morbitzer y col. es poco común, pues en la mayoría de los casos un solo hule da un solo pico de pérdidas sin aportar mayor información sobre si las partículas están todas intactas o todas cavitadas. En este punto resulta importante mencionar que algunos de los HIPS obtenidos en este trabajo de tesis y presentados en el presente capítulo exhibieron dos picos en la curva de $\tan \delta$ en la región de baja temperatura. La discusión a este respecto se encuentra en la parte de Resultados y discusión, sección 3.5.

El método que proponen Lin y col. para detectar cavitación en partículas de hule se basa en el siguiente principio simple: si las partículas se encuentran intactas, entonces el pico de $\tan \delta$ se correrá hacia temperaturas más bajas cuando se someta a esfuerzo en tensión y hacia temperaturas mayores cuando se someta a esfuerzo en compresión; pero si las partículas han cavitado, entonces el corrimiento ocurrirá sólo en las pruebas en compresión.

Para estudiar las propiedades mecánicas de la fase hule sin afectar la morfología de las partículas o el peso molecular de la matriz, el HIPS (8% de hule con morfología de salami y partículas entre 0.5 a $5\mu\text{m}$ de diámetro) se mezcló en fundido con azufre en distintas proporciones: 0, 0.3 y 0.6% peso. Las probetas moldeadas por compresión a partir de HIPS se sometieron a esfuerzos estáticos y dinámicos. El comportamiento de la tangente δ observado por Lin y col. fue el siguiente: 1) el entrecruzamiento del hule con azufre provoca que el pico de $\tan \delta$ se mueva hacia temperaturas mayores (ejemplo: ~ 30 K con 0.6% azufre); 2) el aplicar al HIPS un esfuerzo de compresión de 40 - 60 MPa provoca que el pico de $\tan \delta$ se amplíe y aplaste, y se mueva 10 K hacia temperaturas mayores. A manera de conclusión, Lin y col. mencionan que los esfuerzos térmicos generados durante el enfriamiento del HIPS desde 100°C causó la cavitación de las partículas de hule en todos los niveles de azufre estudiados, lo cual es consistente con cálculos basados en el modelo de balance de energía.

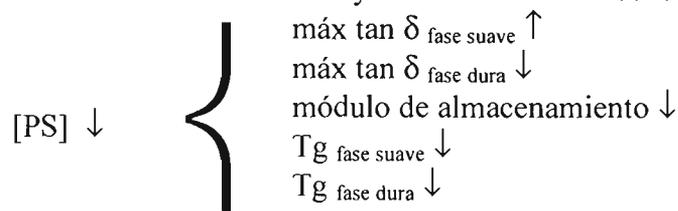
Rek y col. [4] estudiaron el efecto de la adición de un copolímero en bloque de estireno-butadieno (SBS, 29% PS) sobre las propiedades mecánicas dinámicas de las mezclas con un HIPS (8% de PB). Estudiaron el comportamiento de los materiales aislados y de las

mezclas por extrusión (HIPS/SBS : 90/10, 75/25, 60/40, 45/55, 30/70, 15/85), empleando probetas moldeadas por compresión y examinaron la influencia de un esfuerzo constante en la deformación (*creep*) y en el módulo *creep* ($1/S$) a varias temperaturas (ver Tabla 3.3) y observaron el efecto del tiempo en los cambios de módulo a través de la generación de curvas maestras.

Tabla 3.3. Parámetros empleados en las pruebas mecánicas dinámicas

$E', E'', \tan \delta$	% Deformación, % relajación de esfuerzos, módulo <i>creep</i> ($1/S$)
Intervalo temperatura -100°C a 100°C	Esfuerzo constante 14.92 kPa
Rapidez de calentamiento 5 °C/min	Temperaturas 25, 30, 35, 40, 45°C
Amplitud 0.2 mm	Tiempo esfuerzo constante 15 min
	Tiempo de relajación 15 min
	Tiempo de equilibrio 15 min

Las observaciones de Rek y col. en relación al contenido de PS se muestran aquí:



Por otra parte, la Tabla 3.4 resume los datos de viscoelasticidad obtenidos por los autores

Tabla 3.4. Datos de viscoelasticidad

Prueba	Comentarios
<ul style="list-style-type: none"> % Deformación (<i>creep</i>) y % relajación de esfuerzos (<i>recovery</i>) bajo carga cte. para HIPS y mezclas HIPS/SBS: si Temperatura ↑ entonces <i>creep</i> ↑, <i>recovery</i> ↑ para una temperatura constante si [PS] ↓ entonces <i>creep</i> ↑, <i>recovery</i> ↑ 	para SBS, % <i>creep</i> y % <i>recovery</i> casi no varían con temperatura.
<ul style="list-style-type: none"> Módulo <i>creep</i> ($1/S$) en función de temperatura (antes y después de la carga) para HIPS, SBS y mezclas HIPS/SBS: si Temperatura ↑ entonces $1/S$ ↓ para una temperatura constante si [PS] ↓ entonces $1/S$ ↓ 	el valor del módulo <i>creep</i> siempre es menor después de la carga, y el descenso en este valor es más pequeño si la muestra tiene mayor contenido de PS
<ul style="list-style-type: none"> Curvas maestras log ($1/S$) vs log (tiempo) para una temperatura constante si log (tiempo) ↑ entonces log ($1/S$) ↓ para tiempo constante si temperatura ↑ entonces log ($1/S$) ↓ 	estos efectos se magnifican a bajos contenidos de la fase dura y a temperaturas más altas.

Sardelis et al. [13], sintetizaron HIPS empleando 7% de hule alto cis o de hule medio cis y encontraron que a temperatura ambiente, el desempeño en tensión y resistencia al impacto de los materiales es bueno, sin embargo, a baja temperatura en los materiales con hule alto

cis se presenta cristalización parcial del hule a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los resultados de las pruebas mecánicas dinámicas (11 Hz) aplicadas a probetas de poliestireno reforzado con hules alto y medio cis moldeadas por compresión, llevaron a Sardelis y col. [13] a afirmar que

- En el caso de PS reforzado con hule medio cis, si ϕ decrece, la altura y el área bajo la curva de tangente δ decrece, y la caída en el módulo de almacenamiento alrededor de la transición vítrea es menor. Esto lo explican por el decremento de fase dispersa (hule + PS ocluido) que está sometida a una relajación.
- Observan un corrimiento de la Tg del hule hacia temperaturas menores conforme ϕ decrece. Wagner y Robeson [9] lo atribuyeron a la reducción del PS injertado, sin embargo otros trabajos han mostrado la existencia de dicho corrimiento en muestras con contenidos iguales de injerto y entrecruzamiento. La explicación dada por Sardelis y col. es que durante el enfriamiento del PS reforzado, cada partícula está sometida a un estado de tensión triaxial como resultado de los diferentes coeficientes de expansión del hule y del PS. Debido a esta tensión hay un incremento en el volumen libre, por lo que la Tg disminuye. Como las partículas pequeñas (de menor ϕ y tamaño de partícula) pueden soportar tensión triaxial más intensa, se incrementará su volumen libre, lo que explica el corrimiento de la Tg.
- Para el PS reforzado con hule alto cis, se detectaron dos picos en el módulo de pérdidas, uno alrededor de $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ y otro a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este comportamiento también se observó en el módulo de almacenamiento que presenta dos caídas. La relajación a temperatura más alta es un pico de cristalización (transición α_c) que se detecta conforme la muestra se enfría. La relajación de más baja temperatura es la transición vítrea (transición α) causada por movimiento micro-browniano de las regiones no cristalinas.
- A -40°C el módulo de almacenamiento se incrementa rápidamente conforme el hule cristaliza, y se presenta mayor incremento en el módulo en materiales con mayor ϕ . La cristalinidad modifica la curva del módulo de almacenamiento por dos mecanismos: 1) los cristales actúan como entrecruzamientos que atan segmentos de cadenas. 2) los cristales tienen módulo mucho más alto comparado con las regiones de hule amorfo y se comportan como rellenos rígidos en una matriz amorfa.
- La cristalinidad también tiene efecto en la Tg (transición α), la altura del máximo de tangente δ decrece conforme crece la fracción volumen ϕ (contrario a lo observado en poliestireno reforzado con hules medio cis). Sardelis y col. mencionan que sus resultados los llevan a concluir que la cristalinidad se incrementa conforme se incrementa ϕ . Así, la altura del máximo de tangente δ decrece como consecuencia del efecto inhibitorio que ejercen los cristales en el movimiento de segmentos en la región amorfa. Por lo anterior, la cantidad de energía disipada como calor decrece progresivamente conforme se incrementa ϕ .
- Sardelis y col. además analizaron las fracciones gel de los PS reforzados donde corroboraron que si ϕ aumenta, entonces el grado de cristalinidad crece. Una posible explicación es la cristalización inducida por deformación: durante el enfriamiento del material se desarrolla un estado de tensión triaxial en cada partícula de hule, el cual se intensifica si el enfriamiento es a temperaturas bajo cero. Por otra parte, al incrementar ϕ el área interfacial entre PS y hule (incluyendo el área interfacial entre las partículas ocluidas) se incrementa; así, un área mayor del hule está sometida a

tensión triaxial. Bajo estas condiciones, las moléculas de hule alto cis pueden alinearse preferentemente a lo largo de la dirección de estiramiento-encogimiento, induciendo cristalinidad adicional.

Turley y Keskkula [5] afirman que la naturaleza y cantidad del material reforzante es de importancia crítica para un balance en propiedades físicas en poliestireno impacto. Con la finalidad de conocer el efecto de la fracción volumen de la fase hule en el comportamiento mecánico de poliestireno impacto, ellos prepararon prototipos de PS modificado con 7% de hule donde la fracción volumen de la fase hule, ϕ , es la única variable, misma que modifican sometiendo al prepolímero (28% de sólidos) a periodos cortos de alta agitación. Turley y Keskkula observaron que en probetas moldeadas por compresión, el impacto Izod ranurado crece linealmente con ϕ ; el esfuerzo en tensión al cede es inversamente proporcional a ϕ (en el intervalo de ϕ estudiado: 0.22 – 0.44); y que el área bajo la curva en el pico de amortiguamiento (tangente δ) es proporcional a la resistencia al impacto. El comportamiento mecánico dinámico de estos poliestirenos impacto lo explican de la siguiente manera: la caída en el módulo de almacenamiento en la vecindad de la transición vítrea se reduce y el nivel de esta curva aumenta pasada la T_g debido a que el volumen de discontinuidades (partículas de hule) contenidas en la matriz de alto módulo, decrece.

Por lo que respecta a que la temperatura del máximo de tangente δ se recorre, hacia temperaturas menores si ϕ decrece, Turley y Keskkula argumentan que esto es debido a la habilidad de partículas de hule más densas (con menos PS ocluido) a soportar un campo más intenso de esfuerzo triaxial, lo que reduce la temperatura de transición vítrea por el mayor volumen libre desarrollado dentro de las partículas. Como se recordará, este argumento es retomado después por Sardelis y col. [13]. Sobre la reducción de la altura y del área bajo la curva de la tangente δ si ϕ decrece, la explicación de los autores es que el decremento en el área interfacial entre PS y hule (incluyendo el decremento en el área interfacial dentro de la partícula ocluida) resulta en un menor esfuerzo transferido del PS hacia el hule y por lo tanto en menor disipación de energía. Añaden además que la resistencia al impacto y la elongación decrecen porque una partícula con menor ϕ no iniciará tantos *crazes* como una partícula con ϕ grande (la teoría de *craze* en reforzamiento de poliestireno modificado con hule se basa en la absorción de grandes cantidades de energía durante la iniciación y propagación de *crazes*, los cuales se inician preferentemente en partículas de hule grandes). Finalmente, el esfuerzo en tensión se incrementa debido al descenso en el volumen de la fase hule que es suave y más débil.

Como se aprecia, los trabajos citados estudian poliestirenos modificados con polibutadienos medio cis, sólo Sardelis emplea polibutadienos alto cis y por otro lado no se han encontrado reportadas las propiedades mecánicas dinámicas para los polibutadienos con diferentes contenidos de isómeros en particular alto trans y alto vinilo. En general en los trabajos existentes se emplean uno o dos modificadores de impacto de los que en pocos casos se reporta el contenido de isómeros de allí la necesidad de un estudio que considere la microestructura del polibutadieno en el comportamiento mecánico y térmico de los poliestirenos de alto impacto. Por lo anterior, en el presente Capítulo de esta tesis se aborda este estudio para los polibutadienos con diferente contenido de isómeros cis-1,4, trans-1,4 y vinilo-1,2, y los HIPS sintetizados a partir de estos.

3.4. Desarrollo experimental.

3.4.1. Estrategia

Para observar el efecto de la microestructura en las propiedades mecánicas de los modificadores y en las propiedades mecánicas de los HIPS, se decidió emplear materiales modelo. Es decir, PB en los que tanto el contenido de isómeros cis-1,4, trans-1,4 y vinilo-1,2 como el peso molecular M_n fuera controlado buscando hacer evidente el efecto de la microestructura. En la tabla 3.8 se listan los PB empleados como modificadores, así como, sus características de estructurales.

Los polibutadienos alto cis HCA y HCB empleados en este trabajo son muestras de materiales comerciales producidos a través de polimerización Ziegler-Natta en solución. Se trata de materiales ramificados, en el caso del hule HCA la relación de viscosidades intrínsecas η_{sp}/c del polímero ramado respecto del polímero lineal se ubica alrededor de 0.91, en tanto que para el HCB la relación de viscosidades intrínsecas se ubica alrededor de 0.95.

De acuerdo con el contenido de isómeros, los diferentes polibutadienos citados en la Tabla 3.8 se agruparon empleando abreviaturas que hacen referencia a la composición: HC para alto contenido de grupos cis-1,4, HT para alto contenidos de grupos trans-1,4, MCT para medio cis y trans, MV para medio vinilo-1,2 y, LCT para bajo cis y trans. De aquí en adelante, las abreviaturas citadas se emplearán para referirse a estos hules PB.

3.4.2. Síntesis.

3.4.2.1. Modificadores.

Los polibutadienos con alto contenido de grupos trans-1,4 (cerca de 80% en mol) HTA, HTB y HTC se sintetizaron vía polimerización aniónica en solución de ciclohexano. Se eligió la síntesis vía polimerización aniónica ya que además de que es posible controlar la microestructura puede mantenerse un mejor control de la distribución de pesos moleculares, como se menciona en la patente de Bingham [14] y en los trabajos de Halasa y Patterson [15, 16]. El sistema catalítico utilizado para la síntesis de los hules alto trans está basado en compuestos organometálicos de alquil litio (RLi), alquilaluminio (R_3Al) y alcóxido de bario (RO_2Ba). La reacción ocurrió a 60 °C y 20 atm de presión, durante tres horas para alcanzar una conversión de $90 \pm 5\%$ y alrededor de $80 \pm 5\%$ mol de isómero trans.

Los polibutadienos restantes, dos con contenido medio de isómeros cis y trans (cerca al 48% mol de cada uno) MCTA y MCTB, uno con contenido medio de vinilo-1,2 (alrededor de 50% en mol) MV y dos con bajo contenido de isómeros cis y trans (menor a 10% mol de cada uno) pero con alto contenido de grupos vinilo-1,2 (cerca de 85% en mol) LCTA y LCTB fueron sintetizados mediante polimerización aniónica en solución de ciclohexano como se describe en [8] empleando n-butil litio como iniciador y tetrametilendiamina (TMEDA) como modificador de la microestructura. El procedimiento de síntesis fue el siguiente: se cargó la cantidad necesaria de ciclohexano (1400ml) procurando tener una relación de volumen de solvente a volumen de monómero mínima de 6, para evitar que se

presenten problemas de mezclado. El sistema se lleva a la temperatura preestablecida de síntesis (ver Tabla 3.5). Una vez que logrado esto, se agrega 1 ml de indicador n-fenantrolina y se titula con nBuLi, agregándolo gota a gota (como en una titulación Redox), una vez que se alcanza el viraje a color marrón se espera por unos 10 minutos hasta que ya no cambie de color. Luego se agrega el TMEDA, si se pierde la coloración se vuelve a titular hasta que el color permanezca (se tendrá un color marrón/vino intenso). Posteriormente se agrega la cantidad establecida de butadieno, si hay cambios en la coloración de la solución se vuelve a titular (sin agregar más indicador) de lo contrario se agrega la cantidad necesaria de iniciador y a partir de ese momento se cuenta el tiempo de la reacción. Al final de la reacción se descarga el polímero en un frasco conteniendo etanol en una relación de 20 moles de alcohol por cada mol de iniciador, una vez que el polímero se ha mezclado vigorosamente con el alcohol se puede considerar que está desactivado, luego se agrega antioxidante (BHT), de 0.1 a 0.25% en peso con respecto del polímero. En las síntesis llevadas a cabo a baja temperatura (para la obtención de hule con alto vinilo), el tiempo de reacción fue de 8 horas, mientras que la síntesis de los hules MV y MCTA se empleó sólo una hora

Tabla 3.5 Condiciones de reacción y reactivos en la síntesis de PB con vinilo controlado.

PB	Butadieno, ml	TMEDA, ml	n-BuLi, ml	Temperatura, °C
LCTA	206	1.70	0.870	4
LCTB	206	1.80	0.927	4
MV	206	1.10	0.850	70
MCTA	210	--	0.845	70

3.4.2.2. HIPS.

Los HIPS se sintetizaron a través del proceso de masa suspensión empleando sólo un PB modificador de los que aparecen en la tabla 3.8 en cada caso, el procedimiento empleado fue en esencia el mismo que se describe en el capítulo dos de este trabajo. La formulación empleada para las síntesis de HIPS se encuentra en la Tabla 3.6.

En la formulación se tomó como base de cálculo la cantidad de solución de hule, es decir, se consideró dicha cantidad como 100% en peso y se refirieron a ella las demás proporciones. Por ejemplo, en el caso del plastificante se empleó una cantidad equivalente al 1.5% en peso respecto de la cantidad de solución de hule. Por otra parte se refiere a la relación entre la cantidad de agua empleada en suspensión con respecto de la cantidad de solución de hule cargada inicialmente al reactor.

En la Figura 3.1 se observa el comportamiento del % sólidos en el tiempo para la etapa de masa, en general se aprecia la tendencia lineal típica del intervalo de conversiones de esta etapa. Las diferencias que se observan para los materiales HIPS sintetizados a partir de PB comerciales con alto contenido de isómero cis-1,4 y los sintetizados con PB de polimerización aniónica en solución se atribuyen a distinto contenido de antioxidantes agregados para su estabilización. El HIPS H HCA-01 fue sintetizado empleando el

iniciador Trigonox 22E50 en la etapa de masa que posee una temperatura de vida media ligeramente mayor que la del Trigonox 29 empleado en las otras síntesis, esto tiene como consecuencia que la generación de radicales de iniciador sea más lenta en H HCA-01. Adicionalmente, se escogió el HTA al que le fue agregado un exceso de antioxidante para observar el efecto que esto provoca en el avance del porcentaje de sólidos para la etapa de masa y en las características del HIPS.

Tabla 3.6. Formulación base para los HIPS

Reactivos	% peso
Monómero	92.00
Hule total	8.00
Solución de hule en monómero	100.00
Plastificante	1.50
Antioxidante	0.20
Desmoldante	0.05
A. Suspensión	0.16
A. Dispersión	0.29
Saturante	0.14

Relación en peso H₂O / Soln. Hule 1.10

Nota: En la tabla se toma como base de cálculo 100% de solución de hule en monómero de estireno. Los porcentajes de los demás reactivos se refieren a dicha base.

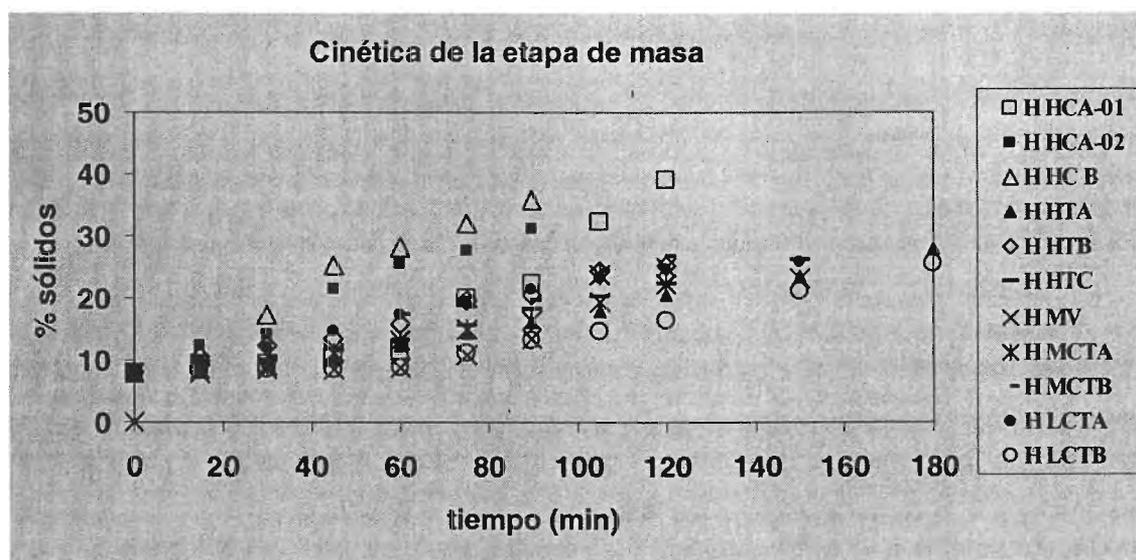


Figura 3.1. Cinética de polimerización durante la etapa de masa. HIPS con 8% de hule PB.

Tabla 3.7 Condiciones de operación e iniciadores empleados en la síntesis de HIPS

Etapa	Iniciador		Temperatura °C	rpm	% sólidos
	Tipo	% peso			
Masa	Trigonox 29 ^a	0.03	105	120 ^b	> 20.0
Suspensión	Trigonox 22E50	0.50	115	200	
Agotamiento	Trigonox 101	0.16	130	200	

Notas: Iniciadores

Trigonox 29: 1,1-Di(tert-butilperoxi)-3,3,5 trimetil-ciclohexano

Trigonox 22E50: 1,1-Di(tert-butilperoxi)ciclohexano

Trigonox 101: 2,5-Dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)hexano

^a excepto para H HCA-01 que empleó Tx 22E50 en la etapa de masa

^b excepto para H HCA-01 y H HTC que fueron sometidos a 100 rpm.

3.4.3. Caracterización.

Las técnicas básicas de caracterización empleadas para el análisis de los materiales de este capítulo se encuentran descritas en las referencias citadas en el Apéndice A. Los resultados completos de la caracterización de los materiales se encuentran en el Apéndice E.

3.5. Resultados de caracterización y discusión.

3.5.1 Modificadores de polibutadieno

3.5.1.1 Pesos moleculares y microestructura.

En la Tabla 3.8 se presentan los resultados de la determinación de los pesos moleculares promedio vía GPC, así como, el contenido de isómeros de los polibutadienos obtenido por medio de RMN ¹³C (ver Apéndice F). Se observa que se cuenta con materiales que presentan diferencias significativas en cuanto al contenido de isómeros cis-1,4, trans-1,4 y vinilo-1,2 pero con pesos moleculares comparables estas características permitirán observar el efecto de la microestructura en las propiedades mecánicas de los HIPS. Para facilitar el análisis de las propiedades de los HIPS, se ha construido un gráfico con la microestructura de los PB (Figura 3.2) que muestra esquemáticamente la contribución de cada isómero en la microestructura de los distintos hules. A la luz de este gráfico resultan más evidentes los calificativos de “alto”, “medio” y “bajo” contenido de algún isómero en particular.

En la Figura 3.3 se presenta en un diagrama triangular que muestra la fracción mol de los grupos cis-1,4, trans-1,4 y vinilo-1,2 contenida en hules PB. Los PB se presentan agrupados en series de acuerdo al sistema catalítico empleado en su obtención:

- La serie cis b incluye los hules comerciales HCA y HCB, sintetizados a través de polimerización Ziegler-Natta, la serie trans está formada por los hules alto trans HTA, HTB y HTC, cuyo sistema catalítico está formado por un compuesto alquilaluminio y un complejo formado por un compuesto alquilaluminio y alcóxido de bario y la serie vinilo la forman los hules en los que se modificó el contenido de grupos vinilo-1,2 a través del uso de tetrametilendiamina TMEDA (MCTA, MCTB, MV, LCTA, LCTB); y finalmente.

- La serie denominada “cis a” la componen hules PB producto de la isomerización de un hule originalmente con 98% de grupos cis y una proporción pequeña de grupos 1,2 [17], lo que les permitió a Wang y col., autores de este estudio, variar de manera sistemática las configuraciones 1,4 adyacentes a los grupos 1,2, con la finalidad de hacer asignaciones adicionales para los espectros de resonancia de ^{13}C de polibutadieno. El catalizador empleado en la isomerización fue de borosilicato de níquel y triisobutil aluminio y un complejo de BF_3 /hexanol en relación 1:2.

Tabla 3.8. Micro y macroestructura de PB.

PB	Macroestructura			Microestructura		
	Tipo	Mn	Pd	Fracción mol de isómeros		
				cis-1,4	Trans-1,4	vinilo-1,2
HCA	ramado	165	2.4	0.980	0.007	0.013
HCB	ramado	168	2.4	0.966	0.017	0.017
HTA	lineal	153	1.3	0.094	0.793	0.113
HTB	lineal	173	1.5	0.147	0.827	0.027
HTC	lineal	192	1.4	0.152	0.825	0.023
MCTA	lineal	151	1.2	0.422	0.464	0.115
MCTB	lineal	239	1.7	0.427	0.487	0.086
MV	lineal	160	1.1	0.226	0.238	0.536
LCTA	lineal	127	1.2	0.067	0.097	0.836
LCTB	lineal	143	1.3	0.063	0.073	0.864

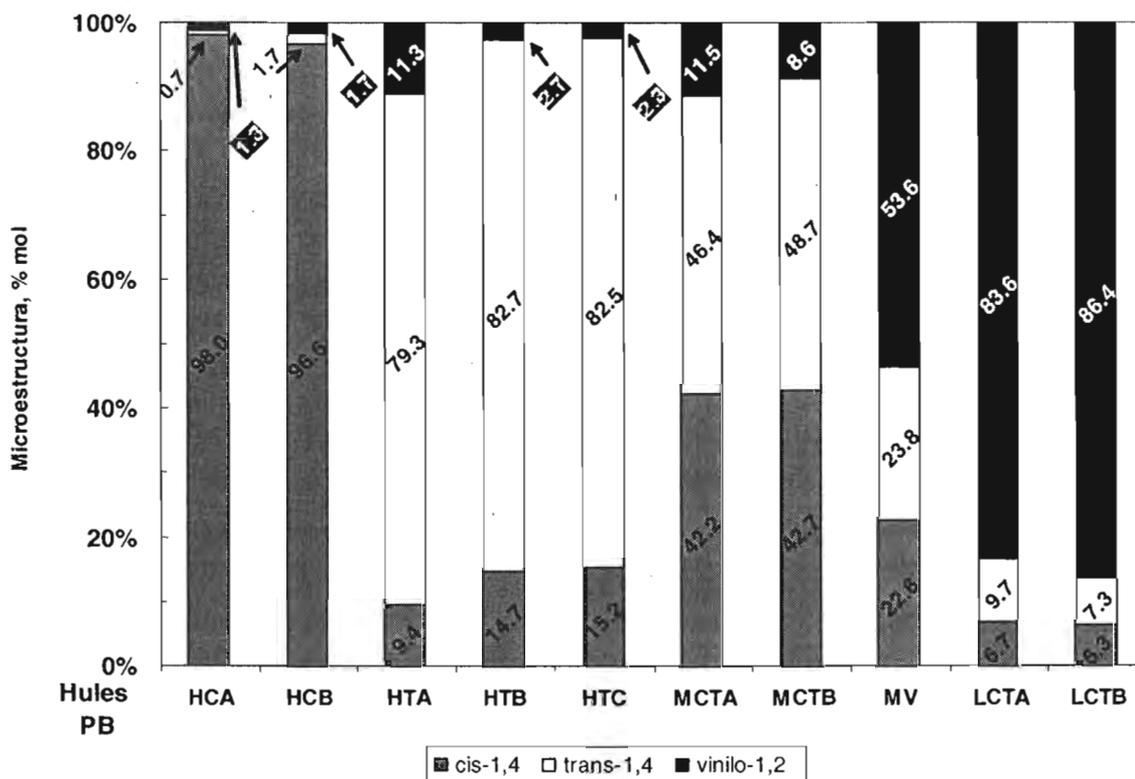


Figura 3.2 Microestructura de hules polibutadieno.

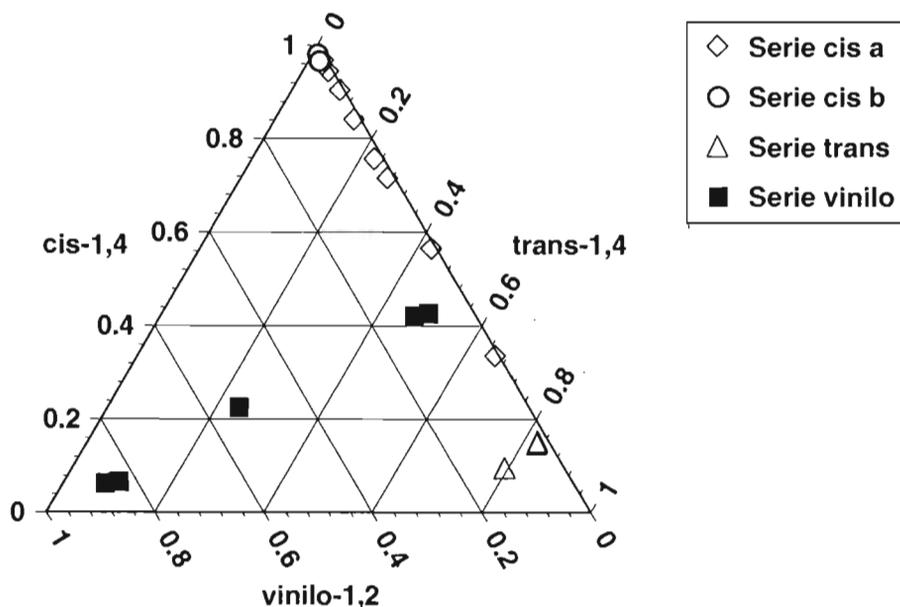


Figura 3.3 Diagrama triangular que representa la microestructura (en fracción mol) de los hules PB. Serie cis a: PB obtenidos por isomerización. Valores tomados de la referencia [17]. Serie cis b: PB HCA y HCB. Serie trans: HTA, HTB y HTC. Serie vinilo: MCTA, MCTB, MV, LCTA y LCTB.

Como puede verse, en cada una de las series los hules varían su microestructura a lo largo de una línea recta de acuerdo a las proporciones de los reactivos empleados en los sistemas catalíticos correspondientes. Por lo que el diagrama de la Figura 3.3 sugiere que existe una correlación entre las microestructuras obtenidas con un mismo sistema catalítico.

3.5.1.2. Análisis mecánico dinámico

En la Figura 3.4 se muestran las propiedades mecánicas para los polibutadienos con alto contenido de isómero cis-1,4. Se observa una relajación cerca de los $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ que corresponde con la transición vítrea, se aprecia una caída en el módulo de almacenamiento de una potencia de diez, un incremento en el módulo de pérdidas de ese orden de magnitud y se presenta un máximo en la tangente delta que ocupa también una potencia de diez en su escala. En la misma figura se observa una relajación adicional alrededor de los $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ que esta asociada a un proceso de fusión presentes en estos materiales. De manera semejante, en la Figura 3.5 se observa para los polibutadienos con alto contenido de isómero trans-1,4 HTA, HTB y HTC la relajación asociada a la transición vítrea alrededor de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y tanto la caída en el módulo de almacenamiento, el máximo en el módulo de pérdidas y el máximo en $\tan \delta$ ocupan también cerca de una década de sus respectivas escalas. Además entre los 20 y los $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observan también al menos otras dos relajaciones aunque estas son de naturaleza diferente a la transición vítrea, se observan como cambios de pendiente en las diferentes curvas, se señala la zona donde ocurren las relajaciones adicionales que de acuerdo a nuestros resultados de DSC están asociadas a procesos de fusión de dominios cristalinos presentes en los polibutadienos con alto contenido de isómero trans-1,4.

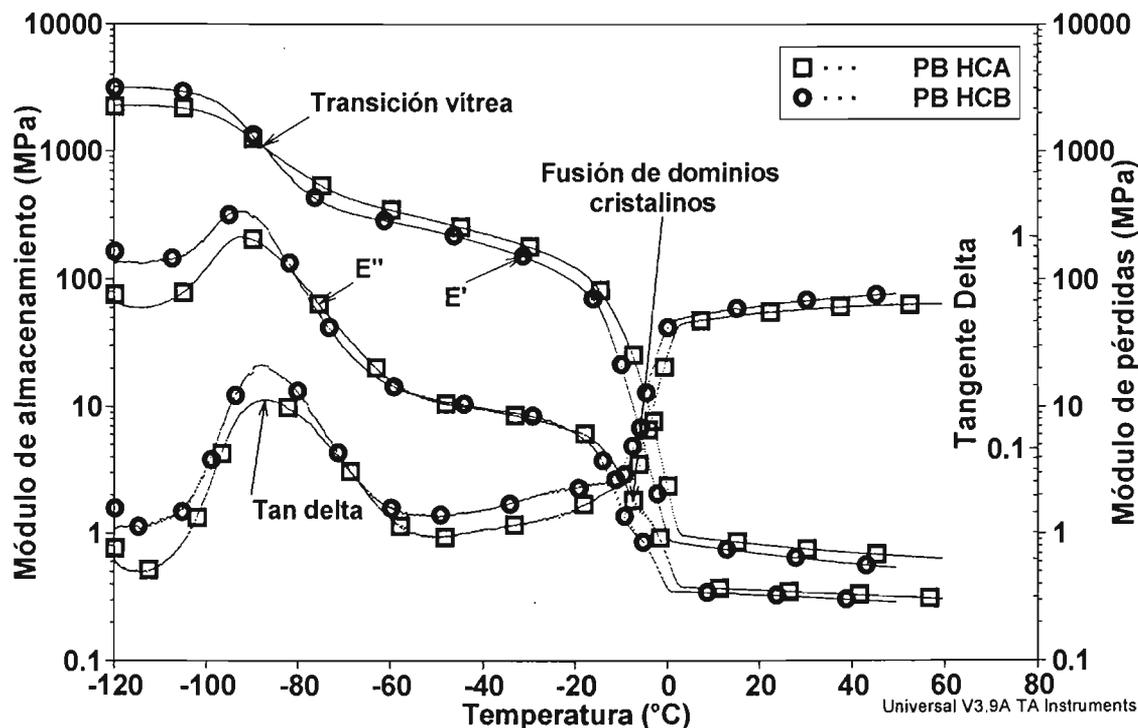


Figura 3.4. Propiedades mecánicas dinámicas de hules polibutadieno "alto cis", barrido de temperaturas a 1 Hz de frecuencia.

Por otra parte, en las figuras 3.6, 3.7 y 3.8 se observa que a diferencia de los hules alto cis y alto trans, la caída en los módulos de almacenamiento y de pérdidas es de aproximadamente de tres órdenes de magnitud, tanto para los materiales con contenido de isómero vinilo-1,2 alrededor de 10 por ciento MCTA y MCTB, como para el material MV con 53 por ciento de isómero vinilo-1,2 y para aquellos con el contenido más alto de este isómero LCTA y LCTB con cerca de 85 por ciento. La caída en los módulos de tres ordenes de magnitud es típica de los polímeros amorfos, mientras que las caídas más pequeñas observadas para los hules HCA, HCB, HTA, HTB y HTC se presentan en materiales cristalinos o semicristalinos. El hecho de que la magnitud de la caída en los módulos en la transición vítrea se mantenga sin cambio al incrementarse el contenido de isómero vinilo-1,2 implica que estos materiales mantienen su estructura amorfa aún con contenidos de vinilo del orden del 80 por ciento. Lo anterior no sucede con los materiales con alto contenido de isómero cis ni en aquellos con alto contenido de trans en los que se presentan dominios cristalinos como se demostró por medio de calorimetría de barrido diferencial. Además de esto, se observa también que la temperatura a la que aparece la transición vítrea se desplaza hacia valores mayores conforme se incrementa el contenido de isómero vinilo-1,2 (ver Figura 3.8). Lo expuesto en los párrafos anteriores muestra la estrecha relación que existe entre la microestructura de los polibutadienos y sus propiedades mecánicas dinámicas [18].

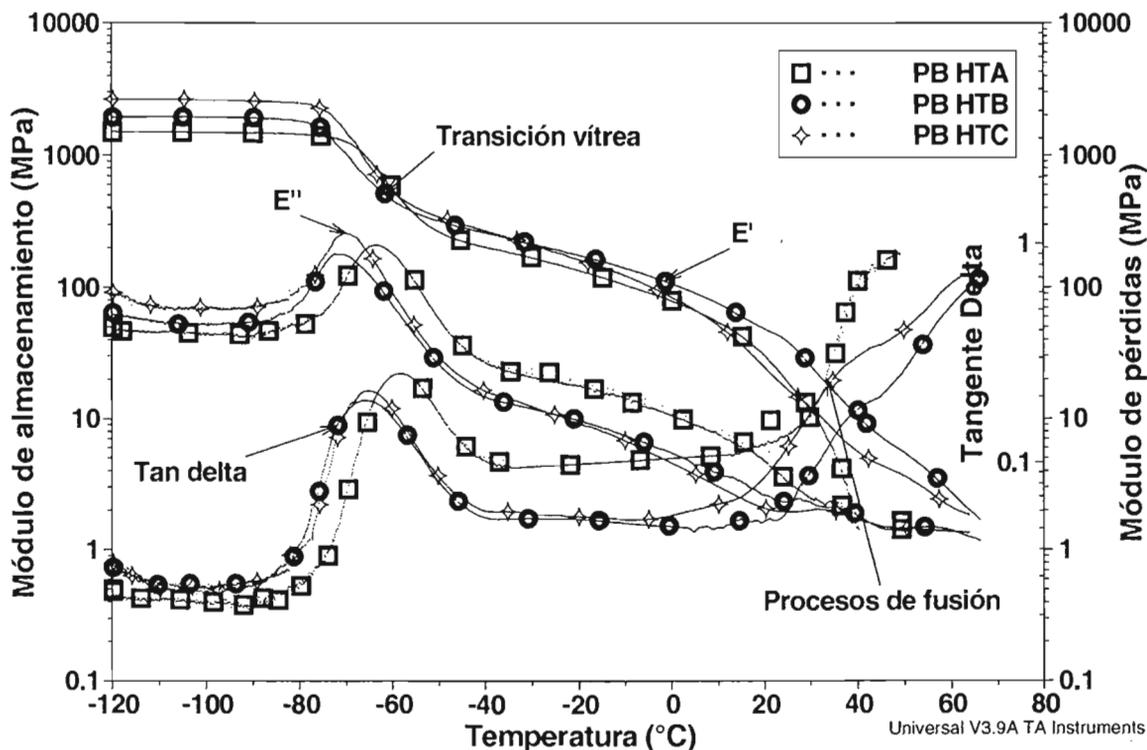


Figura 3.5. Propiedades mecánicas dinámicas de hules polibutadieno “alto trans”, barrido de temperaturas a 1 Hz de frecuencia.

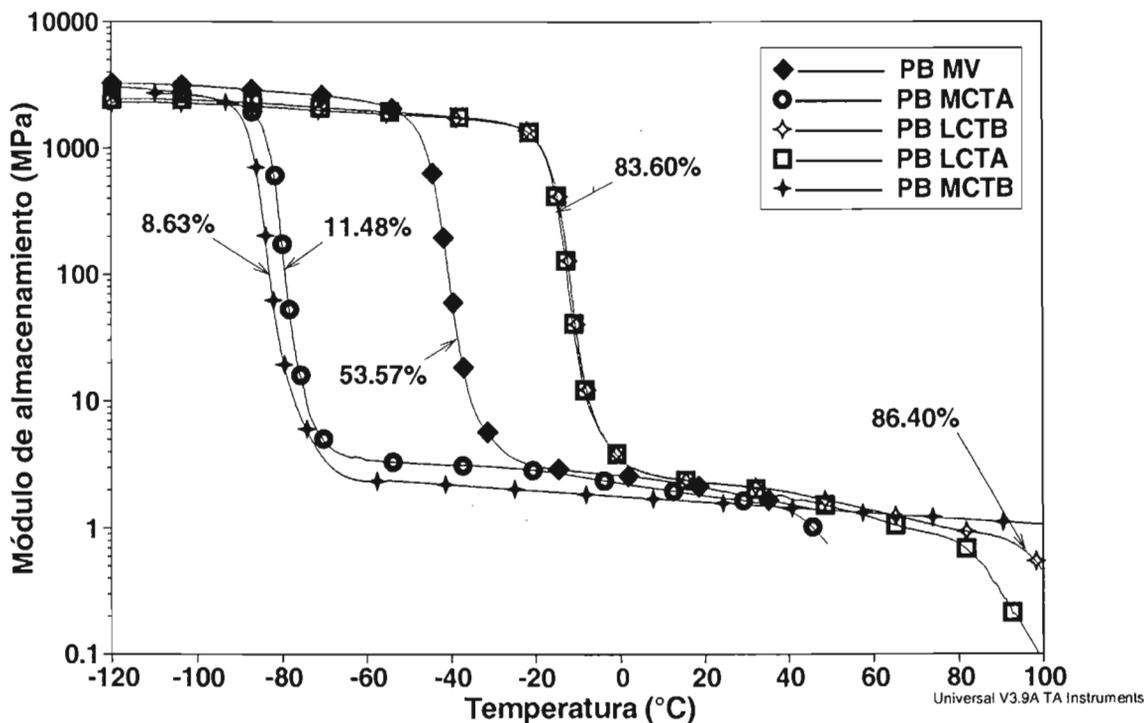


Figura 3.6. Propiedades mecánicas dinámicas de hules polibutadieno con contenido “bajo, medio y alto vinilo”. Se muestra el comportamiento del módulo de almacenamiento, a 1 Hz de frecuencia.

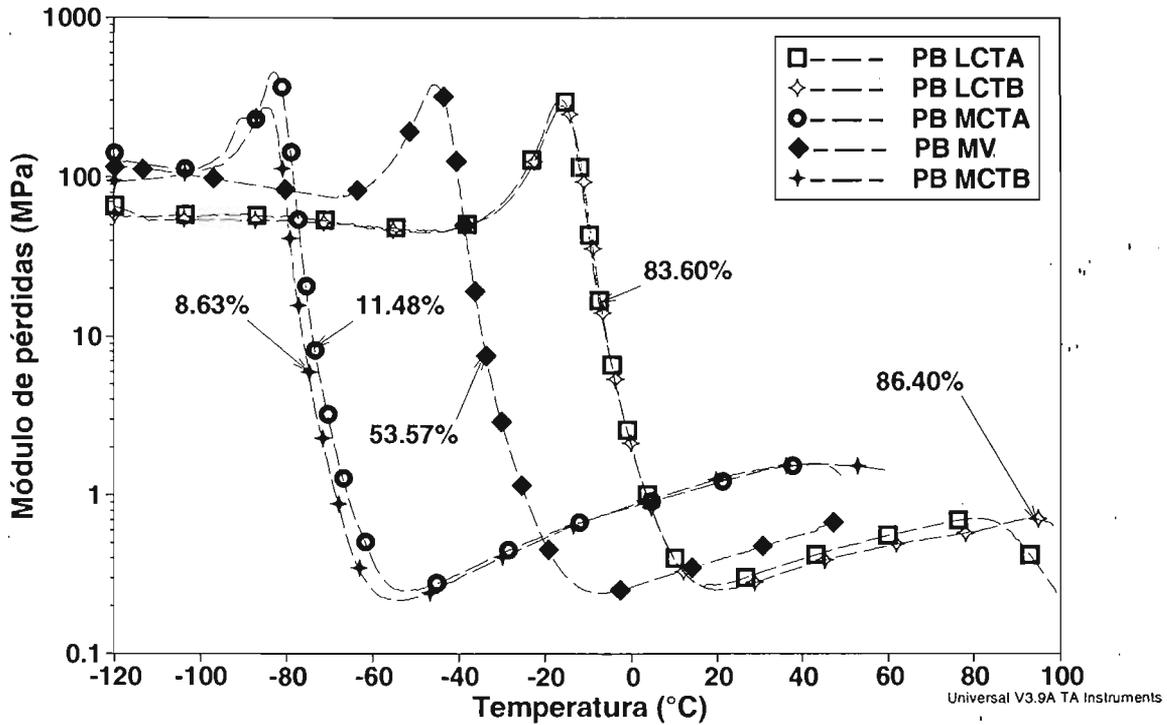


Figura 3.7. Propiedades mecánico dinámicas de hules polibutadieno con contenido “bajo, medio y alto vinilo”. Se muestra el comportamiento del módulo de pérdidas a 1 Hz de frecuencia.

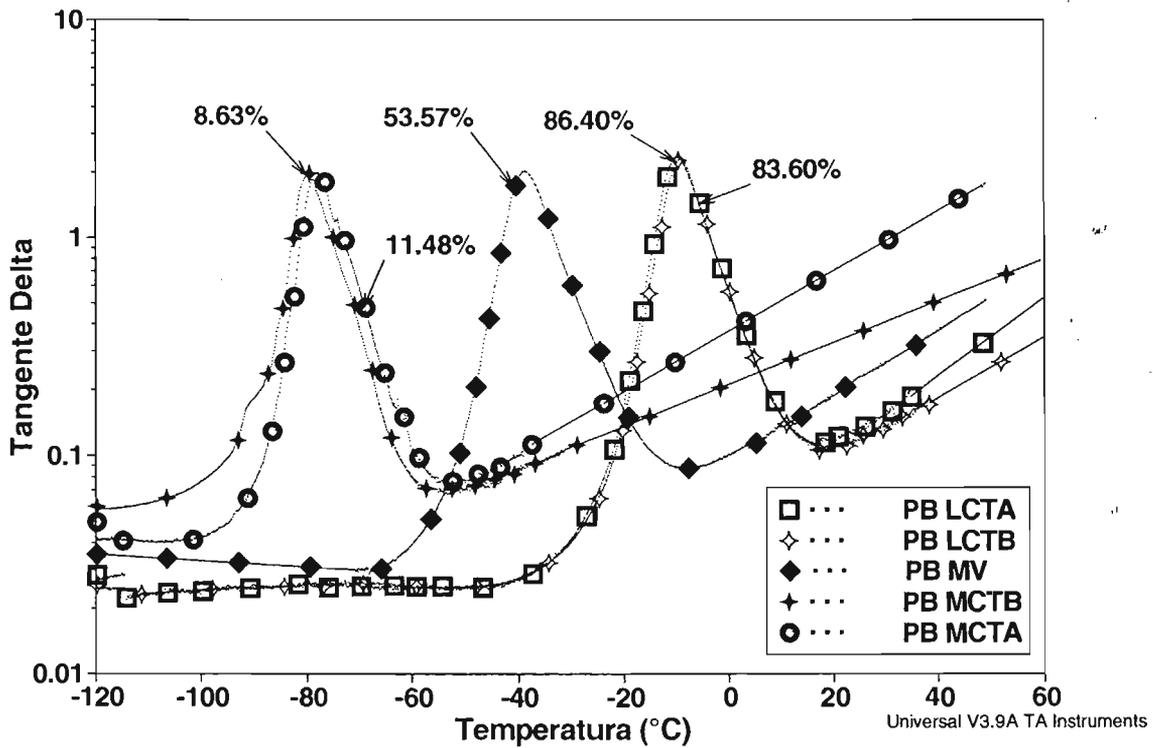


Figura 3.8. Propiedades mecánico dinámicas de hules polibutadieno con contenido “bajo, medio y alto vinilo”. Se muestra el comportamiento de la tangente δ a 1 Hz de frecuencia.

3.5.1.3 Calorimetría de Barrido Diferencial

En la figura 3.9 se muestra el termograma de DSC para los polibutadienos con alto contenido de isómero cis-1,4 se observan las temperaturas de transición vítrea que son más bajas que para el resto de los polibutadienos analizados con valores de -105.4 y -106 C, se observan también las endotermas de fusión que demuestran la naturaleza cristalina de estos materiales. Por otra parte, en el termograma de la figura 3.10 se observan también las transiciones vítreas además de procesos de fusión más complejos para los hules con alto contenido de isómero trans-1,4, HTA, HTB y HTC se observan al menos dos endotermas de fusión por cada material además de la transición vítrea.

Para los materiales MCTA, MCTB, MV, LCTA y LCTB (Figura 3.11) se encontró correlación entre la temperatura de transición vítrea y el contenido de isómero vinilo-1,2 y se calculó una expresión para estimar el valor de la Tg a partir de la composición de los diferentes isómeros presentes en las cadenas de PB para estos hules (ecuación 3.5) [18].

$$T_g \approx a \text{ cis} + b \text{ trans} + c \text{ vinilo} \quad (3.5)$$

donde $a = 125.8898$, $b = 206.1679$, $c = 269.4407$ y el coeficiente de correlación $R^2 = 0.9988$.

Para encontrar las constantes a , b y c de la ecuación 3.5 se calculó el vector u que minimiza la norma euclidiana $\|Au - y\|$ donde A es la matriz que contiene la microestructura de los hules (fracción mol), y donde y es el vector de temperaturas de transición en K.

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0.0670 & 0.0970 & 0.8360 \\ 1 & 0.0630 & 0.0730 & 0.8640 \\ 1 & 0.2258 & 0.2384 & 0.5358 \\ 1 & 0.4217 & 0.4635 & 0.1148 \\ 1 & 0.4268 & 0.4869 & 0.0863 \end{bmatrix} ; y = \begin{bmatrix} 253.85 \\ 254.75 \\ 223.55 \\ 177.95 \\ 178.25 \end{bmatrix} ; u = \begin{bmatrix} 0.0000 \\ 125.8898 \\ 206.1679 \\ 269.4407 \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

La ecuación 3.5 sólo considera el efecto de la microestructura en la temperatura de transición vítrea, Tg, no toma en cuenta el efecto del peso molecular de las cadenas de PB. En la tabla 3.9 se comparan los valores de Tg obtenidos experimentalmente a través de DSC con aquellos que predice la ecuación 3.5, el porcentaje de error relativo es razonablemente bajo para estos datos, lo anterior indica que esta expresión provee un buen estimado para la Tg aun cuando no considera el peso molecular del polímero.

Expresiones como la encontrada en 3.10 aplica a hules que fueron sintetizados empleando el mismo sistema catalítico (ver sección 3.5.1.1), no es válido el empleo de expresiones producto de la combinación de información proveniente de hules sintetizados por distintos mecanismos. Como se observa en el diagrama triangular de la Figura 3.3, para un mismo sistema catalítico, la microestructura de los hules se mueve a lo largo de una línea recta, en función de las proporciones de los componentes de dicho sistema catalítico: iniciadores, catalizadores, modificadores, etc. El poder estimar de antemano el comportamiento térmico

del hule con respecto a su contenido de isómeros resulta de gran utilidad para el diseño de un modificador “ad hoc” para poliestireno impacto con ciertas propiedades objetivo.

Tabla 3.9. Valor absoluto del % de error relativo en la predicción de la Tg.

Tg DSC (K)	Tg ec. 3.5 (K)	Error (%)
253.85	253.68	0.0670
254.75	255.78	0.4043
223.55	221.94	0.7202
177.95	179.58	0.9160
178.25	177.37	0.4937

Los termogramas de hules medio y alto vinilo (bajo cis trans) no presentaron endotermas de fusión como en el caso de los hules alto cis y alto trans (comparar Figuras 3.11 contra 3.9 y 3.10). La ausencia de dominios cristalinos en los hules alto y medio vinilo se atribuye a que los grupos colgantes vinilo-1,2 no permiten una ordenación o alineación de las moléculas requerida para cristalizar. La ubicación colgante a partir de la cadena principal de estos grupos puede representar cierto impedimento estérico para su alineación.

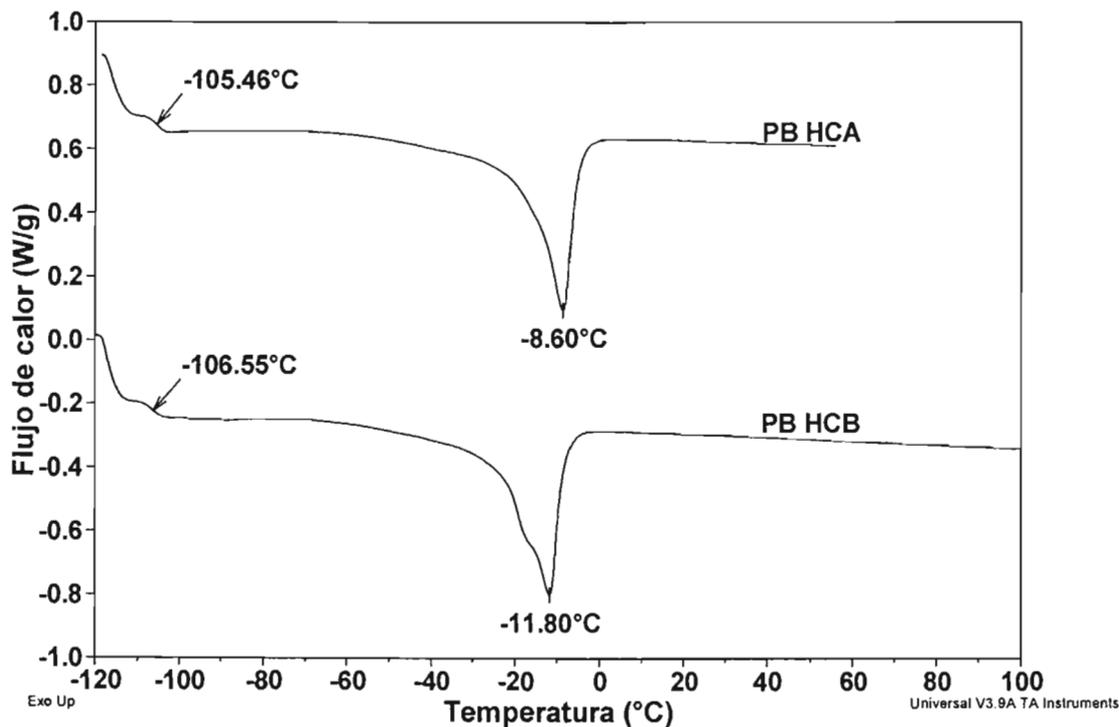


Figura 3.9. Calorimetría de barrido diferencial para hules polibutadieno alto cis.

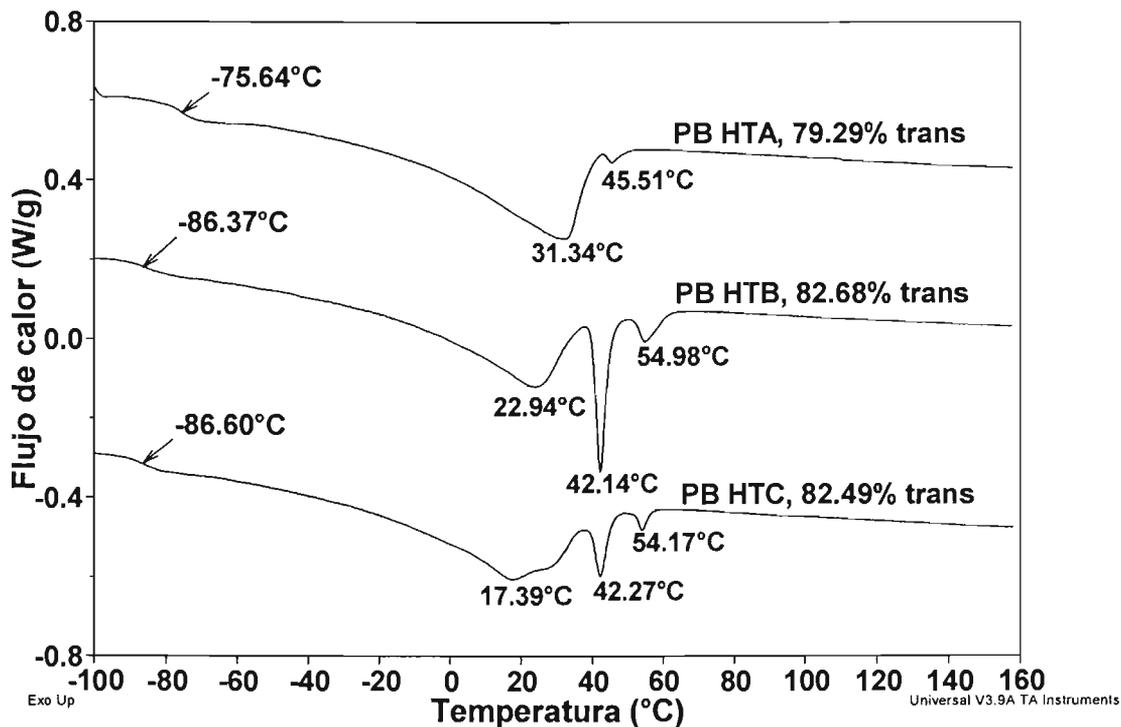


Figura 3.10 Calorimetría de barrido diferencial para hules polibutadieno alto trans.

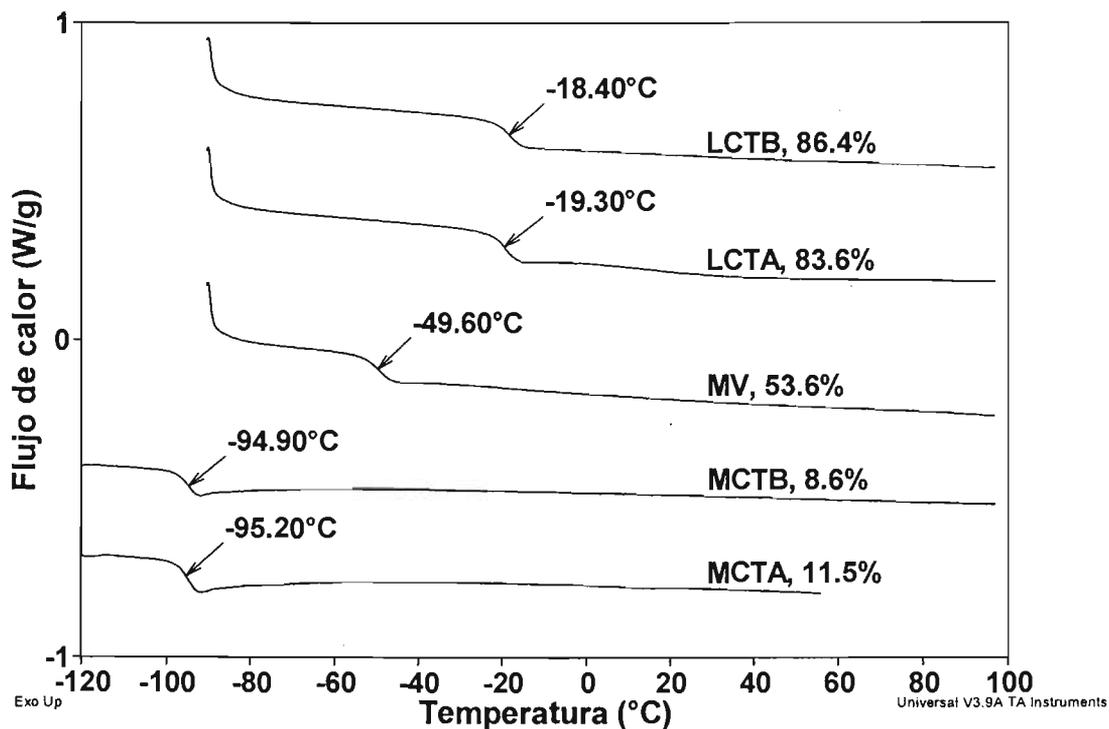


Figura 3.11. Calorimetría de barrido diferencial para hules polibutadieno con contenido de vinilo “alto, medio y bajo”.

3.5.2. HIPS

3.5.2.1 Pruebas mecánicas en tensión y flexión para HIPS.

Las Figuras 3.12 y 3.13 muestran los resultados de las pruebas mecánicas aplicadas a los HIPS, así como a un poliestireno sin modificar, PS, sintetizado sin embargo bajo las mismas condiciones para tener un material de referencia.

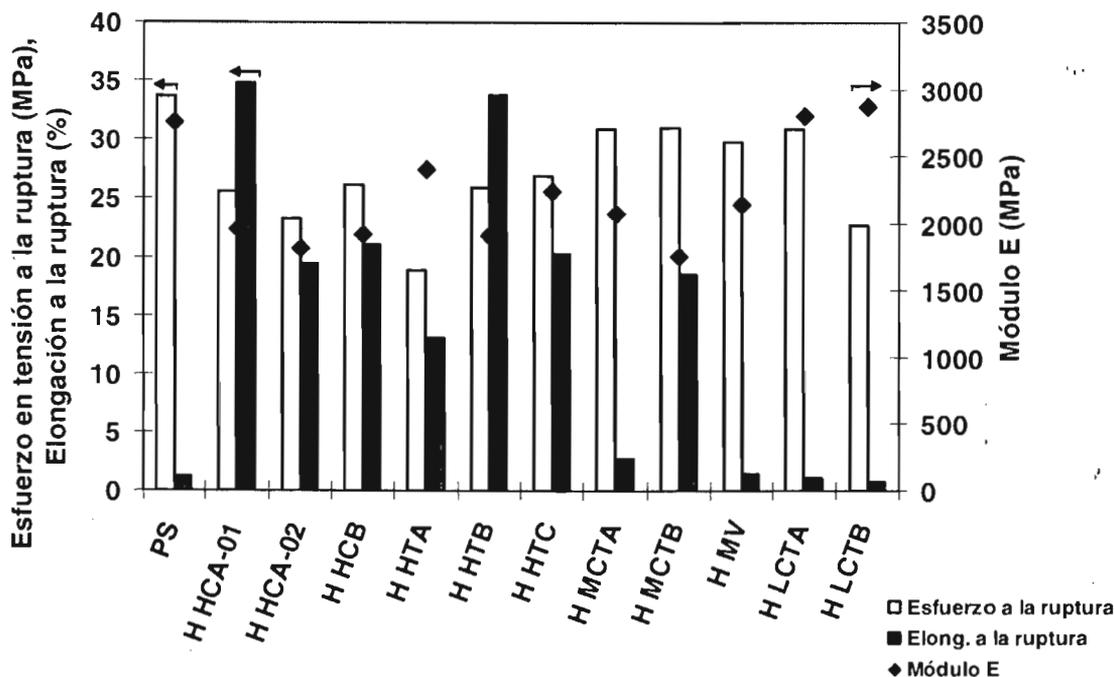


Figura-3.12. Propiedades mecánicas en tensión para HIPS.

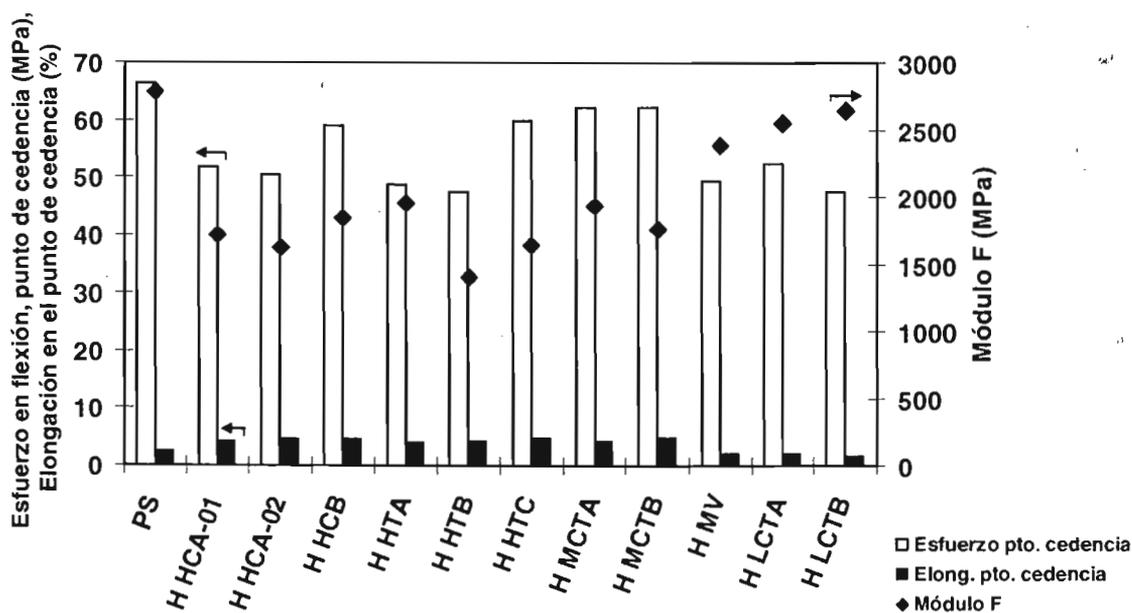


Figura 3.13. Propiedades mecánicas en flexión para HIPS.

En las figuras anteriores se observa que los valores promedio de los módulos en tensión “E” y en flexión “F” que presentaron los HIPS sintetizados a partir de hules alto cis, alto trans y medio cis trans son relativamente bajos si se les compara con los que presentó el PS. Por ejemplo, los materiales H HCA-01, H HCA-02 y H HCB sintetizados a partir de hules alto cis presentaron valores promedio de E y F alrededor de 1900 y 1730 MPa respectivamente mientras que el PS presentó de 2752 y 2783 MPa.

Por su parte, los HIPS sintetizados a partir de hules alto trans H HTA, H HTB y H HTC presentaron valores promedio de módulos en tensión y flexión de 2200 y 1530 MPa, los HIPS sintetizados con hules medio cis trans H MCTA y H MCTB presentaron valores comparables a los de los HIPS de hules alto cis o alto trans con 1900 y 1850 MPa respectivamente. En contraste los HIPS preparados con hules con bajo contenido de isómeros cis y trans, H LCTA y H LCTB, mostraron ser más rígidos, con valores promedio de 2840 y 2600 MPa. Finalmente el HIPS H MV presentó valores de módulo en tensión y flexión intermedios respecto de los presentados por los materiales H MCT y H LCT.

En cuanto a la elongación a la ruptura se refiere, los HIPS H HCA-01, H HCA-02 y H HCB presentaron el mejor desempeño con 34.83%, 19.38% y 21.09% respectivamente. Seguidos de los HIPS H HTB, H HTC y H HTA con elongaciones de 33.76%, 20.24% y 13.07%, y de los HIPS sintetizados con hules medio cis trans con valores de 2.80% y 18.45%. Al final quedaron los HIPS H MV, H LCTA y H LCTB que mostraron elongaciones a la ruptura bajas de 1.44%, 1.14% y 0.77%, comparables al 1.23% que presentó el PS.

Por otra parte, la elongación en el punto de cedencia que los HIPS H HCA-01, H HCA-02 y H HCB presentaron fue de 4.20%, 4.81% y 4.76% respectivamente, los HIPS H HTA, H HTB y H HTC tuvieron un desempeño semejante a los anteriores con elongaciones de 4.06%, 4.37% y 4.92%; lo mismo que los HIPS sintetizados a partir de hules medio cis trans con 4.24% y 5.01%; mientras que en los HIPS H MV, H LCTA y H LCTB la elongación en el punto de cedencia fue de 2.08%, 2.07% y 1.80%, comparable nuevamente a la elongación que presentó el PS de 2.49%.

Así, el comportamiento en tensión y flexión para los HIPS presenta la siguiente tendencia:

$$\mathbf{H\ HC \approx H\ HT \geq H\ MCT > H\ MV \approx H\ LCT \approx PS} \quad (3.7)$$

Los resultados de estas pruebas sugieren que el contenido de grupos-1,4 cis y trans en los polibutadienos empleados como modificadores influye en la rigidez de los HIPS: obsérvese como el desempeño de los HIPS preparados a partir de hules alto cis o alto trans es comparable al de los HIPS medio cis trans. Pero al disminuir el contenido de grupos 1,4 como en el caso de H MV, H LCTA y H LCTB, los materiales se hacen más rígidos presentando módulos mayores (ver Figura 3.14: Módulos en tensión y flexión vs. contenido de vinilo) y elongaciones a la ruptura y en el punto de cedencia pequeñas. Es así que la microestructura de material modificador juega un papel importante en el desempeño mecánico de los HIPS.

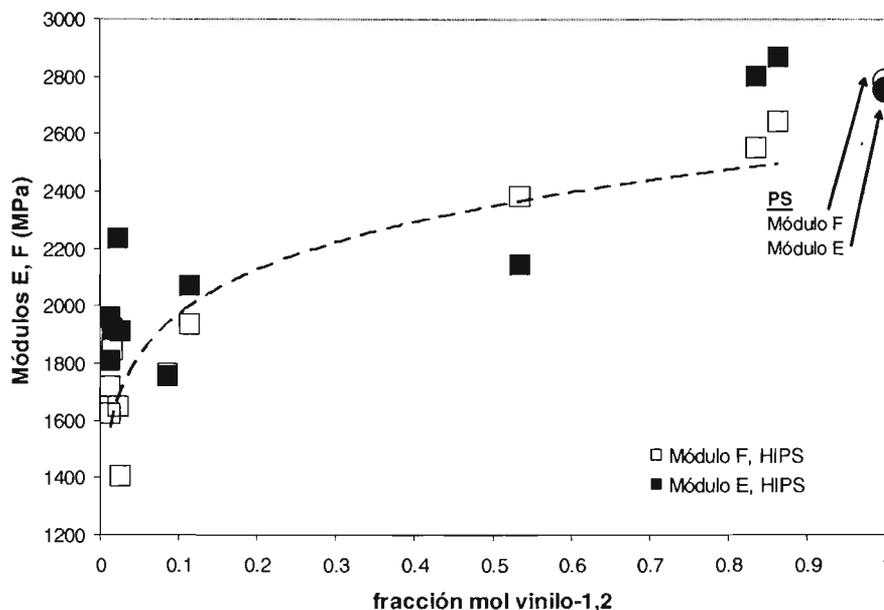


Figura 3.14. Módulos en tensión y flexión para los HIPS en función de la fracción mol de la configuración 1,2. En el extremo superior derecho se muestran los módulos E y F del PS sin modificar, con fines comparativos.

Así, a pesar de tener un contenido de hule del 8% los HIPS H LCTA y H LCTB (con fracción mol de vinilo alrededor de 0.85) ya no presentan buen desempeño mecánico, pues sus propiedades tienden al comportamiento del PS sin modificar, tal como se ve en la Figura 3.14. Debe notarse que estos materiales presentan Módulos en tensión aun mayores que el PS sin modificar. Por lo que el contenido de vinilo en el hule PB los vuelve rígidos. Como se discutirá más adelante (sección 3.5.2.4), el alto contenido de grupos vinilo provoca la presencia de mayor entrecruzamiento en el hule, siendo probablemente ésta una de las causas que contribuyen al alto módulo presentado por los HIPS H LCTA y H LCTB.

3.5.2.2. Pruebas de impacto en HIPS.

En la Figura 3.15 se muestran los resultados de las pruebas de resistencia al impacto dardo (eje de ordenadas del lado izquierdo) junto con los valores de deflexión (parte superior), así como los valores de impacto Izod ranurado (eje de ordenadas del lado derecho) para todos los materiales HIPS de este capítulo. El detalle de los valores numéricos puede ser consultado en el Apéndice E.

En las pruebas de resistencia al impacto se observó que los HIPS sintetizados a partir de polibutadienos con alto contenido de isómero cis-1,4 H HCA-01, H HCA-02 y H HCB ofrecieron la mayor resistencia al impacto dardo entre los materiales analizados, con valores de alrededor de 3000 J/m y presentaron las deflexiones más altas con valores alrededor de 12 mm. En contraste los HIPS sintetizados a partir de polibutadienos con alto

contenido de isómero trans-1,4 H HTB y H HTC presentaron en promedio una menor resistencia al impacto dardo que los primeros ubicándose cerca de los 1500 J/m, con deflexiones próximas a los 9 mm, el otro material de la serie alto trans, H HTA, presentó menor desempeño con menos de 1000 J/m.

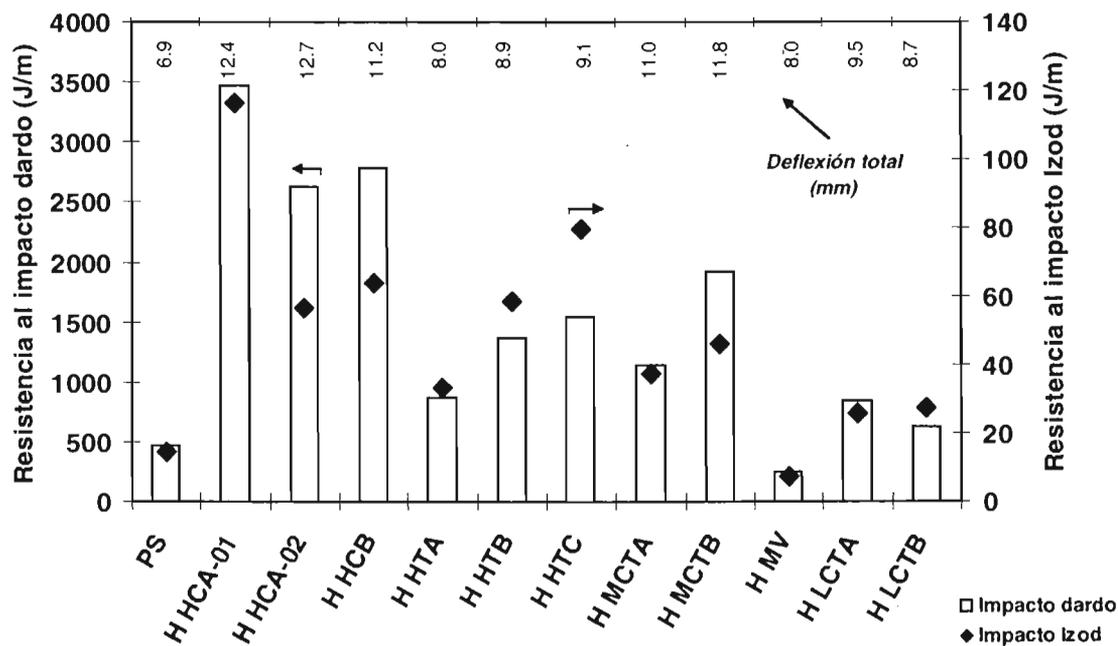


Figura 3.15. Resistencia al impacto dardo y al impacto Izod para los diferentes materiales. Se muestran en la parte superior los valores de deflexión total.

Mientras los HIPS H MCTA y H MCTB presentaron en promedio una resistencia al impacto alrededor de 1500 J/m y deflexiones cercanas a los 11 mm y los HIPS LCTA y H LCTB preparados con hules con bajo contenido de isómeros cis y trans presentaron un desempeño pobre con valores promedio de resistencia al impacto dardo por debajo de los 850 J/m y deflexiones alrededor de 9 mm. El valor más bajo de impacto fue exhibido, sin embargo, por el HIPS H MV con cerca de 250 J/m y deflexión de 8.0 mm.

Por otra parte, en la prueba de impacto Izod ranurado los HIPS sintetizados con hules alto cis presentaron en promedio el mejor desempeño con una resistencia al impacto alrededor de 80 J/m. El segundo lugar lo ocuparon los HIPS sintetizados a partir de hules alto trans con valores alrededor de 69 J/m; la excepción de esta serie es el material H HTA, con un valor de impacto menor a 40 J/m. El tercer puesto lo ocuparon los HIPS sintetizados a partir de hules medio cis trans que presentaron en promedio una resistencia al impacto Izod que se ubicó alrededor de los 40 J/m. Seguidos de los HIPS preparados con hules con bajo contenido de isómeros cis y trans que presentaron en promedio desempeño pobre al igual que en la prueba de impacto dardo con valores alrededor de 27 J/m. Finalmente el material H MV obtenido a partir de un hule con contenido medio de vinilo presentó el impacto más bajo de 7 J/m.

En resumen, el comportamiento de resistencia al impacto (dardo e Izod) de los diferentes HIPS sigue un orden similar al observado en el desempeño mecánico presentado en la sección anterior, con la salvedad de que el material con peor desempeño es el HIPS H MV, con valores de resistencia al impacto por debajo de los presentados por el PS que es un material sin modificar,

$$\text{H HC} \approx \text{H HT} \geq \text{H MCT} > \text{H LCT} \approx \text{PS} > \text{H MV} \quad (3.8)$$

Independientemente del tamaño y de las características de las partículas de hule que se discutirán más adelante, los resultados de las pruebas de resistencia al impacto indican que el contenido de grupos 1,4 cis y trans en los hules modificadores influye en el desempeño de los HIPS, obsérvese cómo la resistencia al impacto de los HIPS disminuye al reducirse el contenido de grupos 1,4 (cis o trans) en los hules, como en el caso de los materiales H MV, H LCTA y H LCTB.

Con respecto al material H HTA, cuyo desempeño en propiedades mecánicas y de impacto no igualó al presentado por H HTB y H HTC, se observa en la Figura 3.2 que de los tres PB alto trans (HTA, HTB y HTC), el HTA es el que posee mayor contenido de vinilo (11.3% mol contra alrededor de 3% mol en los otros hules), lo cual afecta el desempeño del HIPS tal como se ha discutido en párrafos anteriores, por la reducción en el contenido de grupos trans. Otra variable que pudo afectar el desempeño mecánico de H HTA fue el pequeño exceso de antioxidante agregado durante su síntesis (sección 3.4.2.2), lo cual modificó su cinética de polimerización pasada la inversión de fases.

3.5.2.3. Morfología de HIPS.

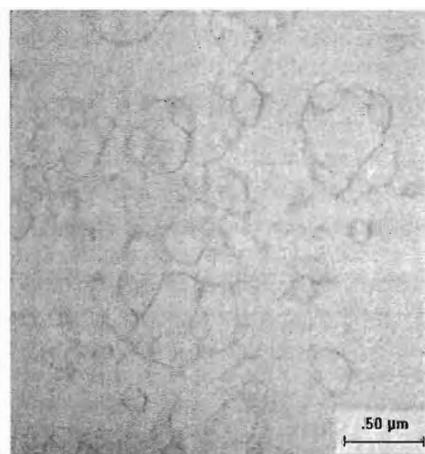
En las Figuras 3.16 a 3.20 se muestran las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los materiales analizados. Un resumen de la información que proveen dichas micrografías se encuentra en la Tabla 3.10. Se observó la morfología celular característica de los HIPS, pero también se aprecian ciertas diferencias en las partículas de los materiales como el tamaño y la forma de las oclusiones (fase clara), el grosor de las capas de hule (fase oscura) alrededor de ellas, y la dispersión de las partículas a lo largo de la matriz.

Por ejemplo, en las partículas del material H HTB las oclusiones se observan rodeadas de una mayor cantidad de hule que las del HIPS H HCA-02. Las diferencias en la microestructura de los polibutadienos empleados como modificadores causaron niveles de injerto variable de cadenas de poliestireno en el polibutadieno (como se verá en la sección 3.5.2.4), lo que modificó la estructura interna de las partículas de hule. En secciones subsecuentes se discutirá cómo los diferentes isómeros presentes en las unidades de polibutadieno promueven de una manera particular la presencia de gel, de injerto y de entrecruzamiento, variables todas que modifican la morfología de las partículas de PB en el HIPS.

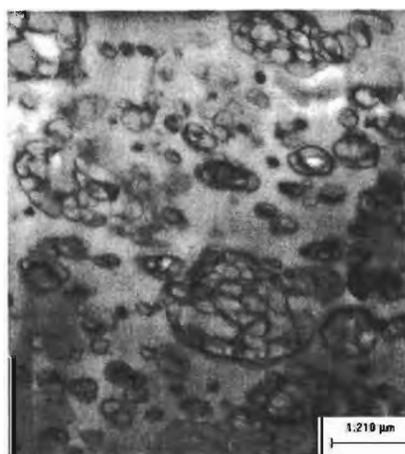
Los HIPS que presentaron menores niveles de injerto (Tabla 3.11) son los materiales con una morfología más definida, en su mayoría de tipo célula. Estos materiales son los sintetizados con hules polibutadieno que contienen alto contenido de grupos 1,4- (cis y trans). En contraste, los materiales en los que se detectó altos niveles de injerto y cuyo polibutadieno tenía una concentración importante de grupos 1,2-vinilo exhiben partículas tipo cápsula o presentan agregados de partículas.

Tabla 3.10: Comparación de morfologías en las partículas de la serie de HIPS

Material HIPS	Observaciones
H HCA-01	Morfología celular con capas delgadas de PB rodeando a las partículas y a grandes oclusiones de PS.
H HCA-02	Morfologías de célula y cápsula, rodeadas de capas delgadas de hule; amplia distribución de tamaños. Partículas bien dispersas en la matriz.
H HCB	Morfología de célula y cápsula, dispersas a lo largo de la matriz, y amplia distribución de tamaños.
H HTA	Partículas tipo célula, de mayor tamaño ($\sim 2 \mu\text{m}$) y con distribución de tamaños más cerrada. Poco compatibilizadas con la matriz.
H HTB	Morfología predominantemente celular, distribución amplia de tamaños. Las oclusiones grandes están rodeadas de capas de hule de mayor grosor.
H HTC	Partículas tipo célula, bien formadas, de más de $\sim 2 \mu\text{m}$ algunas de ellas, con oclusiones grandes y pequeñas.
H MCTA	Partículas pequeñas y alargadas tipo cápsula.
H MCTB	Partículas pequeñas, esféricas, tipo célula; con varias oclusiones grandes.
H MV	Partículas tipo célula, al parecer aglomeradas, de aspecto alargado. Distribución amplia de tamaños.
H LCTA	Partículas tipo célula, en su mayoría grandes, al parecer aglomeradas, con oclusiones grandes.
H LCTB	Formación de una red donde el PB (fase oscura) rodea a las oclusiones de PS (fase más clara). No se aprecian partículas dispersas en un continuo.

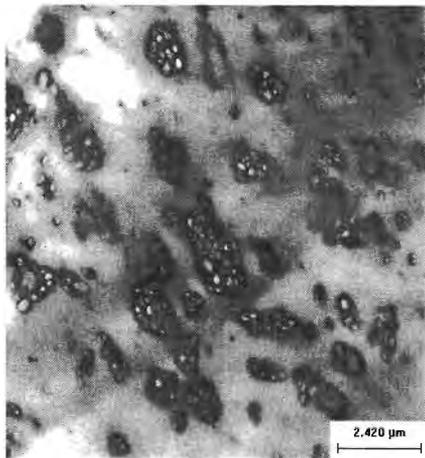


a) H HCA-01 10000X

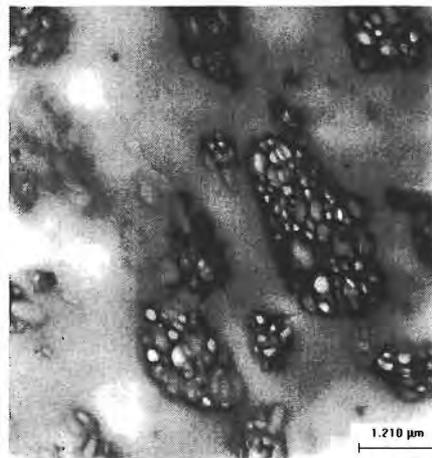


b) H HCA-02 10000X

Figura 3.16. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de Materiales H HCA-01 (a) y H HCA-02 (b). La fase oscura (oxidada con OsO_4) corresponde al hule PB, la fase clara al PS.

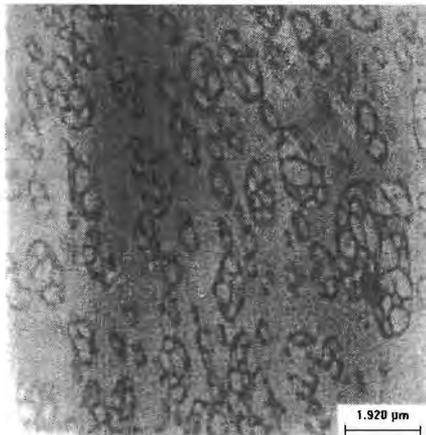


e) H HTA 5000X

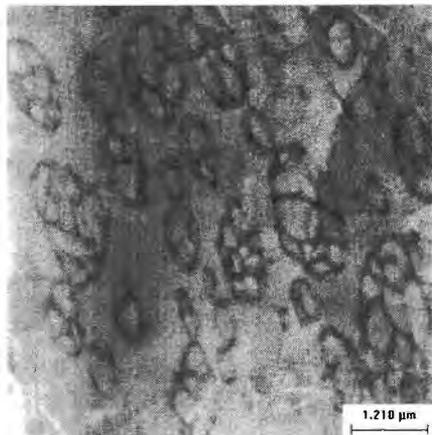


f) H HTA 10000X

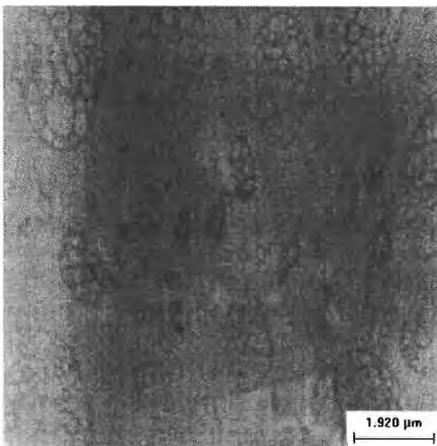
Figura 3.17. Micrografías de TEM de Materiales H HTA (e,f). La fase oscura (oxidada con OsO_4) corresponde al hule PB, la fase clara al PS.



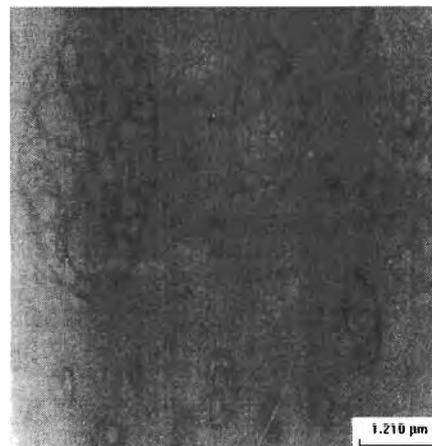
g) H HTB 6300X



h) H HTB 10000X

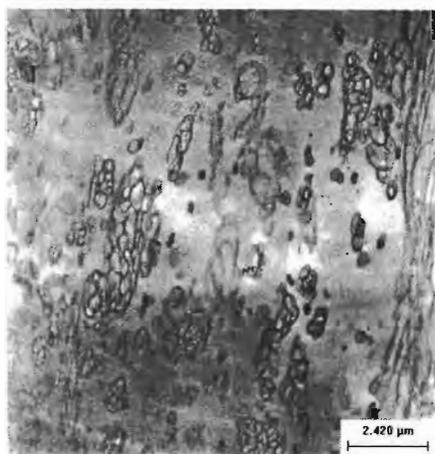


i) H HTC 6300X

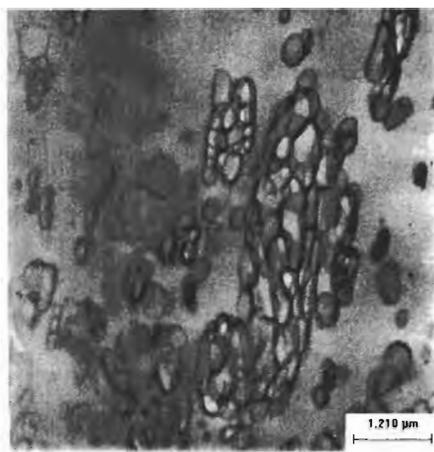


j) H HTC 10000X

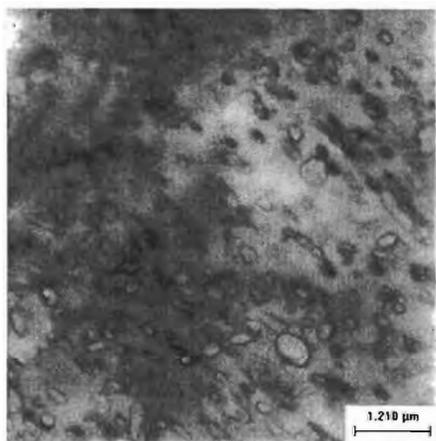
Figura 3.18. Micrografías de TEM de Materiales H HTB (g,h) y H HTC (i,j). La fase oscura (oxidada con OsO_4) corresponde al hule PB, la fase clara al PS.



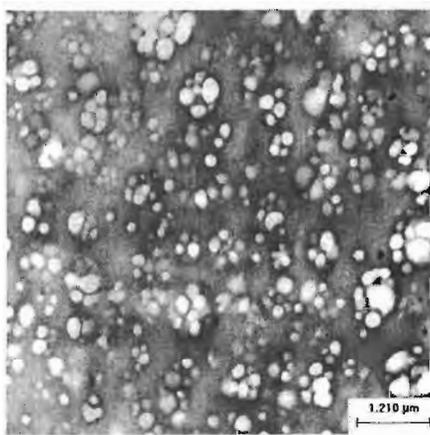
k) H MV 5000X



l) H MV 10000X

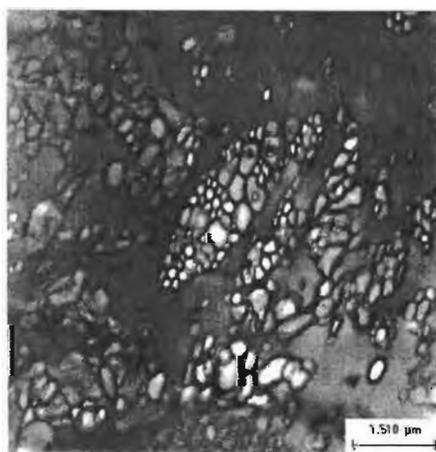


m) H MCTA 10000X

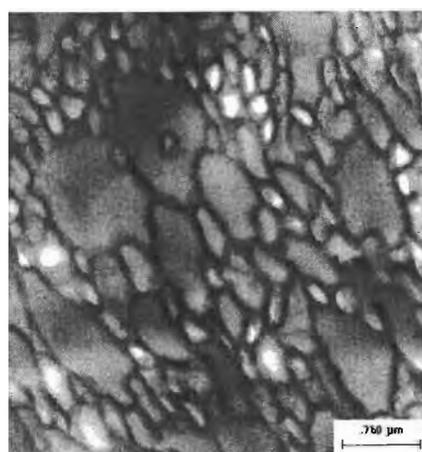


n) H MCTB 10000X

Figura 3.19. Micrografías de TEM de Materiales H MV (k,l), H MCTA (m) y H MCTB (n). La fase oscura (oxidada con OsO_4) corresponde al hule PB, la fase clara al PS.



o) H LCTA 8000X



p) H LCTB 16000X

Figura 3.20. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de Materiales H LCTA (o) y H LCTB (p). La fase oscura (teñida con OsO_4) corresponde al hule PB, la fase clara al PS.

3.5.2.4. Caracterización física de HIPS.

En la Tabla 3.11 se muestran los resultados de la GPC para los HIPS, los pesos moleculares de la fracción soluble en THF de los HIPS y que corresponden con la matriz de poliestireno se observan comparables en todos los casos los valores de Mn se ubicaron por arriba de 85,000 unidades. Es decir, se ubican dentro del límite de alto peso molecular para el poliestireno considerando que la dependencia de la temperatura de transición vítrea con el peso molecular que puede expresarse como [19]

$$T_g = 373 - \frac{1.9 \times 10^5}{Mn} \quad (3.9)$$

Para el caso del poliestireno por arriba de 85,000 unidades efecto del peso molecular numeral Mn en la temperatura de transición vítrea no es significativo. Y por otro lado en todos los casos los valores de Mw se ubican por arriba de 150,000 unidades lo que implica de acuerdo a lo expuesto en el capítulo 1 (ver figura 1.8) que el efecto del peso molecular en las propiedades mecánicas para estos valores es pequeño. Sin embargo, en los materiales H HTA, H MV y H LCTA es probable que se observe un corrimiento de la temperatura de transición vítrea de la fase de poliestireno hacia temperaturas menores.

Tabla 3.11. Peso molecular, fracción volumen, tamaño de partícula y % injerto de HIPS

Material	Matriz de PS			Partículas de hule			
	Mn x10 ⁻³	Mw x10 ⁻³	Pd	Tamaño µm	S.D.	Fracción volumen	% Injerto ²
H HCA-01	154	316	2.1	1.23	0.97	0.47	210
H HCA-02	105	246	2.3	0.94	0.60	0.53	269
H HCB	95	203	2.1	3.62	1.19	0.45	230
H HTA	66	150	2.3	1.84	1.18	0.35	70
H HTB	83	172	2.1	5.48	17.48	0.39	232
H HTC	97	201	2.1	10.90 ¹	5.05	0.33	209
H MCTA	85	202	2.4	0.83	0.22	0.51	320
H MCTB	121	289	2.4	0.53	0.18	0.55	343
H MV	68	156	2.3	6.29	4.71	0.56	283
H LCTA	69	173	2.5	10.83	14.00	0.54	381
H LCTB	72	168	2.3	9.43	6.11	---	427

Notas: ¹ Se considera que en el caso de este material el tamaño de partícula debería ser menor, de acuerdo a las imágenes de TEM.

² Calculado a partir de resultados de % gel (ver Figura 3.22) y empleando la expresión (3.4).

En cuanto a las fracciones volumen se refiere las más pequeñas las presentan los materiales sintetizados con hules alto trans, seguidos por los HIPS sintetizados con hules alto cis, en contraste los HIPS cuyos hules poseen menor contenido de grupos cis y trans (y por lo tanto mayor contenido de grupos vinilo) presentan fracciones mayores. En relación al tamaño promedio de partículas se observó que los materiales con bajo contenido de isómeros cis-1,4 y trans-1,4 presentaron las partículas más grandes a excepción del HIPS H HTC en el que la determinación de tamaño de partícula no se considera confiable.

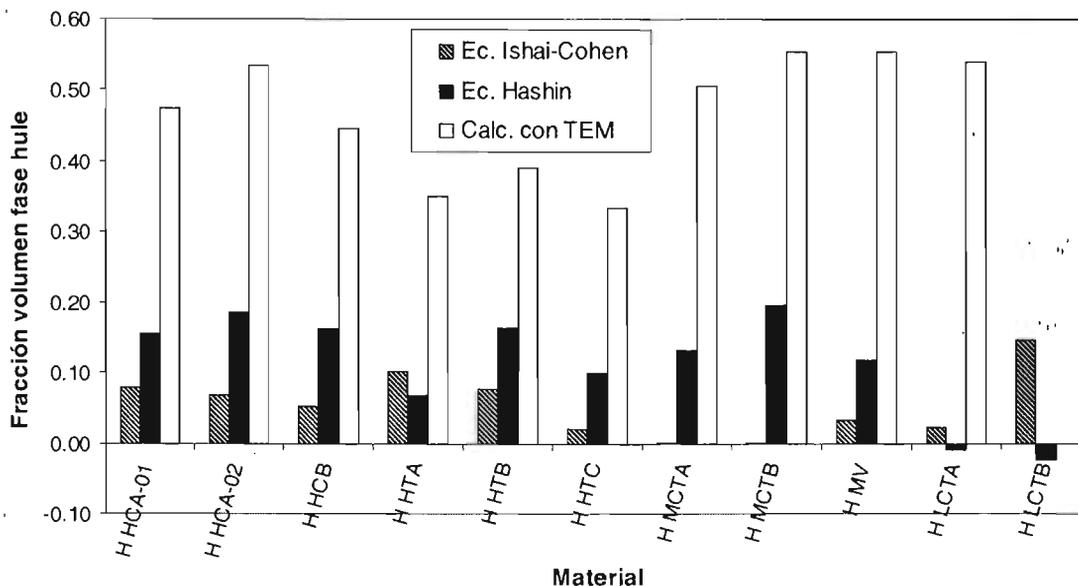


Figura 3.21 Comparación de resultados en el cálculo de la fracción volumen de la fase hule obtenido con modelos teóricos y por medio de mediciones en imágenes de microscopía electrónica en HIPS.

Bucknall y col. [20] en un estudio del efecto de la fracción volumen de hule, ϕ , en la cinética de cedencia en HIPS, mencionan que la dependencia del esfuerzo en el punto de cedencia σ_{yt} con ϕ , tiene un comportamiento no lineal, de la forma dada por el modelo de área efectiva de Ishai-Cohen (ec. 3.10)

$$\sigma_{yt}(\phi) = \sigma_{yt}(0) \left(1 - 1.21 \phi^{2/3} \right) \quad (3.10)$$

el cual se basa en un modelo simplificado para la concentración de esfuerzos producidos por orificios esféricos en una matriz continua y que muestra de manera cualitativa cual es la dependencia entre la fracción volumen de partículas y el esfuerzo en el punto de cedencia. Bucknall observó que en HIPS con fracción volumen de la fase hule entre 3.5 y 35%, el modelo de Ishai-Cohen sobreestima el esfuerzo en tensión en el punto de cedencia.

En la Figura 3.21 se muestra un estudio comparativo de la fracción volumen para los HIPS bajo estudio en el presente Capítulo, empleando tres diferentes métodos:

- 1) con datos experimentales de módulo en tensión y la ecuación 3.1 (Hashin)
- 2) con datos experimentales de esfuerzo al cede y la ecuación 3.10 (Ishai-Cohen), y
- 3) estimación a partir de imágenes de microscopía electrónica de transmisión.

Se observa que en la mayoría de los materiales la estimación de la fracción volumen dada por el modelo de Ishai-Cohen queda muy por debajo de la estimación empleando los métodos 1) y 3). Estos resultados están en acuerdo a las observaciones realizadas por Bucknall y col. [20].

Por lo que respecta al modelo de Hashin (ec. 3.1) que expresa la relación entre el módulo en tensión y la fracción volumen, se ha observado que ajusta bien los datos experimentales cuando la fracción volumen es menor a 25% y cuando se cumple que el módulo de la fase hule \ll módulo matriz de PS. Los materiales HIPS del presente Capítulo presentan en todos los casos fracciones volumen de la fase hule mayores a 30%, de acuerdo a la determinación auxiliada con imágenes de microscopía electrónica (Tabla 3.11) y en algunos casos con el modelo de Hashin se encontraron valores negativos de fracción volumen, esto debido a que estos materiales que fueron sintetizados a partir de hules con alto contenido de vinilo (LCTA y LCTB) presentaron módulos en tensión mayores incluso que el PS sin modificar (Figura 3.14).

En cuanto al porcentaje de gel e índice de hinchamiento se refiere en las Figuras 3.22 y 3.23 se presentan los resultados contra la fracción mol de isómero cis presente en el hule. Las determinaciones de gel se realizaron a la fracción insoluble en metil-etil cetona del HIPS (ver Apéndice A sobre métodos de caracterización de polímeros) en tanto que el índice de hinchamiento de la fase hule se determina a partir del % de gel y del % de injerto (ver Tabla 3.11 y ecuación 3.4) y puede ser usado para caracterizar la densidad de entrecruzamiento del hule de manera semicuantitativa [9].

En las Figuras 3.22 y 3.23 se observa que los poliestirenos modificados con polibutadienos con alto contenido de isómero vinilo-1,2, H LCTA y H LCTB, presentan los porcentajes de gel más altos. En contraste los valores de índice de hinchamiento para estos materiales son los más bajos de todos. Es importante hacer notar también el hecho de que los materiales modificados con polibutadienos con alto contenido de grupos trans-1,4 presentan los porcentajes más bajos de gel y de injerto (ver Tabla 3.11), mientras que su índice de hinchamiento fue alto. Por su parte, los materiales modificados con polibutadienos con alto contenido de grupos cis-1,4 presentan porcentajes intermedios de gel, injerto e índice de hinchamiento (nótese que dichos hules poseen un contenido de grupos 1,2-vinilo no mayor a 3% en mol). Lo anterior es producto de la diferencia de reactividad de los diferentes isómeros presentes en los polibutadienos respecto de las reacciones de injerción y entrecruzamiento. En el caso de los materiales H HTA, H HTB y H HTC se observa que la presencia de un alto contenido de grupos trans en el polibutadieno no promueve las reacciones de injerto y entrecruzamiento.

Por lo que respecta al tamaño de partícula (Tabla 3.11), se observa que los HIPS sintetizados a partir de hules alto cis y alto trans poseen tamaño de partícula similar, con excepción de H HTC donde se empleó un nivel de agitación ligeramente menor. Los HIPS en que se empleó PB medio cis y trans presentaron partículas más pequeñas, y aquellos materiales que se prepararon con hules de bajo contenido cis y trans mostraron partículas mayores. Para los materiales sintetizados bajo las mismas condiciones, las diferencias encontradas en el tamaño y forma de las partículas se deben a la diferencias en el contenido de isómeros es decir a la microestructura del polibutadieno.

Los resultados de porcentaje de injerto y tamaño promedio de partícula (Tabla 3.11), en particular para aquellos HIPS preparados con hules de bajo contenido de isómeros cis-1,4 y trans-1,4, indican que a altos niveles de injerto es posible obtener partículas más grandes.

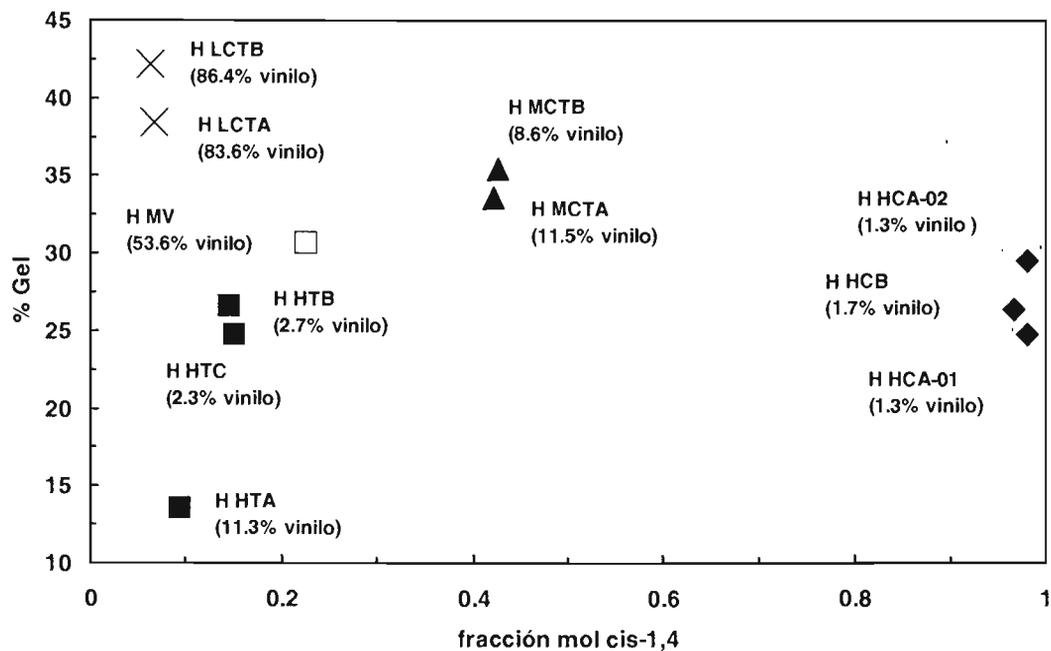


Figura 3.22 Porcentaje de gel en HIPS en función del contenido de isómero cis

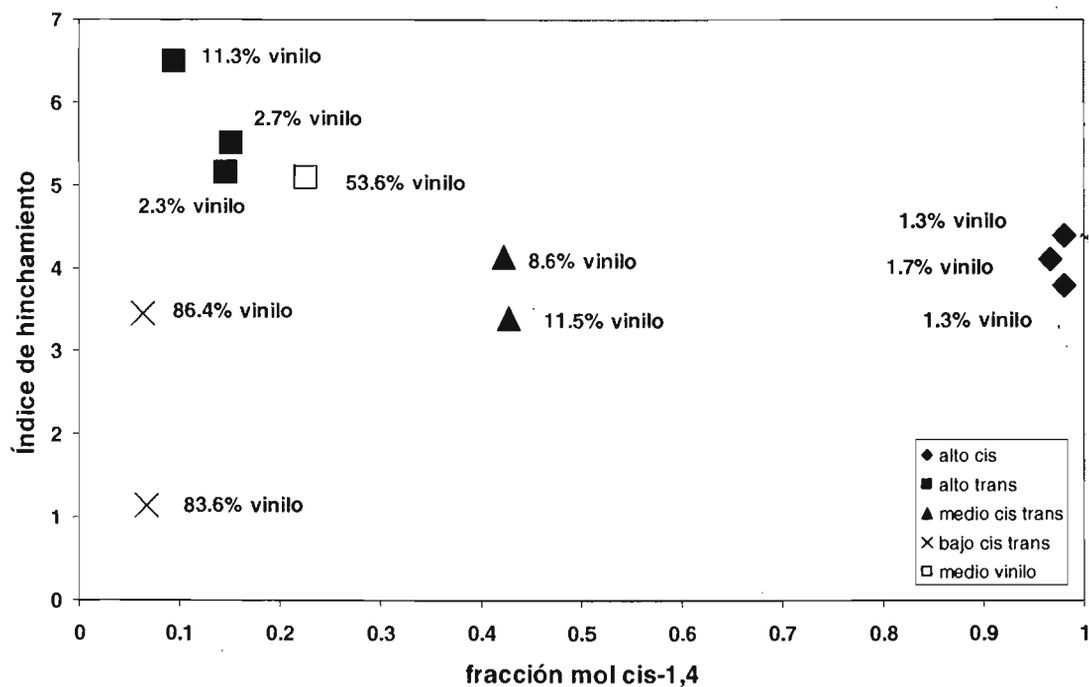


Figura 3.23. Índice de hinchamiento en HIPS en función del contenido de isómero cis.

Los resultados están en acuerdo con las observaciones de Hasegawa, Aoki y Doi [10,11] para plásticos tipo Acrilonitrilo Butadieno Estireno, ABS, donde se menciona que existe un grado de injerto óptimo, en el cual las partículas de hule quedan bien dispersas en la matriz rígida; si se excede éste óptimo, entonces las partículas y la matriz se repelen y las partículas se aglomeran. Por otra parte, Choi y colaboradores [2], empleando un sólo PB para la síntesis de HIPS y variando el grado de injerto hasta 185 %, a tamaño de partícula constante, mencionan que no observan este efecto de aglomeración en sus materiales, y dudan de que este fenómeno se presente en los HIPS. Sin embargo, sus materiales presentaron niveles de injerto inferiores a los que presentaron los HIPS sintetizados en este trabajo, cuyo intervalo de porcentaje de injerto va desde 210 a 427% aproximadamente (Tabla 3.11). En particular los materiales H LCTA y H LCTB en los que se observó el incremento en el tamaño de partículas presentaron niveles de injerto cercanos a 400%, lo que podría explicar las diferencias en las observaciones hechas por los autores anteriormente citados. Estos resultados sugieren que el fenómeno de aglomeración se presenta en los HIPS a porcentajes de injerto más altos de los que observaron Choi y colaboradores, por otro lado los porcentajes de injerto óptimo y para la aglomeración de partículas podrían variar de acuerdo al tipo de modificador.

3.5.2.5. Análisis Mecánico Dinámico de HIPS [21].

En las Figuras de la 3.24 a la 3.27 se presentan los resultados del análisis mecánico dinámico para los diferentes HIPS, en estas figuras se muestra el comportamiento de $\tan \delta$ en función de la temperatura a una frecuencia de 1 Hz. Se observa que dependiendo del contenido de isómeros del polibutadieno los HIPS exhiben diferentes relajaciones en la zona de baja temperatura, además de la relajación asociada con la transición vítrea del poliestireno alrededor de los 100 °C. En la Figura 3.24 se muestra el comportamiento de la $\tan \delta$ para los HIPS H HCA-01, H HCA-02 y H HCB, donde los tres materiales sintetizados a partir de polibutadienos con alto contenido de isómero cis-1,4 presentan una relajación alrededor de -85 °C que esta asociada a la transición vítrea del polibutadieno en las partículas de HIPS pero el HIPS HCA-01 presenta además otra relajación alrededor de los -30 °C. Por otro lado, en la Figura 3.25 se muestran las curvas de $\tan \delta$ para los HIPS H HTA, H HTB y H HTC donde los tres materiales sintetizados a partir de hules con alto contenido de isómero trans-1,4 presentan dos relajaciones en la zona de baja temperatura, la primera cerca de -60 °C y la otra alrededor de -20 °C, aunque para el material H HTA dichas relajaciones se presentan ligeramente traslapadas.

Respecto de la presencia de dos relajaciones en la zona de baja temperatura, se ha mencionado que el máximo en la curva de $\tan \delta$ que corresponde a la transición vítrea del PB puede dividirse en dos picos, separados por alrededor de 10 °C y que esto tiene su origen en la cavitación de las partículas de hule [12]. Sin embargo, este comportamiento es poco común ya que usualmente al emplear un hule se presenta un máximo [3]. Los dos máximos que aparecen en la zona de baja temperatura en la gráfica de $\tan \delta$ del HIPS H HCA-01 se localizan alrededor de los -90 °C y -30 °C respectivamente, la separación entre ellos es de 60 °C. De manera semejante, las relajaciones que aparecen en los HIPS sintetizados con hules alto trans H HTA, H HTB y H HTC se localizan cerca de -60 °C y -

10 °C respectivamente, la separación en este caso es de 40 °C; lo que excede con mucho los diez grados mencionados anteriormente, por lo tanto las relajaciones observadas a -30 °C y -10 °C no pueden atribuirse al proceso de cavitación del PB en las partículas. A este respecto, Sardelis y colaboradores [13], apoyándose en el análisis mecánico de la fracción gel de los HIPS concluyeron que la relajación que aparece a más baja temperatura en HIPS sintetizados con hule alto cis, está asociada a la transición vítrea del PB, en tanto que la otra relajación, que aparece a una temperatura un poco más alta, está asociada al proceso de fusión de dominios cristalinos. En este trabajo se realizó análisis de calorimetría de barrido diferencial a muestras de gel de los HIPS que confirman la presencia de dominios cristalinos en los que fueron sintetizados a partir de polibutadienos con alto contenido de isómero cis-1,4 y en aquellos sintetizados a partir de polibutadienos con alto contenido de isómero trans-1,4 H HCA-01, H HTA, H HTB y H HTC (ver Figuras 3.28 y 3.29).

Por otra parte, en la Figura 3.26 se muestra el comportamiento de $\text{Tan } \delta$ para los HIPS H MCTA y H MCTB que exhiben una relajación alrededor de -60 °C en el caso del H MCTB más amplia, y una segunda apenas visible cerca de los -20 °C. En contraste, en la Figura 3.27 se muestra el comportamiento de $\text{Tan } \delta$ para los HIPS H MV, H LCTA y H LCTB que exhiben una sola relajación cerca de los 50 °C además de la relajación asociada con la transición vítrea del PS, y que no mostraron evidencia de cristalinidad. En este caso el valor tan alto de la T_g se debe a que los hules con bajo contenido de isómeros 1,4 presentan una temperatura de transición más elevada, además de que el nivel de injerto fue más alto para estos materiales debido a la reactividad que presentan el isómero vinilo-1,2. A este respecto Wagner y Robeson [9] encontraron para HIPS con 6% de PB medio cis que cuando la T_g de hule se incrementa, ya sea por mayor fracción volumen de la fase hule o por presencia de mayor entrecruzamiento, la amplitud de la transición del hule también se incrementa; es decir, el área bajo la curva de tangente δ se incrementa. Los materiales H MV, H LCTA y H LCTB que presentaron las fracciones volumen más altas y además los niveles mayores de entrecruzamiento en el hule, son los que cualitativamente presentan mayor área bajo la curva de $\text{tan } \delta$ de todos los materiales (comparar Figura 3.27 contra 3.24, 3.25 y 3.26). Lo anterior se atribuye a que la fase hule de estos materiales esta formada por cadenas de polímero con diferente grado de entrecruzamiento e injerto lo que causa que se presenten corrimientos en la temperatura de transición vítrea por las limitaciones que se generan en el movimiento molecular.

De acuerdo a los párrafos anteriores, en el caso de los HIPS sintetizados a partir de hules alto trans, la relajación que aparece a menor temperatura (-60 °C) debe estar asociada con la transición vítrea del hule como en el caso de los HIPS preparados a partir de hules alto cis, mientras que la otra relajación, cerca de -10 °C, debe estar asociada con el proceso de fusión. En el caso de los HIPS sintetizados con PB medio cis trans la relajación que se observa alrededor de -60 °C es la que se asocia con la transición vítrea del hule. Sin embargo, el origen de la relajación más pequeña, que aparece cerca de los -20 °C, no puede atribuirse a la fusión de cristales ya que en las pruebas de DSC no se observaron endotermas de fusión; tampoco puede asociarse con el proceso de cavitación, ya que la separación entre ambas relajaciones es amplia. Por lo tanto es probable que esta pequeña relajación esté asociada, más que con una transición, con algún arreglo molecular de las cadenas de hule.

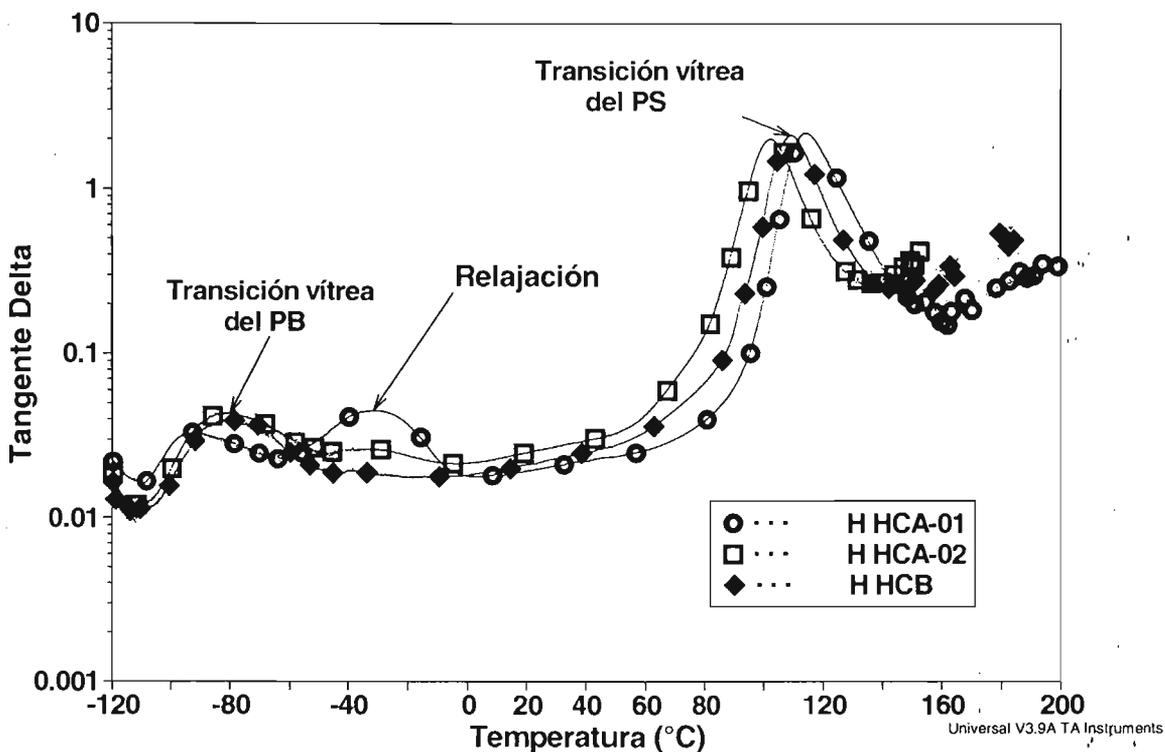


Figura 3.24. Tangente δ en función de la temperatura, a 1 Hz de frecuencia, para HIPS sintetizados a partir de PB con alto cis.

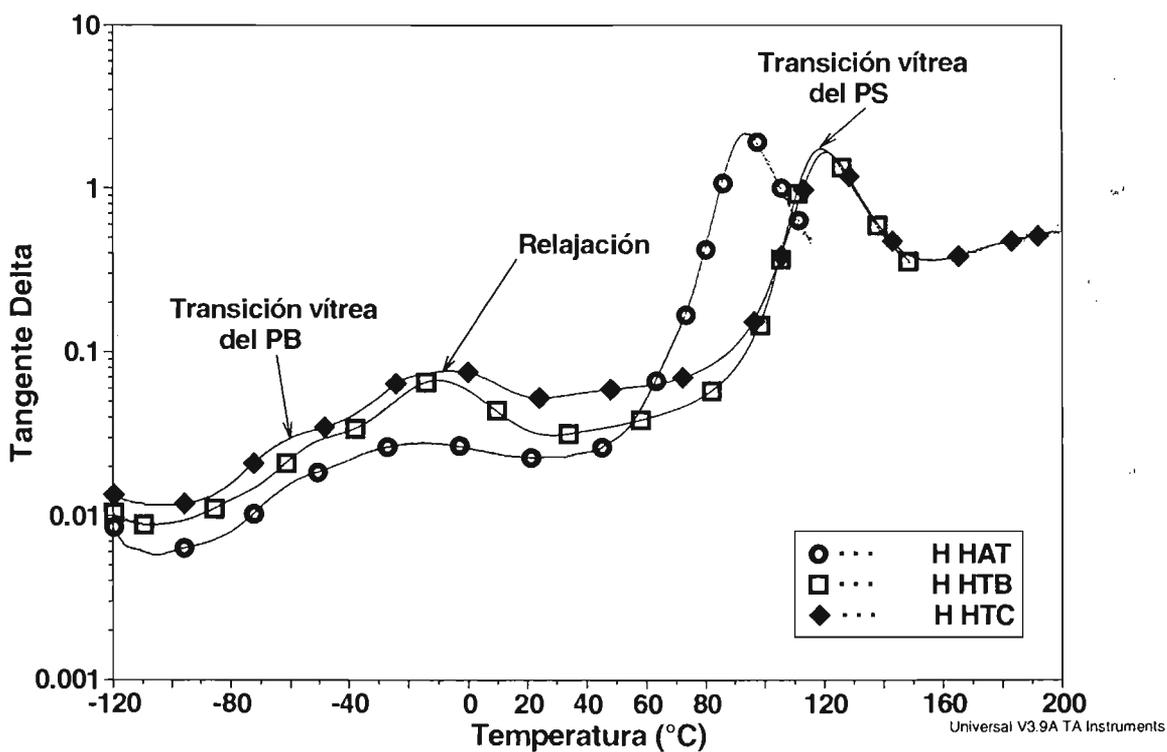


Figura 3.25. Tangente δ en función de la temperatura, a 1 Hz de frecuencia, para HIPS sintetizados a partir de PB con trans-1,4 alrededor de 80%.

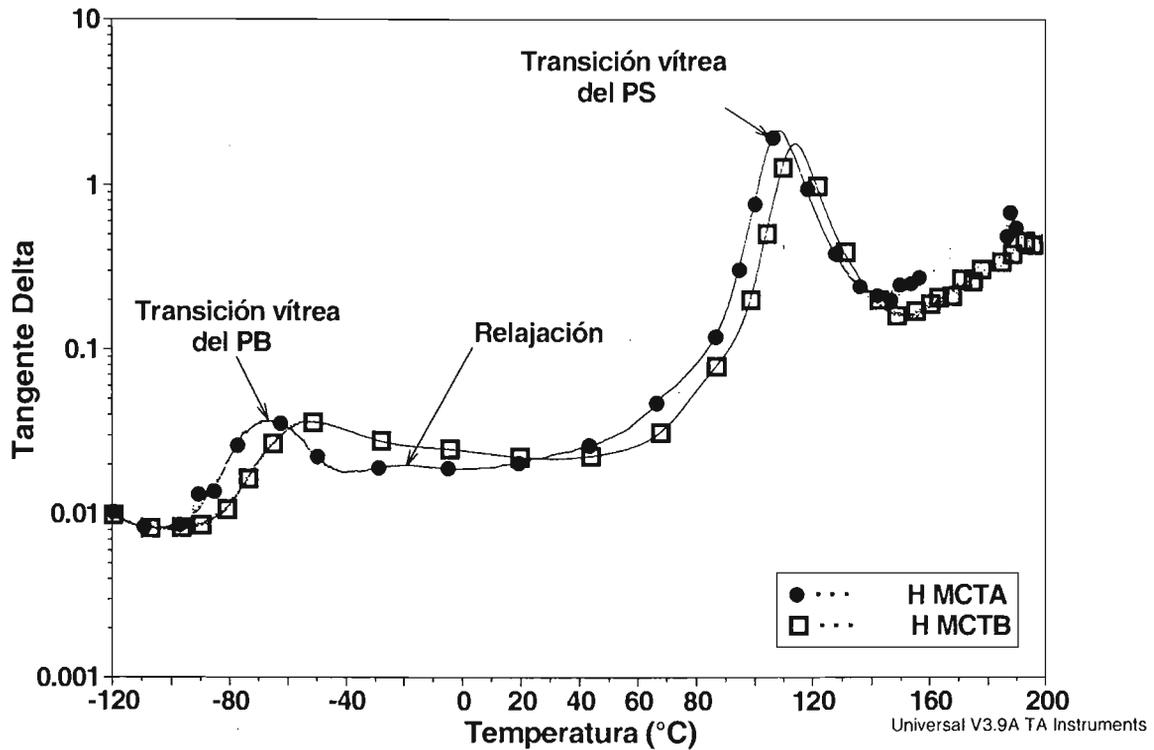


Figura 3.26. Tangente δ en función de la temperatura, a 1 Hz de frecuencia, para HIPS sintetizados a partir de PB con medio cis y trans.

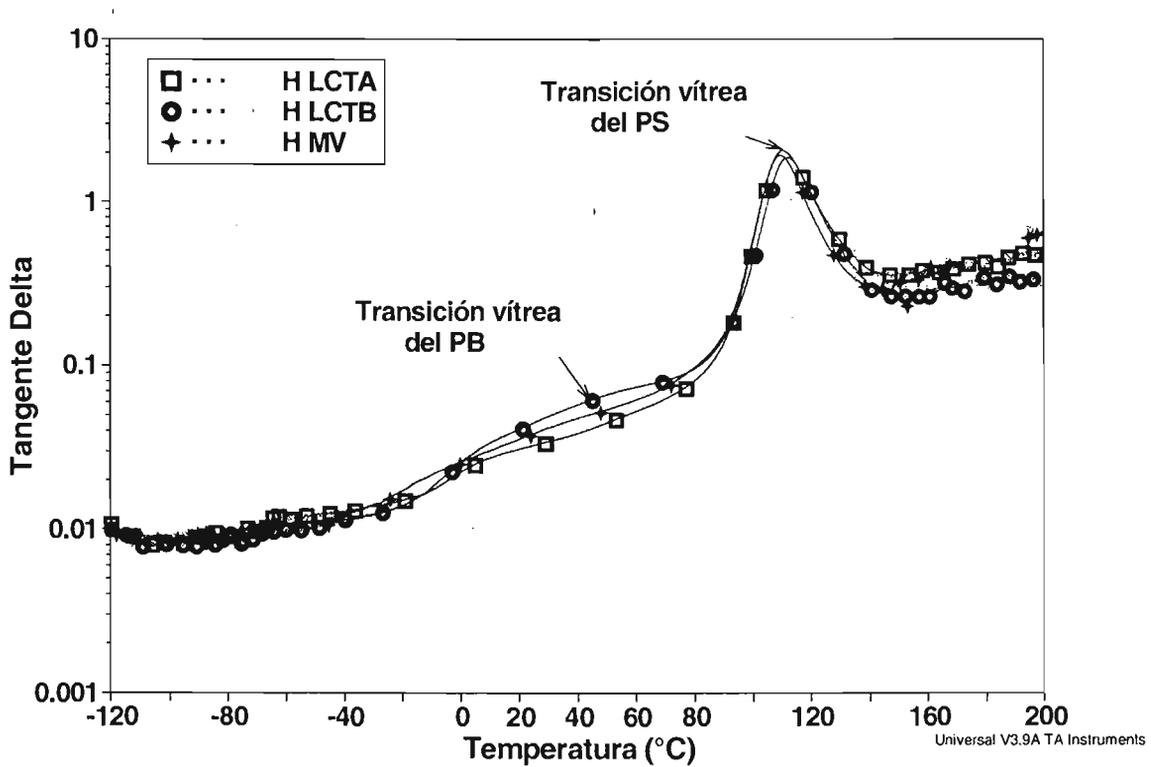


Figura 3.27. Tangente δ en función de la temperatura, a 1 Hz de frecuencia, para HIPS sintetizados a partir de PB con bajo cis y trans.

3.5.2.6. Calorimetría de barrido diferencial para HIPS [21].

En la Figura 3.28 se muestra el termograma de DSC para el hule HCA y para la fracción gel del HIPS H HCA-01, donde se observan endotermas de fusión que demuestran la presencia de dominios cristalinos en ambos materiales, alrededor de $-8.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ para la muestra de PB HCA y alrededor de $-14.89\text{ }^{\circ}\text{C}$ para la muestra de gel del HIPS. Sin embargo, en los termogramas de DSC para los geles de los HIPS H HCA-02 y H HCB no se observaron endotermas (no se incluyen). Es probable que la ausencia de endotermas de fusión en estos dos materiales obedezca el hecho de que H HCA-02 y H HCB presentaron porcentajes de gel e injerto más altos, y menor índice de hinchamiento que H HCA-01 ya que estas características (alto grado de injerto y mayor entrecruzamiento) dificultan la cristalización. Debe de recordarse que las condiciones de síntesis de H HCA-01 fueron ligeramente diferentes (ver Tabla 3.7 en la sección 3.4.2.2). A este respecto Sardelis y colaboradores [13] reportan que en ciertos casos el hule alto cis conserva la capacidad de cristalizar a baja temperatura en las partículas de HIPS y que la cristalinidad disminuye con la fracción volumen de partículas de hule.

Por otra parte, en la Figura 3.11 se observan al menos dos endotermas de fusión para cada uno de los polibutadienos con alto contenido de isómero trans-1,4 y también en la Figura 3.29 donde se presentan los termogramas para la fracción gel de los HIPS H HTA, H HTB y H HTC, sintetizados a partir de los PB alto trans se observan endotermas de fusión en todos los casos. Para los geles de estos HIPS, la primera endoterma se observa bastante bien definida entre los $10\text{ y }20\text{ }^{\circ}\text{C}$, y la segunda, más pequeña, alrededor de los $67\text{ }^{\circ}\text{C}$. Respecto de la presencia de varias endotermas se encontró que el polibutadieno con alto contenido de isómero trans-1,4 tiene la propiedad de cristalizar en más de una forma, es decir, presenta polimorfismo [22] y exhibe una transición sólido-sólido de una forma cristalina monoclinica a otra hexagonal, esto explica la presencia de varias endotermas de fusión en los termogramas de los polibutadienos alto trans. Los resultados indican que los hules alto trans preservan en cierto grado la capacidad de cristalizar en las partículas de los HIPS bajo las condiciones de síntesis empleadas. Además, es probable que la transición sólido-sólido de la fase monoclinica a la hexagonal tenga lugar a pesar de las restricciones en la movilidad de las cadenas impuestas por el injerto y el entrecruzamiento parcial del hule.

Para estimar el porcentaje de cristalinidad de los geles de los HIPS H HCA-01, H HTA, H HTB y H HTC se calculó la relación entre el calor de fusión del material en cuestión tomando como referencia el calor de fusión al equilibrio para un polibutadieno alto cis o alto trans 100% cristalino [22,23].

$$\%C_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{\circ}} * 100 \quad (3.11)$$

$$\%C_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{\Delta H_{tr}^{\circ}} * 100 \quad (3.12)$$

donde $\%C_{tr}$ es el porcentaje de cristalinidad en la transición de la forma cristalina monoclinica a la forma hexagonal para los geles de los HIPS modificados con hules alto trans. $\%C_m$ es el porcentaje de cristalinidad en la fusión, ΔH_{tr} es la entalpía asociada a la transición de la fase monoclinica a la hexagonal, ΔH_m es la entalpía de fusión y ΔH_{tr}° y ΔH_m° son los valores al equilibrio de las cantidades mencionadas, los cuales se presentan en la Tabla 3.12. junto con los resultados de la estimación del porcentaje de cristalinidad, dichos valores al equilibrio se tomaron de la referencia [22] para polibutadieno alto trans y de la referencia [23] para polibutadieno alto cis.

Un aspecto interesante es que las temperaturas a las que ocurren la transición sólido-sólido y la fusión de los hules alto trans se pueden modificar controlando la microestructura de los polibutadienos. Por ejemplo, el valor al equilibrio para la temperatura de la transición sólido- sólido para un material hipotético con 100% de isómero trans-1,4 es de 82.80 °C. Mientras que, los valores observados por Yang y colaboradores [22] en sus materiales son 48 °C para 91.5 % de isómero trans-1,4 y 73.8 °C para 96.5 %. En este trabajo, los valores encontrados se localizan por debajo de los 18 °C para los geles de los HIPS sintetizados con hules con contenido de isómero trans-1,4 cercano al 80%. Lo anterior permite en principio elegir el contenido de isómeros en el hule de acuerdo a la aplicación que se requiere.

En este trabajo en particular las pruebas mecánicas en tensión y flexión y las pruebas de resistencia al impacto se realizaron a 23 °C, por lo que de acuerdo a los resultados del análisis térmico los HIPS de hules alto cis no presentaron cristales durante las pruebas. Y en el caso de los HIPS de hules alto trans la temperatura de 23 °C está por encima de la transición sólido-sólido y por debajo de la fusión, por lo que el porcentaje de cristalinidad durante las pruebas fue bajo, como se muestra en la Tabla 3.12. Los resultados de DSC indican que los PB alto trans empleados preservan en cierto grado la capacidad de cristalizar en las partículas de HIPS bajo las condiciones de síntesis empleadas.

Tabla 3.12. Parámetros termodinámicos para materiales semicristalinos.

Material	T_{tr} (°C)	T_m (°C)	ΔH_{tr} (J/g)	ΔH_m (J/g)	C_{tr} (%)	C_m (%)
PB HCA		-8.60		40.10		23.54
Gel H HCA-01		-14.89		8.16		4.79
Al equilibrio ¹		12.00		171.00		100.00
PB HTA	31.34	45.51	46.05	0.48	31.98	0.70
PB HTB	22.94	42.14, 54.98	31.16	7.51, 1.90	21.64	10.88, 2.75
PB HTC	17.39	42.27, 54.17	32.36	2.89, 0.80	22.47	4.19, 1.16
Gel H HTA	17.64	69.63	7.64	0.84	5.31	1.22
Gel H HTB	11.30	67.15	6.06	0.45	4.21	0.65
Gel H HTC	9.60	64.39	5.81	0.51	4.03	0.74
Al equilibrio ²	82.80	163.80	144.00	69.00	100.00	100.00

Notas: Valores al equilibrio tomados de: ¹ referencia [23], ² referencia [22].

T_{tr} , T_m son las temperaturas de transición y fusión, respectivamente.

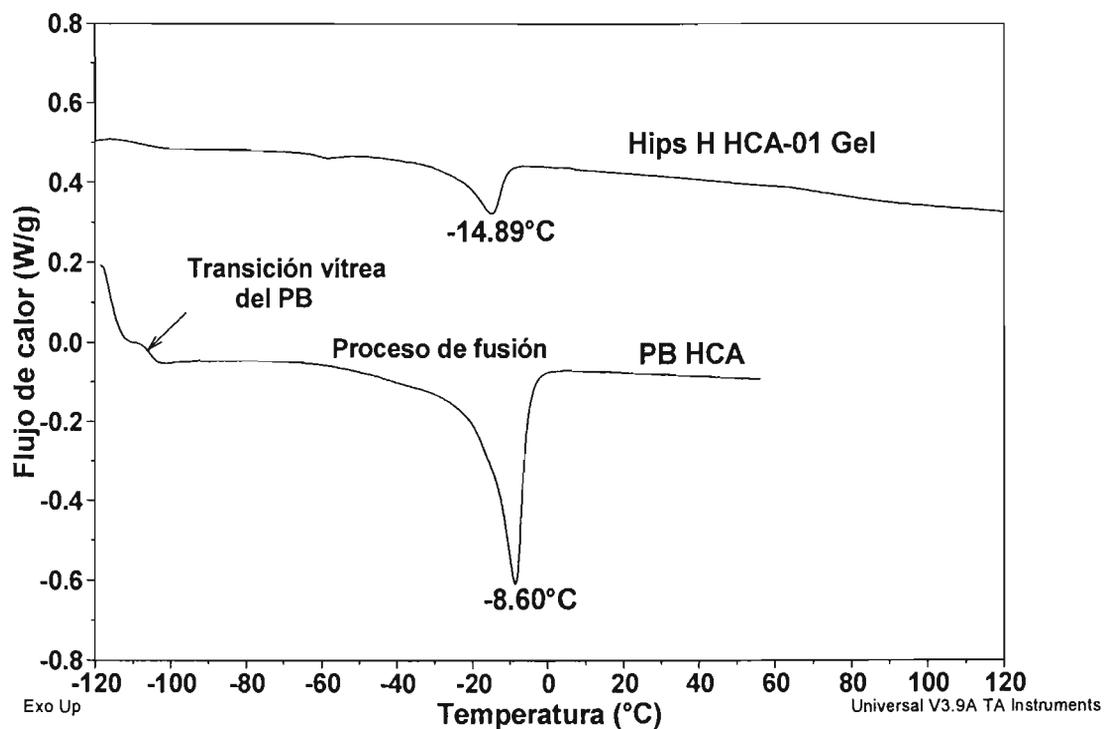


Figura 3.28. Endotermas de fusión para la fracción gel del HIPS H HCA-01 y para el hule PB HCA.

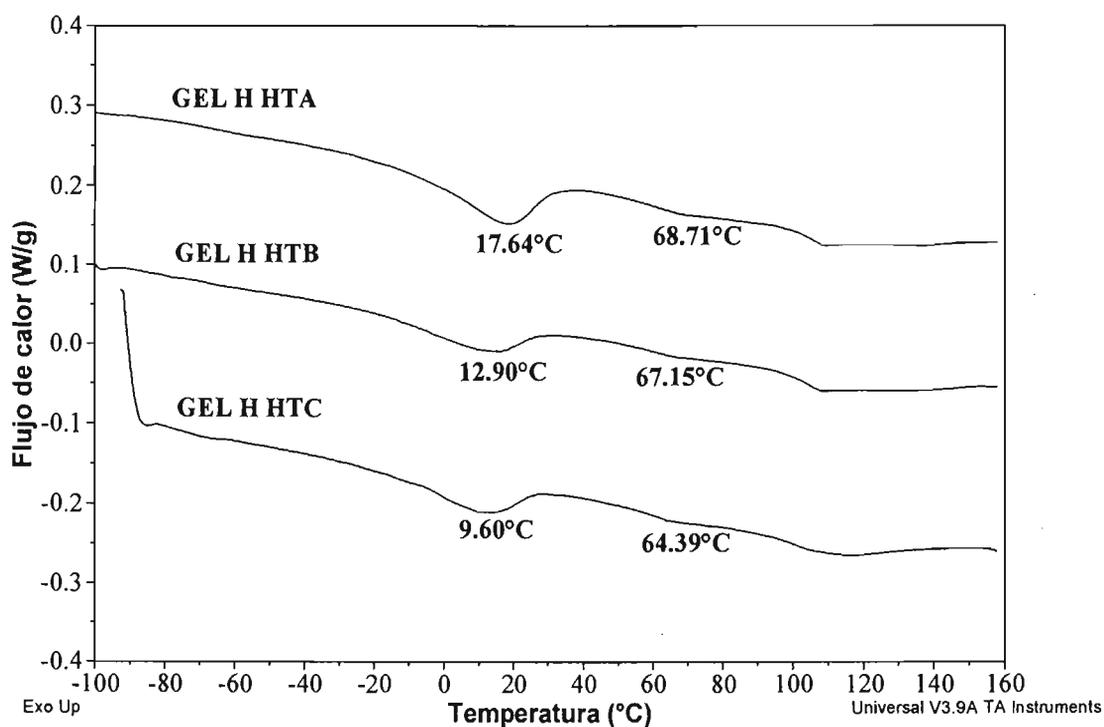


Figura 3.29. Calorimetría de barrido diferencial para las fracciones gel de los HIPS H HTA, H HTB y H HTC.

3.6. Conclusiones.

En el presente Capítulo, a partir del análisis de estructura y de propiedades realizado para los HIPS y para hules polibutadieno empleados como modificadores, se llegó a las siguientes conclusiones:

I) Polibutadienos

- A. Los polibutadienos con alto contenido de isómeros cis-1,4 o trans-1,4 empleados en este trabajo tienen la capacidad de cristalizar bajo ciertas condiciones y preservan esta capacidad de cristalizar en las partículas de los HIPS a diferencia de los polibutadienos con alto contenido de isómero vinilo-1,2 que aun con más de 80 por ciento de este isómero mostraron carácter amorfo.
- B. En particular se demostró que los polibutadienos con contenido de isómero de trans-1,4 cercano al 80% tienen la capacidad de cristalizar y de presentar más de una temperatura de fusión como los polibutadienos con contenido de isómero trans-1,4 mayor o igual a 90% [22].
- C. Se encontró que existe una relación estrecha entre la microestructura de los polibutadienos, su temperatura de transición vítrea y sus propiedades mecánicas dinámicas, indicando los resultados que los diferentes isómeros imparten diferente movilidad a nivel molecular a las cadenas de polibutadieno. Como muestra de esto a partir de los resultados del análisis térmico se calculó una expresión que permite predecir el valor de la Tg en función del contenido de isómeros con un porcentaje error menor al 1%.

II) HIPS

- D. Se demostró que las relajaciones adicionales observadas en la región de baja temperatura de los termogramas de DMA para los HIPS sintetizados con polibutadienos alto cis y alto trans están asociadas a los procesos de fusión de los polibutadienos.
- E. Se encontró que los HIPS sintetizados a partir de polibutadienos con contenidos de isómero trans-1,4 alrededor de 80%, no reportados anteriormente en la literatura, presentan un desempeño mecánico a temperatura ambiente comparable al de aquellos sintetizados a partir de hules alto cis.
- F. Se observó que conforme disminuye el contenido de isómeros cis-1,4 y trans-1,4 en el polibutadieno los HIPS se hacen más rígidos, presentan módulos en tensión y flexión más altos, elongaciones a la ruptura y en el punto de cedencia pequeñas y baja resistencia al impacto, propiedades comparables a las que presenta el PS sin modificar, lo que indica que el contenido de grupos 1,2-vinilo debe de mantenerse en niveles bajos.
- G. Los porcentajes de gel y de injerto, así como, el entrecruzamiento del hule detectados en los HIPS mostraron ser dependientes de la microestructura de los

polibutadienos: los valores más altos de gel, injerto y entrecruzamiento se encontraron en los HIPS preparados a partir de PB con alto contenido de isómero vinilo-1,2, en contraste, los valores más pequeños de estos parámetros los presentaron los HIPS con hules alto trans.

- H. La microestructura de los polibutadienos empleados como modificadores tiene un efecto importante no sólo en las propiedades mecánicas dinámicas sino también en el desempeño mecánico y térmico de los mismos. Esto es porque la microestructura del PB determina en gran parte la estructura de las partículas de hule y la interacción de éstas con la matriz de PS.
- I. Los HIPS que mostraron mejor desempeño fueron aquellos sintetizados con hules alto cis y alto trans, sin embargo, las determinaciones de propiedades se realizaron a temperatura ambiente (23 °C), que es una temperatura en la cual la cristalinidad del hule es baja o inexistente por completo dentro de las partículas.
- J. La observación del desempeño de los materiales HIPS con hules PB de diferente microestructura ha permitido establecer líneas guía que plantean la posibilidad de producir un hule PB modelo para la síntesis de HIPS, donde se controle no sólo la macroestructura, sino también la microestructura, lo que permita conseguir propiedades balanceadas (resistencia al impacto, buena apariencia) en los materiales resultantes. Este hule deberá en principio tener un contenido importante de estructuras 1,4 (alrededor de 90% entre cis y trans) y un contenido bajo de estructuras 1,2 (típicamente menor al 10%). En este trabajo se observó que el desempeño mecánico de los HIPS preparados con hules con cerca de 50% de cis y trans fue inferior al de aquellos preparados con contenido mayoritario de alguno de estos isómeros. De acuerdo a los resultados de este trabajo; así como, a la revisión bibliográfica realizada, se considera que el intervalo de microestructura de los PB más adecuado para la síntesis de HIPS es:

$$30 < \% \text{ cis} < 85; 15 < \% \text{ trans} < 70; 1 < \% \text{ vinilo} < 10.$$

La microestructura a elegir para el hule dependerá de la aplicación particular del poliestireno a modificar. Por debajo del 85 por ciento de isómero cis-1,4 no se espera que se formen cristales y se puede tomar ventaja de una Tg suficientemente baja como para aplicaciones en refrigeración. De manera semejante por debajo de 70 por ciento de isómero trans-1,4 no se esperan cristales por lo que se puede aprovechar las características de un hule que no presenta flujo en frío "*cold-flow*", etc.

Tabla 3.13. Resumen de información de hules y HIPS

Hules	HCA	HCA	HCB	HTA	HTB	HTC	MCTA	MCTB	MV	LCTA	LCTB
Microestructura,	fracc.	mol									
cis-1,4	0.98	0.98	0.97	0.09	0.15	0.15	0.42	0.43	0.23	0.07	0.06
trans-1,4	0.01	0.01	0.02	0.80	0.83	0.83	0.46	0.48	0.24	0.10	0.07
vinilo-1,2	0.01	0.01	0.01	0.11	0.02	0.02	0.12	0.09	0.53	0.83	0.87
Tg (DSC), °C	-106	-106	-107	-76	-86	-87	-95	-95	-50	-19	-18
Mn x 10 ⁻³	165	165	168	153	173	192	151	239	160	127	142
Macroestructura ¹	R	R	R	L	L	L	L	L	L	L	L
HIPS →	H HCA-01	H HCA-02	H HCB	H HTA	H HTB	H HTC	H MCTA	H MCTB	H MV	H LCTA	H LCTB
Tamaño de partícula, µm	1.23	0.94	3.62	1.84	5.48	10.9	0.83	0.53	6.29	10.8	9.43
Fracción volumen, φ	0.47	0.53	0.45	0.35	0.39	0.34	0.51	0.55	0.55	0.54	--
Morfología de partículas ²⁾	CE	CE, CA	CE, CA	CE	CE	CE	CA	CE	CE, AG	CE, AG	R
% Gel	24.8	29.5	26.4	13.6	26.6	24.7	33.6	35.4	30.6	38.4	42.2
% Injerto	210	269	230	70	232	209	320	343	283	381	427
Índice de hinchamiento	4.4	3.8	4.1	6.5	5.2	5.5	4.1	3.4	5.1	1.2	3.5
Mn matriz de PS x 10 ⁻³	154	105	95	66	83	97	85	121	68	69	72
Impacto Izod (J/m)	116.3	56.8	63.9	33.4	58.4	79.7	37.4	46.3	7.4	26.0	27.2

Notas:

¹⁾ Macroestructura de hules: R= ramado, L= Lineal²⁾ Morfología de partículas de hule: CE= célula, CA=cápsula, AG= aglomerado, R= red.

3.7. Bibliografía.

1. S. N. Goyanes, Journal of Applied Polymer Science. Vol. 75, 865-873 (2000).
2. Jin Hwan Choi et al., Polymer 41, 5229-5235, (2000).
3. C. S. Lin et al., J. of Mater. Sci. Letters 17, 669-671 (1998).
4. Rek, V. Holjevac-Grguric, T.; Jelcic, Z. J., Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., A35: 7/8 p.1385-1402, (1998).
5. S. G. Turley; H. Keskkula, Polymer, Vol.21, April (1980).
6. Donald Paul, *Lecture Notes on Polymer Science*, Universidad Iberoamericana, México, agosto (2000).
7. Raimond B. Seymour; Charles E. Carraher Jr., *Introducción a la química de los polímeros*. Editorial Reverté, S.A. Impreso en España, 1995.
8. Henry L. Hsieh; Roderic P. Quirk, *Anionic polymerization. Principles and practical application*. MDI, Dekker, New York, 1996.
9. Wagner, E. R.; Robeson, L. M., Rubb Chem Technol, 43, 1129 – 1137 (1970).
10. Hasegawa R. et al., Macromolecules 29:6656 (1996).
11. Aoki Y. Macromolecules 20:2208 (1987).
12. Morbitzer, L. et al., Angew. Makromol. Chem. 108:123 (1982).
13. Sardelis, K. et al., J of Appl. Polym. Sci., 28(10), p. 3255 (1983).
14. Bingham R.E. et al., *Solution polymerization*. United States Patent Number 4,503, 204 (1985).
15. Halasa, A.; Patterson, D.B., Macromolecules 24, 1583-1589 (1991).
16. Halasa, A.; Patterson, D.B., Macromolecules 24, 4489-4494 (1991).
17. Hsin-Ta Wang et al., Macromolecules, 26, 715-720 (1993).
18. Marvin R. Rivera et al. *Structure and Properties of model Polybutadienes. Effect of microstructure on rubber dynamic mechanical properties*. Aceptado para su publicación en el Journal of Elastomers and Plastics (Diciembre 1, 2004).
19. Mark et al., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc, 2nd ed. Vol. 5 p. 299 y Vol. 16 p. 106 y 145, 1985.
20. C.B. Bucknall et. al., J. of Mater. Sci. 21, 307–313 (1986).
21. Marvin R. Rivera et al. *Structure and Properties of model Polybutadienes and HIPS. Effect of rubber microstructure on HIPS dynamic mechanical properties*. Enviado al Journal of Elastomers and Plastics para publicación (Diciembre 2004).
22. Xiaoni Yang et al., Macromolecular Chemistry and Physics 202, No.7, 1166 – 1172 (2001).
23. Mark et al., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc. 2nd ed. Vol.4, 1985, p. 487.

CAPÍTULO CUATRO

Polimerización radicalica viviente y HIPS

4.1 Introducción

En años recientes se han descubierto nuevas rutas para la síntesis de polímeros que involucran una serie de mecanismos de polimerización por radicales libres denominados “vivos” [1]. Dichas rutas constituyen un potencial enorme para la obtención de polímeros de arquitectura controlada y la incorporación de grupos funcionales que hasta ahora no es posible lograr con la polimerización tradicional por radicales libres. A este respecto los esfuerzos por parte de los investigadores se han centrado en los aspectos cinéticos y en la obtención de estructuras bien definidas o novedosas a escala laboratorio [2, 3]. Los mecanismos de polimerización controlada/viviente más estudiados se presentan en la Tabla 4.1, misma que incluye sus características más relevantes [3].

Sin embargo, se han conducido pocas evaluaciones de las propiedades de los materiales producto de polimerizaciones controladas por lo que se desconocen las ventajas que estos pueden ofrecer [3] y no ha sido posible definir aplicaciones comerciales para estos materiales. En este sentido, en este cuarto capítulo se plantea la síntesis de un poliestireno modificado con un elastómero sintetizado mediante un mecanismo de polimerización controlada y la evaluación del desempeño de ambos materiales (modificador y HIPS) con la finalidad de observar algunas relaciones estructura y propiedad.

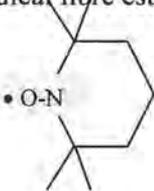
De los mecanismos citados en la Tabla 4.1, en el presente capítulo se eligió la polimerización con agentes de transferencia que permiten la adición y fragmentación reversibles, RAFT (por sus siglas en inglés *reversible addition fragmentation transfer*), principalmente por las ventajas que se han encontrado y que se mencionan en dicha tabla [3, 4].

4.2. Objetivos.

Esta parte del trabajo tiene como objetivo general el de explorar una nueva ruta para la síntesis de poliestirenos modificados. En particular, el objetivo es realizar un estudio de estructura y propiedades entre el modificador sintetizado vía polimerización en emulsión en presencia de un agente de transferencia de cadena reversible y el poliestireno modificado con dicho material.

Para alcanzar los objetivos, se sintetizaron una serie de materiales reforzantes y compatibilizantes a partir de acrilato de butilo y estireno, empleando el proceso de polimerización en emulsión [5] en presencia de un agente de transferencia de cadena reversible como se describe en [6], el siguiente paso fue la síntesis del HIPS a partir del elastómero obtenido en el punto anterior y la caracterización del mismo.

Tabla 4.1 Mecanismos de polimerización por radicales libres “vivientes”

Molécula controladora	Ventajas	Desventajas
Por radicales con transferencia de átomos (ATRP, <i>atom transfer radical polymerization</i>)		
$M X_n$ <p>donde M = metal (Cu, Ni, Fe, Ru, etc.), X = halógeno y $0 < n < 7$</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Se obtiene buen control de peso molecular (dependiente de la relación monómero/metal). • Pueden sintetizarse bloques y estructuras. 	<ul style="list-style-type: none"> • Se pueden emplear muchos monómeros, pero no ácidos. • Es altamente sensible a la presencia de agua. • Requiere de la remoción de metales.
Con agente de transferencia que permite adición-fragmentación reversible (RAFT, <i>reversible addition fragmentation chain transfer</i>)		
$\begin{array}{c} S - R_{tr} \\ \\ S = C \\ \\ Z \end{array}$ <p>donde Z = H, Cl, alquilo (sustituido), arilo (sustituido) R_{tr} = alquilo (sustituido), arilo (sustituido), heterociclo, etc.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • No hay limitación de monómeros. • Parece adaptable a todos los procesos de polimerización existentes. • Moléculas de fácil síntesis empleadas como agentes de transferencia de cadena novedosos 	<ul style="list-style-type: none"> • Problemas de olor y color a azufre.
Controlada por nitróxidos o por radicales libres estables (SFRP, <i>stable free radical polymerization</i>)		
Basado en el uso de radicales libres estables obtenidos a partir de compuestos tipo nitróxido		
<p>Radical libre estable, por ejem.</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Excelente control para polimerización con estireno. • Aparición de aplicaciones en medio acuoso. 	<ul style="list-style-type: none"> • La polimerización con acrilatos y metacrilatos no tiene buen control a la fecha. • Requiere de temperaturas superiores a 100°C
INIFERTER (<i>initiator-transfer agent-terminator</i>)		
Basado en el uso de un compuesto que actúa como iniciador y agente terminador reversible		
$\begin{array}{c} S - C - R \\ \\ Y \end{array}$ <p>donde Y = S, O R = $\begin{array}{c} R1 - N - R2 \\ \end{array}$</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Existen posibilidades de que sea aplicable a una gran variedad de monómeros. 	<ul style="list-style-type: none"> • No ha sido evaluada de manera extensa
R1 y R2 son por ejem. alquilo		

4.3. Antecedentes.

Los primeros trabajos de polimerización RAFT fueron llevados a cabo por Chiefari y Chong hacia finales de los años noventa [4, 7], y actualmente se cuenta ya con la existencia de patentes y un gran número de estudios enfocados principalmente a aspectos cinéticos. Aspectos que sin embargo no han sido explicados del todo [8] debido a la complejidad que presentan. Contrastando con los avances en la parte cinética y mecanística, se han publicado muy pocos trabajos en relación a propiedades de los polímeros obtenidos por el mecanismo RAFT o sobre el efecto que tienen las condiciones de síntesis sobre las propiedades del polímero.

Como se ha mostrado a lo largo de la realización del presente trabajo de tesis, las propiedades de los poliestirenos modificados dependen fuertemente de las características del material reforzante. En este sentido, en este capítulo se planteó la realización de un trabajo experimental exploratorio que permitiera observar el desempeño que se obtiene de un poliestireno modificado con un material sintetizado en presencia de un agente RAFT. Para ello se decidió producir materiales reforzantes partiendo de monómeros de acrilato de butilo y estireno a través de una ruta que permite el uso de monómeros polares con la posibilidad de controlar la estructura del polímero resultante como es la polimerización por radicales libres controlado/viviente. La ventaja que ofrece el hecho de emplear acrilatos en la síntesis de modificadores es que son resistentes a la degradación debido a que en su cadena principal no poseen dobles ligaduras residuales (ver Figura 4.1) susceptibles de ser atacadas por procesos de oxidación, como los que ocurren por radiación ultravioleta bajo condiciones de intemperismo. Adicionalmente el monómero de acrilato de butilo es de fácil manejo y permite obtener materiales sin problemas de entrecruzamiento, fenómeno que en el caso de polibutadieno provoca pérdidas en las propiedades del polímero.

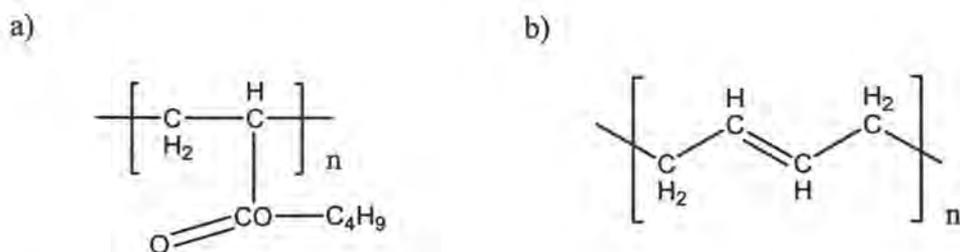


Figura 4.1 Polímeros de a) acrilato de butilo y, b) butadieno (trans-1,4 polibutadieno).

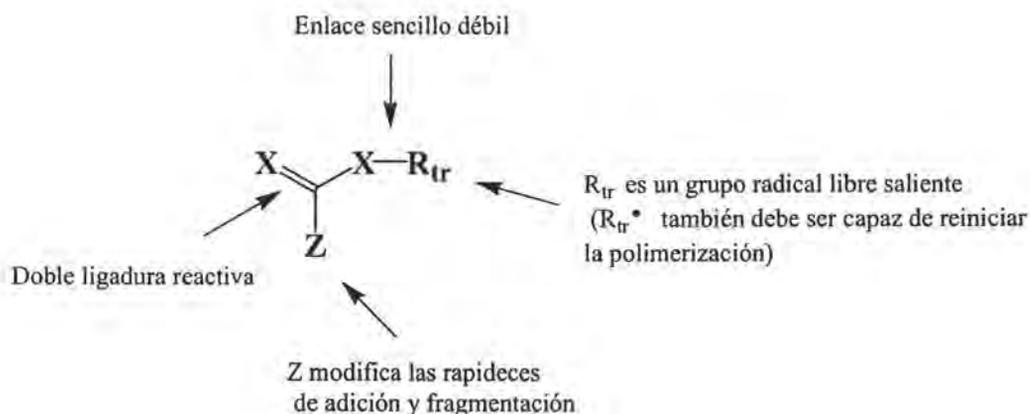
Como se ha mencionado anteriormente los resultados de las investigaciones sobre el mecanismo RAFT muestran varias ventajas de éste sobre otros mecanismos existentes de polimerización controlada viviente por radicales libres [3, 4]. Debido a su versatilidad en cuanto a los monómeros que es posible utilizar (ver Tabla 4.2), a que permite la obtención de polímeros con arquitectura controlada (copolímeros en bloque, injertados, en estrella y con grupos funcionales terminales y telequéricos) y al número de procesos de polimerización en que se puede implementar. En donde las condiciones de polimerización

son semejantes a las de los procesos tradicionales; además de la posibilidad del uso de condiciones de reacción moderadas (aunque el mecanismo se puede aplicar en un intervalo amplio de temperaturas: 20-150 °C), con una variedad de disolventes e iniciadores. Esto ha tenido como resultado que la técnica RAFT sea al parecer el método más adecuado para polimerización controlada/viviente en emulsión y que pudiera en un futuro tener una aplicación industrial promisoría.

Tabla 4.2 Monómeros más utilizados en polimerización con mecanismo RAFT

(Meta) acrílicos	- metacrilato de metilo, metacrilato de hidroxietilo - ácido metacrílico, ácido acrílico
Estirenos	- N,N-dimetil acrilamida, N-isopropil acrilamida
Vinilos	estireno, sal de sodio del ácido estirensulfónico
Dienos	acetato de vinilo butadieno

En el caso del mecanismo de polimerización RAFT, los agentes de transferencia presentan la siguiente estructura



X = CH₂ (por ejemplo macromonómero de metacrilato)

X = S (por ejemplo ditionoéster, tritiocarbonato, xantato, etc)

Figura 4.2 Agente de transferencia RAFT

Para comprender la forma en que opera el mecanismo RAFT, este se compara con una reacción de transferencia de cadena clásica (ecuación 4.1), donde un radical polimérico, R_n^{\bullet} reacciona con un agente de transferencia de cadena no reversible AX, para formar una cadena de polímero muerto P_nA y un radical nuevo proveniente del agente de transferencia, X^{\bullet} el cual puede a su vez reiniciar el crecimiento de cadena tal como se muestra.

Para calcular el peso molecular M_n teórico que se obtiene de una polimerización viviente RAFT se tiene

$$M_n = \frac{[\text{monómero consumido}]}{[\text{agente RAFT}]} \quad (4.2)$$

En la práctica se presentan desviaciones respecto del valor calculado con la expresión 4.2 debido a que puede presentarse también polimerización en cadena de radicales libres, sobre todo si se trabaja a concentraciones bajas de los agentes de transferencia de cadena reversibles. Para que la polimerización con el mecanismo RAFT tenga carácter viviente, se necesita reducir de manera significativa el proceso que conduce a la terminación irreversible (como terminaciones radical-radical, transferencia de cadena), que se traducen en cadenas de polímero muerto. Esto se evita manteniendo la mayoría de las especies en crecimiento (propagación) en un estado “dormido” (especies durmientes), también se requiere que exista un equilibrio rápido entre la forma activa y la forma dormida de las especies.

En el proceso de emulsión en presencia de agentes de transferencia de cadena reversibles, se han observado buenos resultados [4] cuando se eligen condiciones en las cuales no hay una fase discreta de gotas de monómero, lo anterior se puede conseguir con polimerización en emulsión con semilla, polimerización con alimentación de monómero o proceso semicontinuo (que es el caso de la síntesis de los copolímeros de estireno y acrilato de butilo presentados en este trabajo), o empleando miniemulsión. Por otra parte, las condiciones empleadas deben asegurar la rápida utilización del agente de transferencia RAFT. A continuación se presenta información sobre la síntesis de algunos modificadores preparados a partir de acrilato de butilo y estireno en emulsión en presencia de una agente de transferencia reversible. Así como, la síntesis de HIPS producidos a partir de tales modificadores se incluye además la caracterización realizada a ambos materiales. Se encontró que el poliestireno modificado presenta propiedades de apariencia interesantes. De acuerdo a estos resultados, se piensa que ésta podría constituir una ruta viable para la obtención de materiales de impacto con propiedades mejoradas.

4.4. Desarrollo experimental.

4.4.1. Estrategia.

Como primer paso se trabajó la síntesis en emulsión de copolímeros modificadores de acrilato de butilo-estireno como se describe en la referencia [6] (ver Tabla 4.3). Una vez producidos se seleccionó un homopolímero de acrilato de butilo y se utilizó una pequeña cantidad de un copolímero acrilato de butilo-estireno como compatibilizante (ver formulación en Tabla 4.4), y se preparó y caracterizó el HIPS 35 con la idea de comparar su desempeño contra otros materiales HIPS sintetizados a partir de un homopolímero de polibutadieno, pero que también contenían una pequeña cantidad de compatibilizante (< 1% peso), en este caso un copolímero de estireno-butadieno. En todos los casos la cantidad total de modificador se mantuvo en un valor constante e igual a 8% en peso.

4.4.2 Síntesis

4.4.2.1 Modificadores sintetizados en emulsión

Para la síntesis de los hules se utilizaron monómeros de acrilato de butilo (Celanese) y de estireno (Pemex) de grado industrial con pureza de 99%. El ácido dodecil bencen sulfónico que se empleó para preparar el emulsificante fue obtenido de ICN con pureza del 90%. El agente de transferencia de cadena: ácido tioglicólico de S-tiobenzoilo con pureza del 98% fue proporcionado por Aldrich. Como iniciador se utilizó AIBN (2,2-azo bis (isobutironitrilo)) con pureza de 99% (Akzo). Los reactivos se emplearon tal como se recibieron sin realizar alguna purificación adicional.

Síntesis del modificador de acrilato de butilo-estireno por emulsión mediante el mecanismo RAFT

Las síntesis en emulsión se llevaron a cabo a 90 °C en un reactor de acero inoxidable de 5 galones de capacidad empleando un proceso semicontinuo como se describe en [6]. Las reacciones se llevaron a cabo en presencia de ácido S-tiobenzoilo tioglicólico como agente de transferencia reversible, además de AIBN como iniciador y dodecilbencensulfonato de potasio como emulsificante. El agente de transferencia y el iniciador se disolvieron previamente en monómero y el emulsificante se preparó por medio de una reacción ácido-base entre ácido dodecilbencen sulfónico e hidróxido de potasio a pH básico, el uso de un iniciador soluble en aceite en lugar de uno soluble en agua (como se emplea en las polimerizaciones en emulsión tradicionales) obedeció a que se observó mejor estabilidad en el látex. Se añadió el emulsificante y 70% de agua al reactor con agitación vigorosa, se purgó el oxígeno presente en el reactor introduciendo nitrógeno y venteando y se comenzó entonces el incremento de temperatura dentro del reactor. Al llegar a 90 °C se comenzó con la adición de monómero con un flujo aproximado de 11 g/min, se observó que conforme la reacción procedía el pH de la mezcla de reacción se movía hacia valores menores, lo cual se atribuyó a la acidez del grupo saliente $\bullet\text{-CH}_2\text{COOH}$ del agente de transferencia, por esta razón, el pH se ajustó mediante la adición de una solución de NaOH después de una hora de reacción. La cantidad total de agua empleada en cada corrida fue de 8910 g con una relación de ácido dodecilbencensulfónico a agua de 0.046, la relación molar agente de transferencia a iniciador utilizada fue 3.96 de acuerdo a reportes de la literatura y corroborada con experimentos previos. Esta relación que es relativamente alta se emplea para tener buen control en las reacciones, la cual fue corroborada cualitativamente en la homogeneidad y claridad de los productos obtenidos.

Tabla 4.3. Proporciones (en masa) empleadas en la síntesis en emulsión

Id	Relación ABu/St	Relación final monómero/emulsión total	Relación iniciador/ monómero total
Compatibilizante	50/50	0.30	0.59
Modificador	99/1	0.34	0.001

4.4.2.2 HIPS

La formulación empleada para la síntesis del HIPS 35, así como, las condiciones de operación son en esencia las mismas que se utilizaron en los capítulos 2 y 3, salvo los hules acrílicos que se utilizaron en la síntesis del HIPS 35.

Tabla 4.4. Formulación para el HIPS 35

Parte 1: Polimerización en masa	% peso
Estireno	86.36
Hules	12.00
Modificador	11.56
Compatibilizante	0.44
Iniciador: Trigonox 29	0.03
Parte 2: Aditivos	
Plastificante: Aceite mineral	1.50
Antioxidante: Irganox 1076	0.10
Desmoldante: Estearato de Zinc	0.05
Parte 3: Polimerización en suspensión	
Agente de suspensión	0.16
Dispersante	0.29
Cloruro de Sodio	0.14
Iniciador: Trigonox 22E50	0.20
Parte 4: Agotamiento	
Iniciador: Trigonox 101	0.04

Tabla 4.5. Condiciones de operación en síntesis de HIPS.

Etapa	rpm	Temperatura	
Masa	120	T _m	105°C
Suspensión	300	T _s	115°C
Agotamiento	300	T _a	130°C

4.4.3. Caracterización

Las técnicas básicas de caracterización empleadas para el análisis de los materiales de este capítulo se encuentran descritas en las referencias citadas en el Apéndice A.

4.5. Resultados y discusión.

4.5.1. Cinética de la etapa de masa

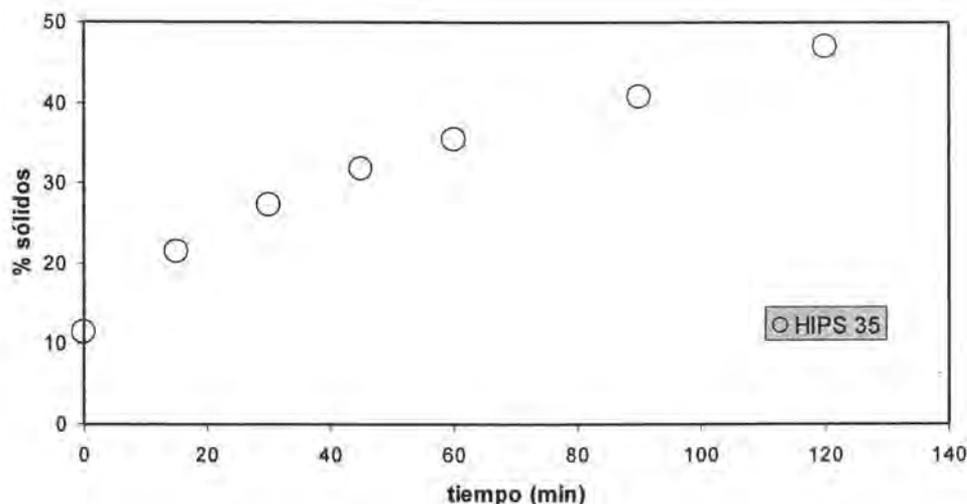


Figura 4.4. Cinética de polimerización del HIPS 35 para la etapa de masa

En la Figura 4.4. se muestra la evolución del % de sólidos en el tiempo para el HIPS 35, en esta síntesis se alcanzó un % de sólidos alto antes de iniciar la etapa de suspensión por lo que es de esperarse que el proceso de inversión de fases se haya completado.

El HIPS 35 se sintetizó a partir de un modificador copolímero de acrilato de butilo estireno (99:1) además de un compatibilizante preparado a partir de estireno y acrilato de butilo 50:50. Con la finalidad de comparar su desempeño con algún material de características conocidas, se compara con los materiales I y V del capítulo 2, que fueron sintetizados a partir de un hule polibutadieno y un compatibilizante, sólo que en este caso de estireno-butadieno. Estos materiales de comparación presentan pesos moleculares de la matriz de poliestireno comparables al del HIPS 35 (ver Tabla 4.6), por lo que las diferencias en desempeño mecánico son atribuibles a las características de los modificadores.

Tabla 4.6. Resultados de GPC.

Material	Mn x 10 ⁻³	Mw x 10 ⁻³	Mp x 10 ⁻³	Mz x 10 ⁻³	Mz+1 x 10 ⁻³	Pd
Compatibilizante	38	84	108	123	157	2.2
Modificador	155	511	312	1 136	1 682	3.3
Hips I	169	390	339	758	1 152	2.3
Hips V ^a	151	313	265	584	907	2.1
Hips 35 ^b	166	375	281	769	1 259	2.3
Hips 2080	142	329	258	742	1 529	2.3

Notas: ^a su compatibilizante es de estireno-butadieno

^b su compatibilizante es de estireno-acrilato de butilo

De acuerdo a lo expuesto en los capítulos anteriores los resultados de GPC que se muestran en la tabla 4.6. son comparables, por lo que se considera que las diferencias en el desempeño de los diferentes HIPS son producto de los modificadores empleados en cada una de las síntesis.

4.5.2. Propiedades de resistencia mecánica en tensión y % de brillo

En la tabla 4.7. se muestran los resultados en la determinación de Impacto Izod. El HIPS 35 presentó una resistencia al impacto baja, comparable con la del Hips I.

Tabla 4.7. Resistencia al impacto Izod

Material	Impacto Izod (J/m)
Hips I	22.36
Hips V	76.42
Hips 35	21.15

Tabla 4.8. Propiedades mecánicas en tensión

Material	Esfzo Max MPa	Elong Fmax %	Esfzo Rupt MPa	Elong Rupt %	Módulo E MPa
Hips I	37.74	1.96	36.18	2.72	2255.54
Hips V	28.10	5.49	26.70	22.11	1535.21
Hips 35	40.68	2.51	38.76	4.51	2438.57
Hips 2080	37.59	1.80	31.16	27.21	2670.35

Los resultados de la tabla 4.8. indican que el HIPS 35 se presenta como un material más bien rígido con un valor de módulo elástico alto, esfuerzo de tensión a la ruptura también alto comparable al del HIPS I y bajo porcentaje de elongación a la ruptura.

Tabla 4.9. % de brillo de los materiales comparativos

Material	Brillo		
	20°	60°	85°
Hips I	7.35	29.78	81.02
Hips V	2.62	18.68	67.51
Hips 35*	77.31	98.00	99.00

De los resultados que aparecen en la Tabla 4.9, el HIPS 35 es el que presenta los porcentajes más altos de brillo, esto llama la atención ya que los HIPS sintetizados con hules tipo PB y SBR presentaron valores de % de brillo mucho más bajos. Respecto del comportamiento inusual del HIPS 35 se encontró que este material pierde sus partículas reforzantes al ser procesado, es decir, prácticamente no presenta partículas de hule en su estructura después del procesamiento. Se realizó la observación de muestras de este

material tal y como se obtuvo del reactor y se detectaron partículas de hule con morfología de salami que es la morfología que se espera de un HIPS común, pero después de analizar algunos resultados se realizó otra observación al microscopio electrónico, esta vez con muestra previamente inyectada, la sorpresa fue que prácticamente no había partículas presentes. Al respecto, se considera que debido a que el poliacrilato de butilo no presenta insaturaciones como el polibutadieno, las partículas que se forman no presentan entrecruzamiento por lo que no resisten el proceso de inyección, las partículas formadas se rompen durante el procesamiento del material lo que explica el bajo desempeño mecánico de este material.

Con la finalidad de plantear la construcción de un material con propiedades balanceadas se sintetizó el HIPS 2080. En este material del total de hule empleado, 20% corresponde a hule PB y 80% a poliacrilato de butilo (el mismo que se empleó para preparar el HIPS 35). La hipótesis que se planteó es que el PB podría ayudar a formar partículas con cierto nivel de entrecruzamiento de tal modo que éstas ya no se rompieran al procesar el material. Como se observa en la tabla 4.8 la incorporación de polibutadieno en la síntesis del HIPS 2080 condujo a una mejora notable en las propiedades mecánicas en tensión lo que en principio abre la puerta para la obtención de materiales con propiedades balanceadas.

4.5.3 Resultados del análisis térmico DSC y DMA

En la figura 4.5. se muestra el termograma de DSC para el modificador empleado en la síntesis del HIPS 35, se aprecia una sola transición vítrea cerca de los $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$, como resultado de emplear un poco de estireno en la síntesis del hule (ver Tabla 4.3) la T_g presentó un corrimiento hacia temperaturas más altas (la T_g del poliacrilato de butilo puro se ubica alrededor de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$), buscando que este material fuera más manejable. De manera similar en los resultados del análisis mecánico dinámico para este material en la Figura 4.6., se observa una sola relajación que corresponde con la transición vítrea del copolímero acrilato de butilo estireno.

Por otra parte, en la Figura 4.7. se muestran las propiedades mecánicas dinámicas para el HIPS 35, en esta ocasión se observa una relajación como un máximo en la curva de módulo de pérdidas esta se presenta alrededor de $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ y también se observa la relajación correspondiente a la transición vítrea del poliestireno alrededor de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

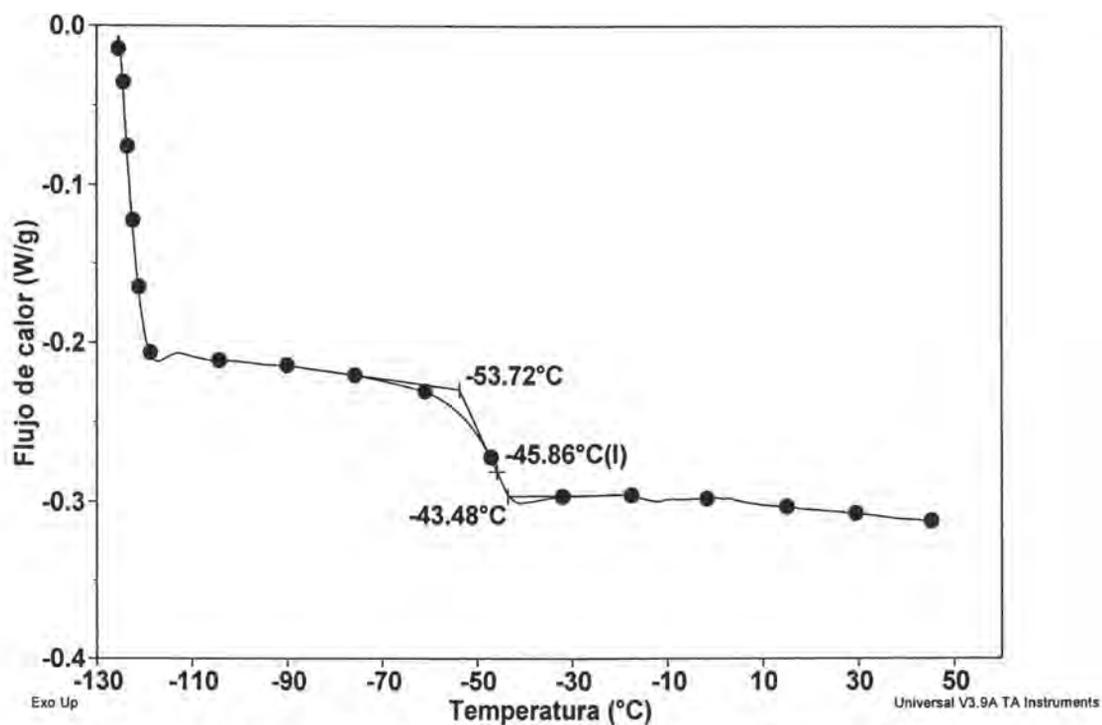


Figura 4.5. Calorimetría de barrido diferencial para el hule modificador.

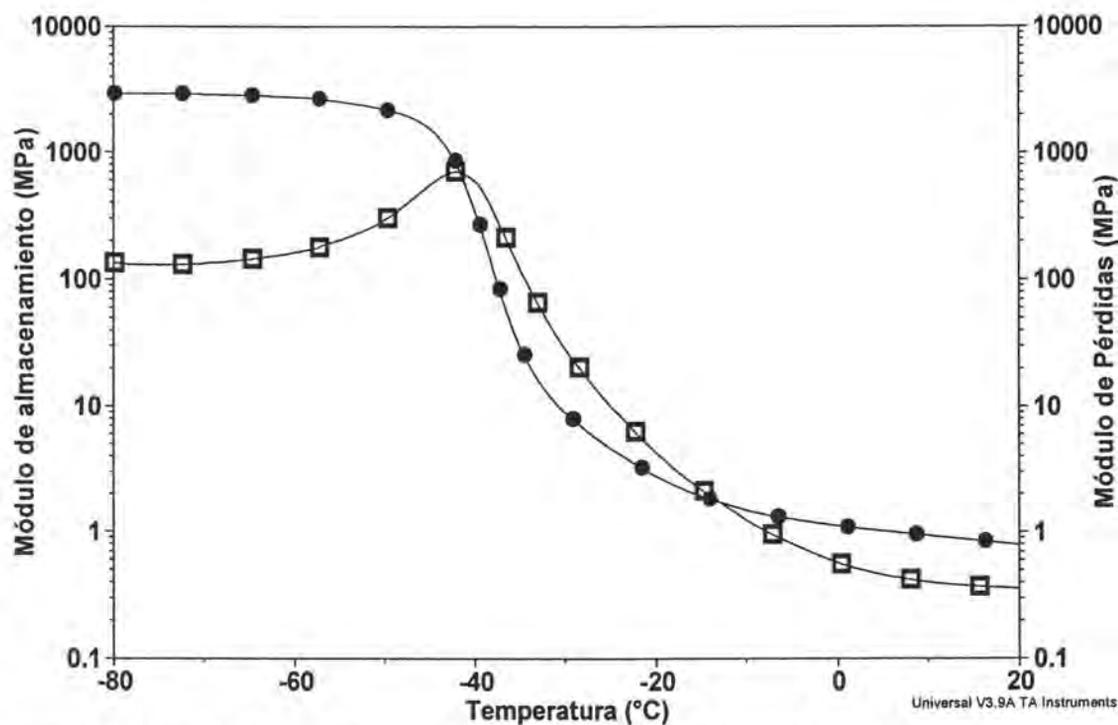


Figura 4.6. Propiedades mecánicas dinámicas para el modificador, a 1 Hz y $5\mu\text{m}$.

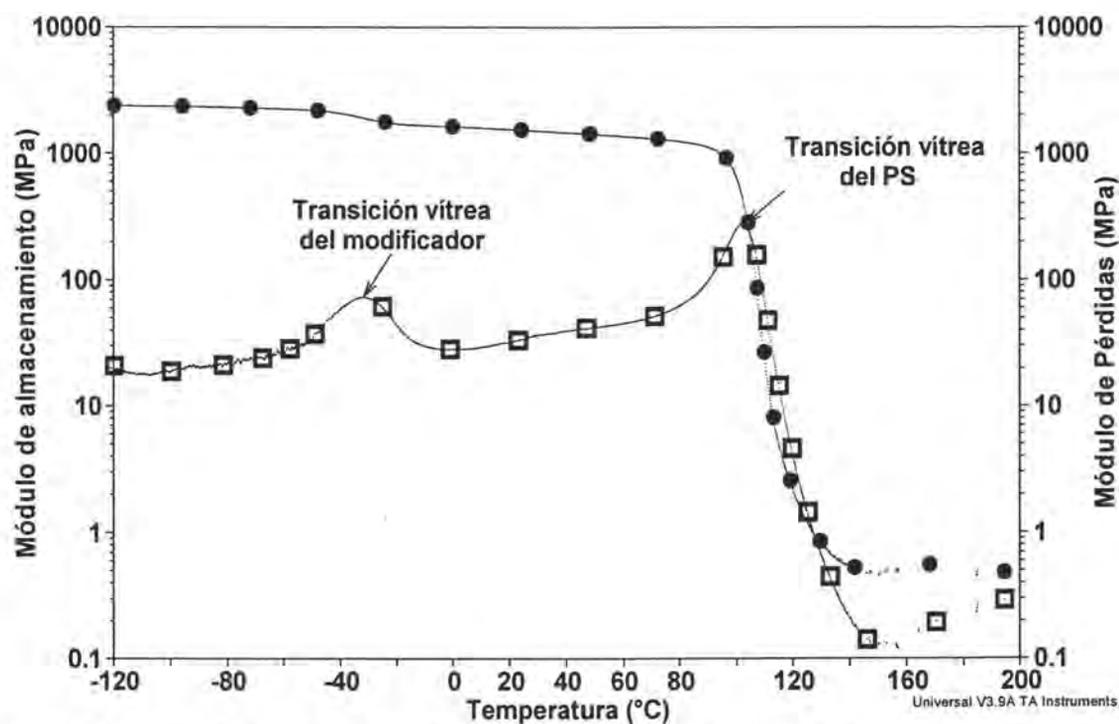


Figura 4.7. Propiedades mecánicas dinámicas del HIPS 35 a 1 Hz de frecuencia y 20 μm

4.6. Conclusiones.

De acuerdo a las observaciones realizadas en este capítulo se plantea a futuro la posibilidad de obtener materiales con propiedades mejoradas a través de la síntesis de modificadores por medio de la polimerización radicalica viviente y por mezcla de estos con polibutadienos de macro y microestructura controlada. Esto permitiría, en principio obtener materiales con mejor resistencia a la intemperie y luz UV, ya que los hules acrílicos son más resistentes a estos factores y por otra parte, en principio, se podría alcanzar un buen balance de propiedades mecánicas al agregar el hule PB.

4.7. Bibliografía

1. K. Matyjaszewski, *Overview: Fundamentals of Controlled / Living Radical Polymerization. Chapter 1 in Controlled Radical Polymerization*, Ed. by K. Matyjaszewski, ACS Symposium Series 685, ACS Washington D.C., 1998.
2. Hawker, Craig J. et al., *Chemical Reviews*, 101 (2001).
3. Graham Swift, *The commercial viability of living radical polymerization*, Conferencia presentada durante la reunión anual de la The Knowledge Foundation Inc., titulada: Commercialization of Controlled Polymer Synthesis, celebrada en San Francisco California, EUA, 1999.
4. Graeme Moad, *A Radical approach to control of polymer architecture- RAFT Polymerization*, Conferencia presentada durante la reunión anual de la The Knowledge Foundation Inc., titulada: The Commercialization of Controlled Polymer Synthesis, celebrada en Cambridge MA, EUA, 2000.
5. Gilbert, Robert G., *Emulsion polymerization. A mechanistic approach*. Academic Press. Inc. Impreso en San Diego California, USA, 1995.
6. Marvin R. Rivera et al., *Controlled/Living Free Radical Copolymerization of Styrene and Butyl acrylate in Bulk and Emulsion with industrial monomers. Influence of monomer addition on Polymer*, *Industrial Engineering Chemistry Research* 44, 2792-2801 (2005). ACS 02/23/2005.
7. Chiefari, J. et al., *Living Free Radical Polymerization by Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process*, *Macromolecules* 31, 5559-5562 (1998).
8. Chiefari, J., *Polymer synthesis by reversible addition-fragmentation chain transfer (The RAFT process)*, Conferencia presentada durante la reunión anual de la The Knowledge Foundation Inc., titulada: Commercialization of Controlled Polymer Synthesis, celebrada en San Francisco California, EUA, 1999.

Conclusiones generales

Con el desarrollo de este trabajo se ha generado información que responde a los objetivos planteados inicialmente, además los estudios realizados en este trabajo de tesis han permitido generar una base de conocimiento y proveen un marco de referencia desde el cual se desprenden las siguientes líneas de investigación

- Reglas de mezclado para estimar propiedades como los módulos en tensión y flexión, el modelamiento matemático.
La información generada en relación a las propiedades mecánicas en tensión y flexión de los poliestirenos de alto impacto HIPS puede utilizarse para la propuesta y verificación de diferentes reglas de mezclado para estimar las propiedades del material compuesto a partir de las propiedades de los materiales precursores.
- Obtención de poliestireno de alto impacto transparente o de alta translucidez a través de la generación de microgeles in situ.
La idea básica aquí es la generación de microgeles a través de diferentes rutas que sustituyan las partículas de hule en el HIPS y que sirvan sitios de nucleación para las microfisuras "crazes" que permiten al material absorber la energía de impacto.
- Obtención de materiales con resistencia química tipo redes interpenetradas.
Se observó en el material 02 del capítulo 1 la posibilidad de preparar una red interpenetrada con cierta resistencia a solventes, por lo el estudio de estas redes podría dar lugar a nuevas aplicaciones.
- Síntesis vía aniónica de compatibilizantes de macro y microestructuras controladas tipo copolímeros estireno-butadieno para la preparación de morfologías específicas.
Con base en los resultados obtenidos en los capítulos 2 y 3 se plantea la posibilidad de manipular la macro y microestructura de los compatibilizantes para la obtención de morfologías específicas.
- Síntesis de compatibilizantes y modificadores de impacto a través de polimerización radicalica viviente para la preparación de polímeros alto impacto alto brillo por medio de las técnicas de polimerización radicalica viviente. Mezclas de modificadores y compatibilizantes tipo estireno acrílicos y estireno butadieno para la obtención de materiales con propiedades balanceadas.
Los resultados preliminares del capítulo 4 se ven promisorios en relación a obtener un nuevo material con propiedades balanceadas.

En relación al poliestireno genérico y a los poliestirenos de alto impacto se prevé que las mezclas poliméricas cobren mayor importancia en el futuro inmediato, donde la búsqueda de aleaciones con propiedades mejoradas y costos más bajos será una de las fuerzas que dirijan los esfuerzos de investigación. Así, además de las mezclas de HIPS con ABS y policarbonatos en las que diferentes grupos trabajan actualmente cobrarán importancia las mezclas de los plásticos rígidos con los plásticos flexibles como el polietileno y el polipropileno donde un punto clave será la preparación de los compatibilizantes.

Apéndice A

BIBLIOGRAFÍA DE MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

En el presente trabajo de tesis se efectuaron diversas determinaciones de propiedades a materiales base poliestireno y hule. Los métodos empleados en tales determinaciones se encuentran descritos en las referencias que se mencionan en la Tabla A.A.1.

Tabla A.A.1 Métodos de caracterización de materiales poliméricos

Propiedad determinada/técnica empleada	Referencias
Distribución de pesos moleculares promedio/cromatografía de permeación en gel	1, 2, 3
Composición y microestructura de hules polibutadieno/Resonancia magnética nuclear *	3
Composición y microestructura de hules estireno-butadieno / Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier *	1, 3
Propiedades en tensión y flexión/pruebas en tensión y flexión	1, 4, 5, 6
Resistencia al impacto tipo Izod y al impacto Dardo	7, 8
Propiedades mecánicas dinámicas/ Análisis mecánico dinámico	9, 3
Propiedades térmicas/Calorimetría de barrido diferencial	3, 5
Morfología de materiales compuestos/ Microscopía electrónica de transmisión	1, 3
Tamaño promedio de partícula de hule/dispersión de luz láser	3
Porcentajes de gel e injerto, índice de hinchamiento	10
Brillo	11, 12

Nota: * en los Apéndices D y F se citan referencias bibliográficas adicionales sobre las técnicas de FTIR y RMN ¹³ C.

Referencias

1. Raimond B. Seymour; Charles E. Carraher Jr., *Introducción a la química de los polímeros*. Editorial Reverté, S.A. Impreso en España, 1995.
2. *Standard Test Method for Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution of Certain Polymers by Liquid Size-Exclusion Chromatography (Gel Permeation Chromatography-GPC) Using Universal Calibration: ASTM D3593-80*.
3. S.R. Sandler et al. *Polymer Synthesis and Characterization*. Academic Press. Impreso en USA, 1998.
4. *Standard Test Method for Flexural Properties of Plastics: ASTM-D790*.
5. Donald Paul, *Lecture Notes on Polymer Science*, Universidad Iberoamericana, México, agosto (2000).

6. *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*: ASTM-D638-68.
7. *Standard Test Method for Impact Resistance of Plastics and Electrical Insulating Materials*: ASTM-D256-56.
8. *Standard Test Method for Impact Resistance of Polyethylene Film by Three Falling Dart Method*: ASTM-D1709-67.
9. Takayuki Murayama, *Dynamical mechanical properties*, extraído de *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2nd ed. Vol.5, editado por Mark et al. (Editores), págs 299- 329. John Wiley & Sons, Inc 1985.
10. *Standard Test Method for Rubber, Raw-Determination of Gel, Swelling Index and Dilute Solution Viscosity*: ASTM D 3616-88.
11. *Standard Test Method for Specular Gloss of Plastics Films and Solid Plastics*: ASTM D 2457-90.
12. Lacosta Berna, J. M., *Revista de plásticos modernos*, Núm 464 pp. 137-146 (1995).

Apéndice B

Resultados de caracterización a materiales del capítulo 1

1) Resultados de pruebas y análisis aplicados a materiales de la Serie Experimental I

Tabla A.B.1 Pruebas en Tensión. Serie experimental I

Material	Esfzo Max MPa	Elong Fmax %	Esfzo Rupt MPa	Elong Rupt %	Módulo E MPa
02	32.91	2.22	30.26	28.06	2136.19
Sdev	0.22	0.07	0.78	9.29	154.85
03	34.27	1.23	33.64	1.23	2751.83
Sdev	6.70	0.24	6.48	0.24	229.85
07	21.55	0.75	21.55	0.75	2875.84
Sdev	4.60	0.18	4.60	0.18	144.20

Tabla A.B.2 Pruebas en flexión. Serie experimental I

Material	Esfzo Cede MPa	Elong Cede %	Esfzo Máx MPa	Elong Fmáx %	Módulo E MPa
02	69.11	3.36	69.28	3.77	2498.92
Sdev	1.36	0.07	2.33	0.34	47.68
03	66.26	2.49	66.26	2.54	2782.71
Sdev	3.63	0.13	3.63	0.12	101.36
07	9.03	1.76	8.36	1.62	3569.14

Tabla A.B.3 Resistencia al impacto Izod. Serie experimental I

Material	Impacto Izod (kgf*cm)	Impacto Izod (J/m)	Impacto Izod (lbf-ft/in)	Sdev (kgf*cm)
02	4.70	145.09	2.72	0.464
03	0.47	14.51	0.27	0.049
04	1.82	56.21	1.05	0.135
05	1.60	49.42	0.93	0.098
06	1.71	52.82	0.99	0.103
07	0.49	15.13	0.28	0.084
08	2.64	81.54	1.53	0.431
09	0.54	16.68	0.31	0.113
10	0.58	17.91	0.34	0.102

Nota: Sdev significa desviación estándar

Tabla A.B.4. Pesos moleculares promedio por GPC. Serie experimental I

Material	Mn	Mw	Mp	Mz	Mz+1	Ip
02	116037	271672	199838	556698	956368	2.34
03	161214	318712	287128	552711	807929	1.98
04	60675	210378	104912	658449	1237589	3.47
05	74951	237973	111462	684923	1243841	3.17
06	79269	234133	114121	664880	1226685	2.95
07	1112833	1388177	1668921	1714103	2050669	1.25
	34193	91148	50722	195654	299998	2.67
08	57293	150313	133087	331600	665257	2.62
09	44079	164064	118049	611568	1285665	3.72
10	96531	295655	122442	791523	1434987	3.06

Tabla A. B.5. Tamaño promedio de partícula en materiales HIPS. Serie experimental I

Id	Media μm	Moda μm	Mediana μm	S.D.
02	-	-	-	-
03	-	-	-	-
04	18.734	16.125	16.243	9.353
05	10.823	10.693	10.317	3.332
06	18.106	16.153	16.104	8.326
07	-	-	-	-
08	4.365	4.175	4.103	1.537
09	0.169	0.160	0.160	0.094
10	15.771	10.836	12.838	9.586

Tabla A.B.6. Determinación de % gel, % injerto e índice de hinchamiento. Serie experimental I.

Id	% gel	I.H.	% Injerto
02	38.92	2.43	386.46
03	-	-	-
04	11.24	6.79	40.52
05	18.60	4.94	132.45
06	15.78	7.21	97.31
07	78.76	7.55	-
08	22.05	4.70	175.67
09	28.94	3.10	261.75
10	25.62	10.79	220.25

2) Resultados de pruebas y análisis aplicados a materiales de la Serie Experimental II

Tabla A.B.7. Distribución de peso molecular de la Serie experimental II

Material	Mn	Mw	Mp	Mz	Mz+1	Ip
11	58979	187676	154798	444945	941947	3.18
11r	68404	158790	128109	296658	501807	2.32
12	73224	156466	135463	277825	460453	2.14
13	73146	167414	138104	325916	632563	2.29
14	81256	181074	143603	358658	704283	2.23
15	52335	110022	93761	186782	288771	2.10

Tabla A.B.8 Tamaño promedio de partícula de HIPS.
Serie experimental II

Id	Media μm	Moda μm	Mediana μm	S.D.
11	7.843	7.236	7.493	2.230
11r	6.674	6.251	6.253	2.234
12	5.105	4.796	4.797	1.831
13	2.884	2.768	2.671	1.136
14	0.429	0.210	0.300	0.405
15	0.298	0.211	0.240	0.242

Tabla A.B.9 % gel, % injerto e índice de hinchamiento en HIPS.
Serie experimental II

Id	% gel	I.H.	% Injerto
11	17.74	7.55	122
11r	21.82	6.47	173
12	21.52	6.76	169
13	21.04	6.64	163
14	20.18	6.81	152
15	22.00	5.76	175

Tabla A.B.10 Resistencia al impacto Izod de HIPS de la Serie experimental II

Material	Impacto Izod (kgf*cm)	Impacto Izod (J/m)	Impacto Izod (lbf-ft/in)	Sdev (kgf*cm)
Hips 11	2.97	91.90	1.67	0.951
Hips 11r	2.72	84.17	1.58	0.381
Hips 12	3.20	98.85	1.85	0.291
Hips 13	4.06	125.49	2.35	0.397
Hips 14	2.45	75.68	1.42	0.415
Hips 15	2.56	78.94	1.48	0.258

Apéndice C

Resultados de caracterización a materiales del capítulo 2

1) Tablas de Propiedades Mecánicas en Tensión y Flexión, y Resistencia al Impacto

Tabla A.C.1. Propiedades Mecánicas en Tensión

Material	Esfzo Máx. MPa	Elong Fmax %	Esfzo Rupt MPa	Elong Rupt %	Módulo E Mpa
H LVB	33.80	2.35	31.08	18.45	1753.82
Sdev	0.96	0.07	0.82	6.78	29.61
H I	37.74	1.96	36.18	2.72	2255.54
Sdev	3.46	0.31	2.91	1.43	66.57
H V	28.10	5.49	26.70	22.11	1535.21
Sdev	0.32	10.21	0.90	6.12	111.98
H VII	39.49	2.26	32.19	11.43	2242.23
Sdev	0.35	0.07	0.80	3.28	137.44
H IX	41.34	2.56	38.64	14.23	2078.59
Sdev	0.38	0.10	0.45	2.98	246.18
H XI	41.09	2.81	34.18	11.79	2051.20
Sdev	0.39	0.05	0.87	3.84	138.01
H XV	34.20	1.78	29.99	12.05	2226.89
Sdev	0.55	0.05	0.76	3.95	39.72

Tabla A.C.2. Propiedades Mecánicas en Flexión

Material	Esfzo Cede MPa	Elong Cede %	Esfzo Máx MPa	Elong Fmáx %	Módulo E MPa
H LVB	62.33	5.01	62.33	5.06	1762.87
Sdev	1.45	0.09	1.45	0.10	28.96
H I	72.81	4.88	72.81	5.07	2037.56
Sdev	1.86	0.76	1.86	0.04	48.18
H V	52.33	4.90	54.40	5.25	1524.31
Sdev	0.83	0.21	0.70	0.23	73.50
H VII	76.19	4.84	76.19	5.05	2218.17
Sdev	1.72	0.14	1.72	0.0	25.48
H IX	79.50	5.24	79.57	5.49	2262.05
Sdev	0.96	0.19	0.96	0.20	34.89
H XI	74.05	4.96	74.05	5.13	1989.96
Sdev	1.24	0.08	1.24	0.18	119.46
H XV	70.12	4.83	70.15	4.91	2110.35
Sdev	4.76	0.16	4.76	0.13	123.98

Nota: Sdev significa desviación estándar.

Tabla A.C.3. Propiedades de Resistencia al Impacto Dardo

Material	Impact Energy J	Energy máx. Id J	Total energy J	Energy to fail J	Impact velocity m/sec	Velocity slow down. %	Maximum load kn
HLVB	14.80	5.36	9.09	5.31	3.10	18.83	0.74
Sdev	0.06	1.56	1.88	1.53	0.01	6.14	0.09
I	12.94	0.91	1.16	0.91	3.10	2.91	0.26
Sdev	0.09	0.44	0.55	0.44	0.01	1.48	0.02
V	12.87	4.52	8.50	5.09	3.09	18.44	0.63
Sdev	0.05	1.89	1.17	1.70	0.01	8.91	0.12
VII	12.95	1.69	1.92	1.69	3.10	5.82	0.34
Sdev	0.08	0.46	0.39	0.48	0.01	1.74	0.03
IX	12.86	4.17	7.60	4.18	3.09	16.68	0.74
Sdev	0.04	1.17	2.06	1.17	0.00	5.19	0.11
XI	12.93	1.22	1.65	1.28	3.10	4.16	0.35
Sdev	0.07	0.44	0.40	0.43	0.01	1.66	0.05
XV	12.76	1.09	1.41	1.09	3.08	3.08	3.68
Sdev	0.05	0.39	0.26	0.39	0.01	0.01	1.42

Tabla A.C.4. Propiedades de Resistencia al Impacto Dardo (continuación)

Material	Load at fail Kn	Time to máx. load Msec	Time to failure Msec	Total time msec	Defl at máx. load mm	Defl at fail mm	Total defl mm
HLVB	0.72	4.11	4.09	9.07	11.84	11.78	22.68
Sdev	0.10	0.79	0.78	1.49	2.03	1.99	2.67
I	0.24	2.07	2.07	2.65	6.34	6.36	8.06
Sdev	0.03	0.89	0.89	1.27	2.70	2.69	3.82
V	0.59	3.95	4.74	9.95	11.29	13.27	24.26
Sdev	0.19	1.13	1.97	0.88	2.84	4.78	1.65
VII	0.33	2.82	2.83	3.47	8.58	8.60	10.46
Sdev	0.03	0.52	0.53	0.91	1.51	1.57	2.63
IX	0.74	3.52	3.53	8.52	10.24	10.25	21.00
Sdev	0.11	0.63	0.63	2.50	1.65	1.66	4.27
XI	0.27	2.12	5.15	5.88	6.46	15.63	17.75
Sdev	0.15	0.47	5.20	4.76	1.37	15.73	14.42
XV	0.31	0.29	2.11	2.92	6.41	6.42	8.81
Sdev	0.04	0.03	0.57	0.39	1.70	1.69	1.15

Tabla A.C.5. Propiedades de Resistencia al Impacto Dardo (continuación)

Material	NTT energy to máx. load J/m	NTT total Energy J/m	NTT energy at fail MJ/m
HLVB	1.94	3.30	1.93
Sdev	0.56	0.67	0.55
I	0.35	0.45	0.35
Sdev	0.17	0.22	0.17
V	1.76	3.31	1.98
Sdev	0.73	0.45	0.66
VII	0.64	0.73	0.64
Sdev	0.18	0.15	0.18
IX	1.63	2.98	1.64
Sdev	0.46	0.80	0.46
XI	0.46	0.63	0.49
Sdev	0.17	0.15	0.16
XV	0.41	0.54	0.42
Sdev	0.15	0.10	0.15

Tabla A.C.6. Propiedades de Resistencia al Impacto Izod

Material	Impacto Izod (kgf*cm)	Impacto Izod (J/m)	Impacto Izod (lbf-ft/in)	Sdev (kgf*cm)
H LVB	1.49	46.27	0.87	0.142
H I	0.72	22.36	0.42	0.147
H V	2.47	76.42	1.43	0.116
H VII	0.87	0.27	0.51	0.339
H IX	1.58	48.69	0.91	0.184
H XI	1.59	49.02	0.92	0.208
H XV	0.94	29.13	0.55	0.145

2) Tablas de Parámetros Físicos

Tabla A.C.7. Distribución de pesos moleculares promedio de HIPS

Material	Mn	Mw	Mp	Mz	Mz+1	Pd
H LVB	151815	335408	293045	605595	925356	2.01
H I	169154	389827	338792	758540	1151745	2.30
H V	150521	312972	264813	584033	907289	2.08
H VII	126186	287340	229454	553797	864693	2.28
H IX	182842	354308	296935	627611	949010	1.94
H XI	164506	338945	309524	605703	904678	2.06
H XV	131826	259015	226818	445733	652486	1.96

Tabla A.C.8. Tamaño de partícula de HIPS

Id HIPS	Media μm	Moda μm	Mediana μm	S.D.
H LVB	0.767	0.723	0.737	0.238
HI	0.470	0.415	0.400	0.278
HV	0.754	0.628	0.672	0.372
HVII	0.286	0.211	0.232	0.251
HIX	1.155	1.076	1.087	0.407
HXI	0.342	0.361	0.339	0.099
HXV	0.287	0.280	0.282	0.084

Tabla A.C.9. Fracción volumen de la fase hule en HIPS

HIPS, aumento de la micrografía	Fracción volumen partículas
H LVB, 10k X	0.5539
H I, 25k X	0.6319
H V, 25k X	0.7353
H VII, 25k X	0.6009
H IX, 25k X	0.5620
H XI, 25k X	0.7463
H XV, 25k X	0.8156

Tabla A.C.10. %gel, % injerto e índice de hinchamiento

Id	% gel	I.H.	%Injerto
H LVB	35.43	3.40	343
H I	24.45	3.83	206
H V	37.48	6.24	368
H VII	23.98	5.05	200
H IX	16.25	5.14	103
H XI	32.20	4.85	302
H XV	27.19	5.27	240

Tabla A.C.11. Resultados de determinación de brillo en HIPS

Material	% Brillo		
	20°	60°	85°
H PB LVB	12.13	56.47	92.20
H I	7.35	29.78	81.02
H V	2.62	18.68	67.51
H VII	5.83	29.28	79.18
H IX	23.56	67.73	97.45
H XI	45.18	83.08	95.86
H XV	46.92	85.17	96.33

Apéndice D

Determinación de la microestructura y composición de hules estireno-butadieno por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier FTIR

Los copolímeros de estireno-butadieno SBR por ser sintetizados a partir de los mencionados monómeros poseen en su estructura las unidades que se ilustran en la Figura A.D.1 [1]

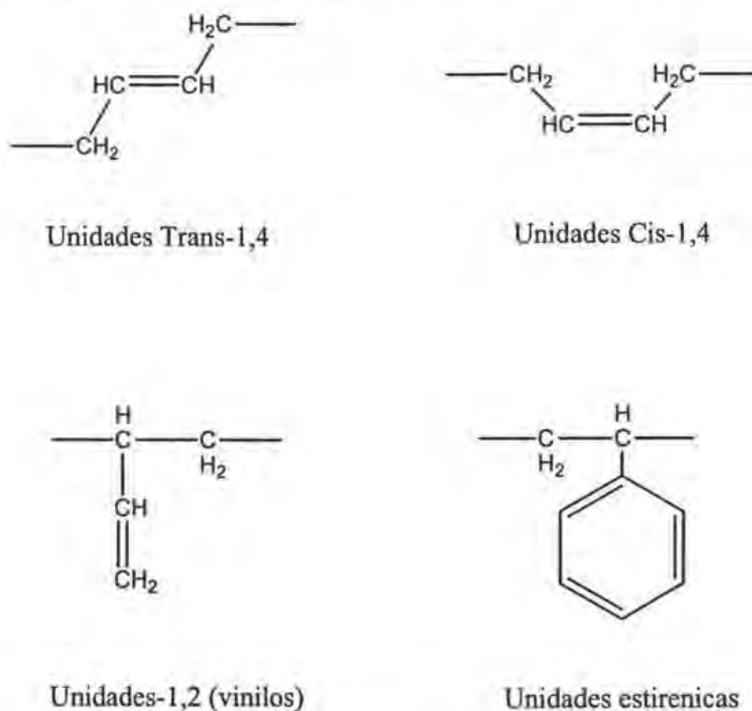


Figura A.D.1. Unidades estructurales presentes en copolímeros SBR.

Por medio de técnicas de espectroscopia, es posible determinar la composición monomérica –cantidad de estireno y butadieno–, así como la microestructura de la parte butadiénica –porcentaje en mol de unidades cis-1,4, trans-1,4 y vinilo-1,2– de dichos copolímeros. La espectroscopia de infrarrojo, FTIR es probablemente el método más extensamente empleado para la investigación de estructuras de polímeros y el análisis de grupos funcionales debido a su versatilidad para analizar muestras en estado gaseoso, líquido o sólido dependiendo de los accesorios utilizados. Además permite la identificación cualitativa de materiales de estructura desconocida así como la determinación cuantitativa de los componentes de una mezcla compleja [2].

Un espectro de infrarrojo de una mezcla de componentes se compone de manera aditiva por los espectros de los componentes individuales [3]. La intensidad de las bandas en espectroscopía de IR se expresa ya sea como transmitancia T o absorbancia A (ver Figura A.D.2 y subsecuentes). La transmitancia es el cociente de la potencia radiante transmitida por una muestra a la potencia radiante incidente en la muestra. La absorbancia es el logaritmo base 10 del recíproco de la transmitancia, es decir: $A = \log_{10} T$.

El análisis mediante FTIR en solución que se utilizó para evaluar la composición y la microestructura de los SBR del Capítulo 2 tiene como principio la Ley de Beer - Lambert

$$A = \epsilon L C \quad (\text{A.D.1})$$

donde A es la absorbancia a cierto número de onda, ϵ es el coeficiente de absorptividad o absorptividad molar a cierto número de onda, ($L/\text{mol cm}$), L es la longitud que recorre el haz de luz láser en la celda de medición (cm), y C la concentración de la especie que absorbe (mol/L).

El coeficiente de absorptividad ϵ es una constante de proporcionalidad específica para cada especie química, por eso, si se conoce el coeficiente de absorptividad de cierta entidad j a determinado número de onda i , la ecuación (A.D.1) se escribe como

$$A_i = \epsilon_{ij} L C_j \quad (\text{A.D.2})$$

Para el caso de los hules estireno-butadieno se consideraron las bandas de absorbancia ubicadas en los números de onda de interés: 728 cm^{-1} para el isómero cis-1,4; 910 cm^{-1} para isómero el vinilo-1,2 y; 966 cm^{-1} para el isómero trans-1,4 del polibutadieno. También se tomó en cuenta la absorbancia en 698 cm^{-1} correspondiente al anillo fenilo de estireno. Los valores de los coeficientes de absorptividad se tomaron de la literatura [4] y se citan en la Tabla A.D.1.

Experimental

Se prepararon disoluciones de 0.25 g del hule SBR en 10 ml de disulfuro de carbono. La disolución a analizar se colocó en una celda de KBr donde $L = 0.02 \text{ cm}$ es el espesor del separador entre las ventanas de KBr. Las determinaciones se llevaron a cabo en un equipo Nicolet 20SXB, con 32 barridos por espectro, en la región de 4000 a 400 cm^{-1} , el cual reporta junto con los espectros (Figuras de la A.D.2 a la A.D.6) el valor de absorbancia para los diferentes picos.

Tabla A.D.1. Coeficientes de absorptividad de las entidades a diferentes números de onda.

Entidad	Coeficientes de absorptividad ϵ_{ij} ¹			
	698 cm ⁻¹	728 cm ⁻¹	910 cm ⁻¹	966 cm ⁻¹
1,4-cis	0.385	0.551	0.037	0.058
1,4-trans	0.005	0.007	0.055	2.542
1,2-vinilo	0.153	0.05	3.193	0.098
estireno	2.703	0.038	0.064	0.05

Notas: ¹ Tomados de la referencia [4]

Ejemplo de cálculo

Empleando la Ley de Beer-Lambert y junto con los valores de absorptividad de los espectros (ver Tabla A.D.2), la longitud de la celda L y los factores de absorptividad ϵ_{ij} (Tabla A.D.1), se obtienen las composiciones y la microestructura de los hules.

Tabla A.D.2. Valores de Absorptividad leídos de los espectros (Figuras de la A.D.2 a la A.D.6)

Número de onda, cm ⁻¹	Absorptividad					
	SBR08	SBR12M	SBR03	SBR04	SBR05	SBR16
698	0.43	0.38	0.76	1.01	0.344	1.726
728	0.13	0.09	0.06	0.08	0.088	0.07
910	0.15	0.64	0.09	0.11	0.093	0.636
966	0.59	0.38	0.27	0.33	0.385	0.221

Por ejemplo para el hule SBR08, la composición de PS y la microestructura de la parte butadiénica se estimaron así:

$$\begin{aligned}
 A_{698} &= \epsilon_{\text{estireno } 698} L C_{\text{estireno}} = 0.43 \\
 A_{728} &= \epsilon_{\text{cis } 728} L C_{\text{cis}} = 0.13 \\
 A_{910} &= \epsilon_{\text{vinilo } 910} L C_{\text{vinilo}} = 0.15 \\
 A_{966} &= \epsilon_{\text{trans } 966} L C_{\text{trans}} = 0.59
 \end{aligned}
 \tag{A.D.3}$$

Sustituyendo valores en las expresiones (A.D.3) queda

$$\begin{aligned}
 0.43 &= 0.05406 C_{\text{estireno}} \\
 0.13 &= 0.01102 C_{\text{cis}} \\
 0.15 &= 0.06386 C_{\text{vinilo}} \\
 0.59 &= 0.05084 C_{\text{trans}}
 \end{aligned}
 \tag{A.D.4}$$

de donde se resuelve para C_{cis} , C_{trans} , C_{vinilo} y C_{estireno} .

Posteriormente, con los resultados obtenidos en (A.D.4) se calcula la microestructura con base en la parte butadiénica normalizando las concentraciones C_{cis} , C_{trans} y C_{vinilo} y se obtienen las fracciones mol correspondientes. Finalmente se calcula la composición monomérica con base al total de concentraciones.

Para el hule SBR08 estos son los resultados:

$$C_{cis} = 11.79673$$

$$C_{trans} = 11.60504$$

$$C_{vinilo} = 2.34889$$

$$C_{estireno} = 7.95413$$

$$\text{Suma de } C_{cis} + C_{trans} + C_{vinilo} = 25.75066$$

$$\text{Suma de } C_{cis} + C_{trans} + C_{vinilo} + C_{estireno} = 33.70478$$

$$\text{Frac } cis = 0.45811$$

$$\text{Frac } trans = 0.45067$$

$$\text{Frac } vinilo = 0.09122$$

$$\text{Frac } estireno = 0.23599$$

Los resultados de microestructura y composición porcentuales para el SBR08 y los demás hules se encuentran en la Tabla A.D.3.

Tabla A.D.3. Composición y microestructura de copolímeros SBR, determinados con FTIR

Hule	% PS	Microestructura, % en mol		
		cis	trans	vinilo
SBR5	28.09	44.57	46.49	8.94
SBR16	60.72	30.75	21.04	48.21
SBR3	53.61	44.76	43.66	11.59
SBR8	23.60	45.81	45.07	9.12
SBR12	21.50	31.82	29.12	39.05
SBR4	54.70	46.92	41.95	11.13

Con el método empleado, puede haber desviaciones en la determinación de composición y microestructura debido principalmente a dos fuentes, la primera es el uso de coeficientes de absorción, ϵ , que se ha reportado [4] hace menos confiable la técnica de FTIR. Por otra parte, las modificaciones en la longitud L de la celda durante la limpieza de la misma pueden también contribuir a desviaciones en los resultados.

Espectros

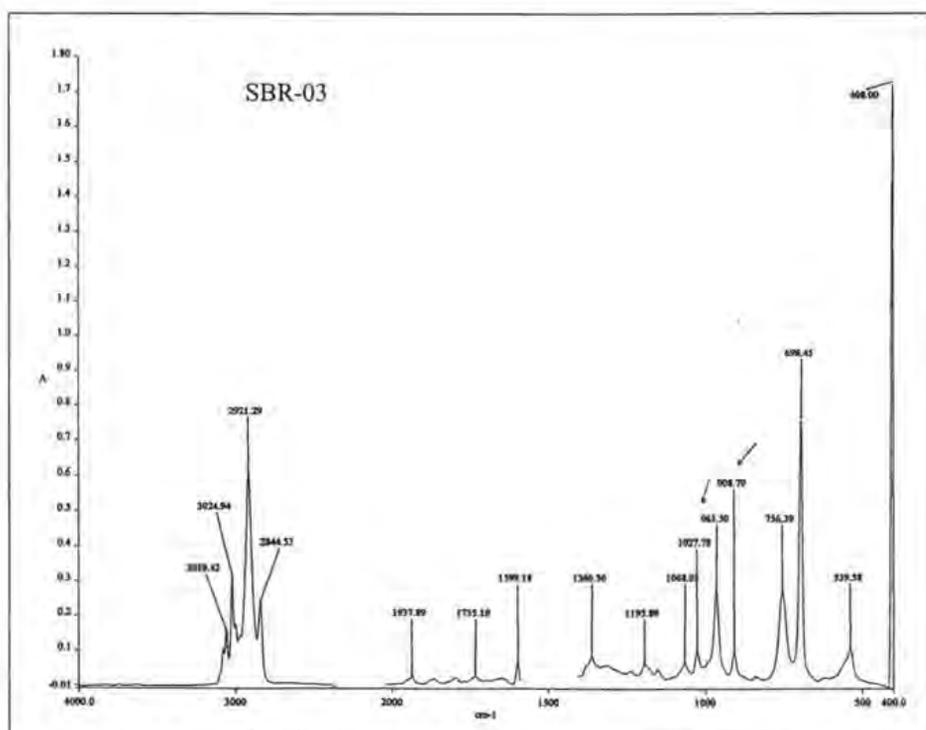


Figura A.D.2 Espectro de infrarrojo del hule SBR3.

Bibliografía

1. Henry L. Hsieh; Roderic P. Quirk, *Anionic polymerization. Principles and practical application*, MDI, Dekker, New York, 1996.
2. Stanley Sandler et al., *Polymer Synthesis and Characterization*, Academic Press. Impreso en USA, págs. 98-103, 1998.
3. *Quantitative Infrared Spectrophotometry with the Perkin Elmer Spectrum Cx FTIR and Microvolume liquid cells*, Rose-Hulman Institute of Technology.
4. Huang D. et al. Journal of Polymer Research, 2, 2, pp. 91-98 (1995)

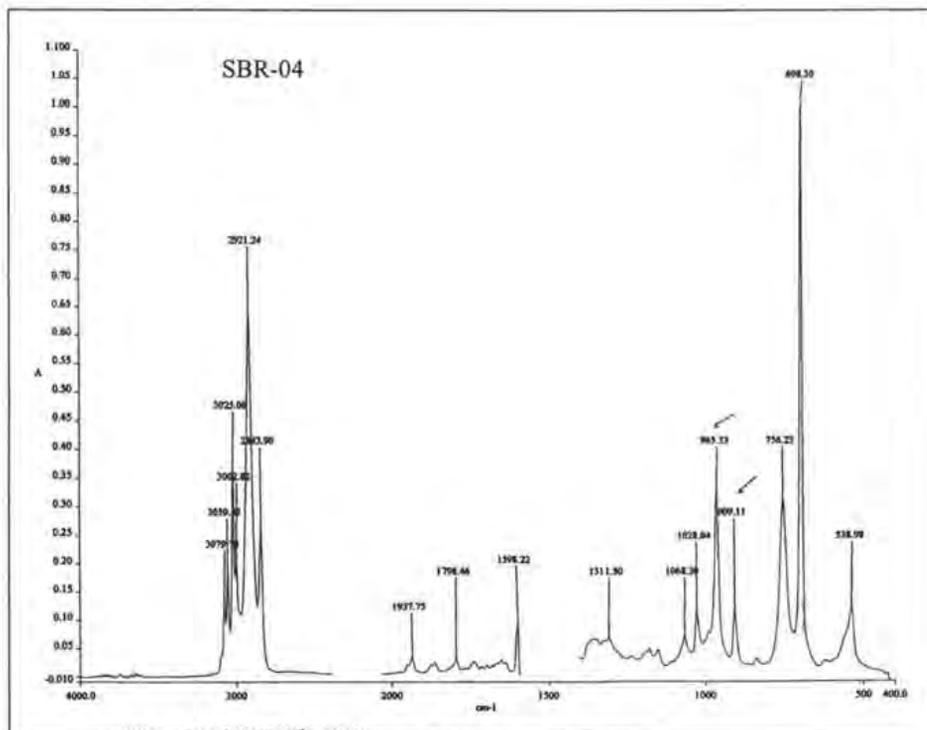


Figura A.D.3 Espectro de infrarrojo del hule SBR4.

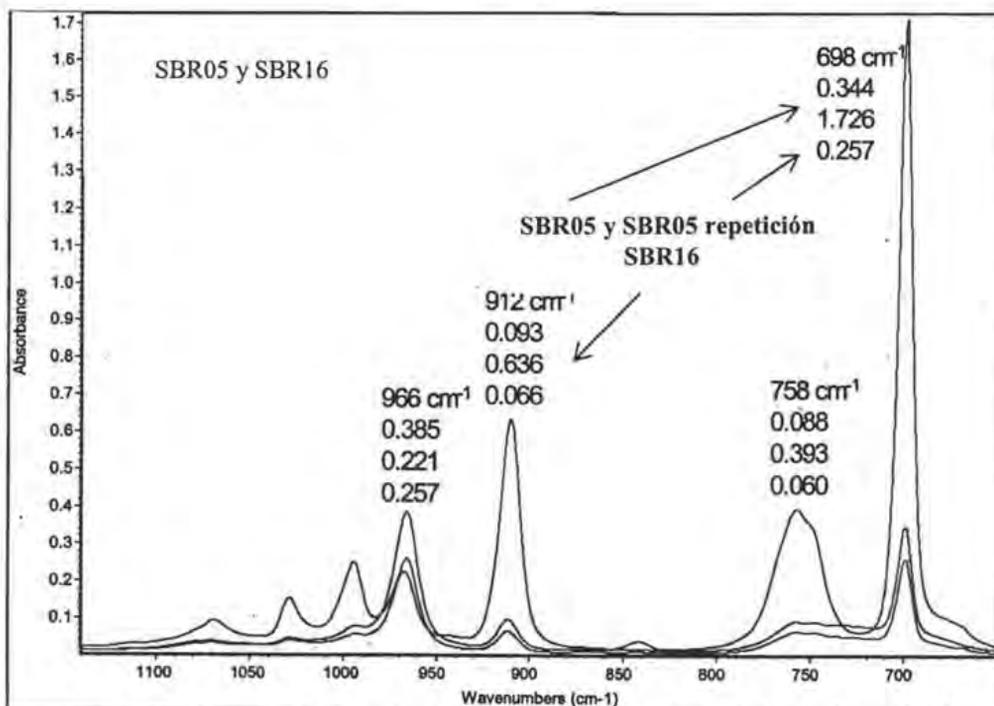


Figura A.D.4 Espectro de infrarrojo de los hules SBR5 y SBR16. Los valores de absorbancia de dos corridas para el SBR05 son el primero y el último; y para el SBR16 es el valor de en medio.

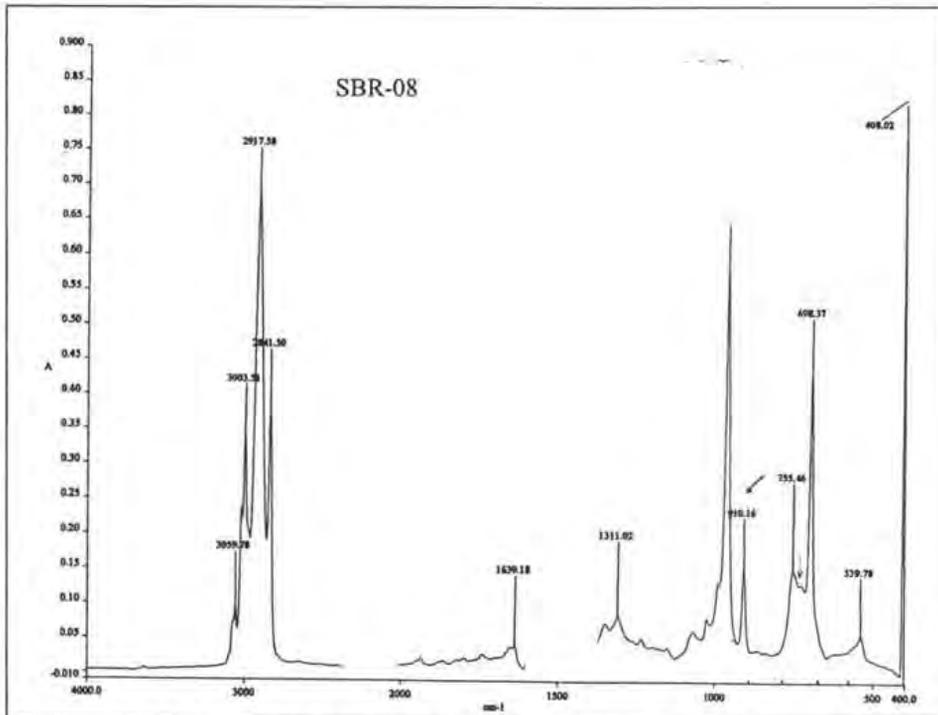


Figura A.D.5 Espectro de infrarrojo del hule SBR8.

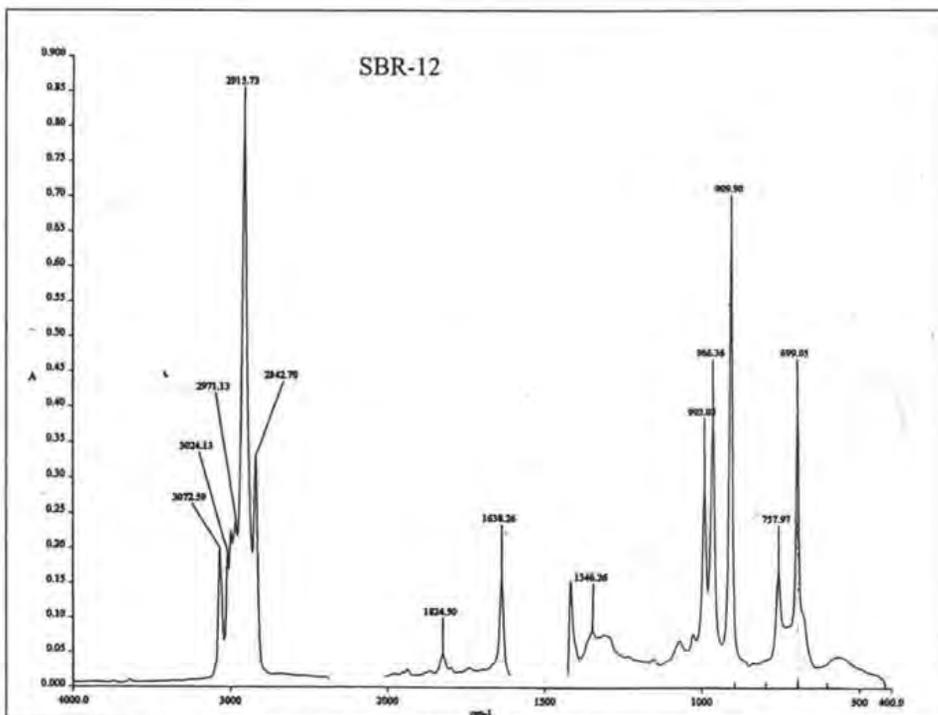


Figura A.D.6 Espectro de infrarrojo del hule SBR12.

Apéndice E

Resultados de caracterización a materiales del capítulo 3

1) Tablas de Propiedades Mecánicas en Tensión y Flexión y Resistencia al Impacto

Tabla A.E.1. Propiedades Mecánicas en Tensión

Material	Esfzo Max (MPa)	Elong Fmax (%)	Esfzo Rupt (MPa)	Elong Rupt (%)	Módulo E (MPa)
H HCA-01	26.60	9.58	25.61	34.83	1958.40
Sdev	0.34	16.38	0.91	6.01	77.57
H HCA-02	27.37	1.77	23.29	19.38	1809.25
Sdev	0.75	0.09	1.01	6.86	98.91
H HCB	28.48	1.83	26.15	21.09	1918.17
Sdev	0.91	0.09	0.99	7.09	141.33
H HTA	25.25	0.99	18.86	13.07	2403.45
Sdev	0.38	0.30	0.38	7.98	405.29
H HTB	26.70	9.41	25.88	33.76	1909.57
Sdev	0.46	15.93	0.91	4.12	102.26
H HTC	31.17	1.87	26.94	20.24	2237.44
Sdev	0.85	0.04	2.84	39.84	51.43
H MCTA	34.07	1.99	30.86	2.80	2072.17
Sdev	1.39	0.22	1.90	0.92	184.66
H MCTB	33.80	2.35	31.08	18.45	1753.82
Sdev	0.96	0.07	0.82	6.78	29.61
H MV	29.98	1.44	29.77	1.44	2144.39
Sdev	4.43	0.30	4.37	0.30	133.32
H LCTA	31.04	1.14	30.90	1.14	2803.81
Sdev	6.84	0.31	6.75	0.31	90.96
H LCTB	22.75	0.77	22.75	0.77	2870.46
Sdev	5.03	0.24	5.03	0.24	131.70

Tabla A.E.2. Propiedades Mecánicas en flexión

Material	Esfzo Cede (Mpa)	Elong Cede (%)	Esfzo Máx (Mpa)	Elong Fmáx (%)	Módulo F (Mpa)
H HCA-01	51.78	4.20	51.92	4.58	1717.96
Sdev	0.96	0.66	1.38	0.45	83.80
H HCA-02	50.55	4.81	50.58	5.12	1624.33
Sdev	1.27	0.30	1.32	0.40	58.46
H HCB	58.99	4.76	59.22	4.96	1843.60
Sdev	1.31	0.54	1.01	0.22	54.70
H HTA	48.76	4.06	48.80	4.37	1951.87
Sdev	0.89	0.55	0.90	0.39	157.41
H HTB	47.59	4.37	48.60	5.56	1404.44
Sdev	1.55	0.71	1070.34	0.40	53.64
H HTC	59.97	4.92	56.97	4.99	1646.74
Sdev	1.57	0.13	1.57	0.13	40.34
H MCTA	62.33	4.24	62.33	4.34	1935.40
Sdev	1.46	0.13	1.46	0.13	81.37

Tabla A.E.2. Propiedades Mecánicas en flexión (continuación)

Material	Esfzo Cede (Mpa)	Elong Cede (%)	Esfzo Máx (Mpa)	Elong Fmáx (%)	Módulo F (Mpa)
H MCTB	62.33	5.01	62.33	5.06	1762.87
Sdev	1.45	0.09	1.45	0.10	28.96
H MV	49.54	2.08	49.32	2.14	2384.17
Sdev	3.90	0.22	3.74	0.23	264.05
H LCTA	52.53	2.07	51.02	2.02	2552.37
Sdev	5.44	0.28	7.00	0.34	336.14
H LCTB	47.44	1.80	44.06	1.69	2642.96
Sdev	3.51	0.08	1.52	0.22	242.42

Tabla A.E.3.1 Propiedades de Resistencia al Impacto dardo

Material	Impact Energy (J)	Energy max Id (J)	Total energy (J)	Energy to fail (J)	Impact velocity (m/seg)	Velocity slow down. (%)	Maximum Load (kN)
H HCA-01	25.84	9.61	14.38	9.52	3.09	19.37	1.65
Sdev	0.05	2.59	1.07	2.64	0.00	6.12	0.56
H HCA-02	14.79	8.22	12.51	8.32	3.10	33.78	1.18
Sdev	0.13	3.34	2.46	4.02	0.01	18.37	0.23
H HCB	14.84	7.44	13.56	8.72	3.11	33.30	1.26
Sdev	0.05	2.31	1.90	2.71	0.00	19.77	0.16
H HTA	14.78	2.71	4.40	2.66	3.10	8.80	0.61
Sdev	0.05	0.95	1.86	0.92	0.00	3.26	0.07
H HTB	25.79	1.85	5.47	2.01	3.09	2.95	0.67
Sdev	0.07	0.80	1.00	0.85	0.00	1.52	0.22
H HTC	25.86	1.98	6.96	1.94	3.09	3.20	0.53
Sdev	0.05	0.76	0.79	0.66	0.00	1.35	0.05
H MCTA	14.79	3.69	4.65	3.58	3.10	12.19	0.69
Sdev	0.07	1.27	0.94	1.27	0.01	4.37	0.11
H MCTB	14.80	5.36	9.09	5.31	3.10	18.83	0.74
Sdev	0.06	1.56	1.88	1.53	0.01	6.14	0.09
H MV	14.86	0.76	0.88	0.79	3.11	1.57	0.35
Sdev	0.07	0.57	0.64	0.57	0.01	1.43	0.13
H LCTA	14.90	1.11	1.27	1.11	3.11	3.04	0.31
Sdev	0.06	0.15	0.14	0.15	0.01	0.44	0.02
H LCTB	14.97	0.82	0.89	0.83	3.12	2.07	0.24
Sdev	0.03	0.04	0.06	0.04	0.00	0.12	0.01

Tabla A.E.3.2 Propiedades de Resistencia al Impacto dardo

Material	Load at fail (kN)	Time to max ld (mseg)	Time to failure (mseg)	Total time (mseg)	Defl at max ld (mm)	Defl at fail (mm)	Total defl (mm)
H HCA-01	1.64	4.27	4.22	7.77	12.37	12.25	20.38
Sdev	0.56	0.69	0.64	0.82	1.85	1.72	2.06
H HCA-02	0.91	5.04	6.31	11.95	12.70	14.55	22.71
Sdev	0.37	2.80	4.69	4.25	4.75	7.96	4.18
H HCB	1.02	4.10	6.16	14.22	11.20	14.93	23.33
Sdev	0.33	1.33	4.08	4.51	3.02	7.62	4.81
H HTA	0.59	2.64	2.64	4.85	8.00	7.90	13.72
Sdev	0.08	0.83	0.83	2.37	2.51	2.41	6.18
H HTB	0.56	2.23	2.32	6.75	6.17	7.09	19.82
Sdev	0.16	0.30	0.30	0.39	0.82	0.88	1.26
H HTC	0.51	2.17	2.15	5.87	6.65	6.58	21.86
Sdev	0.04	0.54	0.46	3.09	1.61	1.38	0.72
H MCTA	0.42	3.77	7.64	10.96	10.96	18.84	21.58
Sdev	0.23	2.50	3.75	6.88	6.88	12.49	9.95
H MCTB	0.72	4.11	4.09	9.07	11.84	11.78	22.68
Sdev	0.10	0.79	0.78	1.49	2.03	1.99	2.67
H MV	0.23	3.34	2.83	3.18	7.97	10.37	11.42
Sdev	0.09	3.51	2.79	2.89	8.42	10.65	10.70
H LCTA	0.31	2.33	2.33	2.58	7.18	7.18	7.95
Sdev	0.02	0.15	0.16	0.12	0.48	0.49	0.39
H LCTB	0.23	2.19	2.21	2.35	6.79	0.75	6.86
Sdev	0.01	0.06	0.06	0.10	0.20	0.54	0.19

Tabla A.E.3.3 Propiedades de Resistencia al Impacto dardo

Material	NTT energy to max load (J/m)	NTT total energy (J/m)	NTT energy at fail (J/m)
H HCA-01	3507.91	5250.19	3472.99
Sdev	941.55	389.51	959.02
H HCA-02	2611.16	3978.07	2630.48
Sdev	1066.74	817.65	1246.40
H HCB	2374.63	4334.94	2788.52
Sdev	725.24	596.75	873.97
H HTA	885.44	1438.44	868.55
Sdev	310.00	615.38	297.58
H HTB	682.30	2016.50	741.63
Sdev	294.31	366.78	311.98
H HTC	728.20	2562.97	716.07
Sdev	281.32	292.74	243.03
H MCTA	1184.06	1489.68	1146.58
Sdev	413.77	312.85	406.74
H MCTB	1942.06	3297.26	1925.23
Sdev	563.36	671.86	551.77
H MV	242.09	281.63	252.50
Sdev	182.36	206.40	182.06
H LCTA	413.07	479.50	419.87
Sdev	65.30	54.50	56.75
H LCTB	308.10	334.30	314.00
Sdev	14.50	21.40	14.00

Tabla A.E.4 Propiedades de Resistencia al Impacto Izod

Material	Impacto Izod (kgf*cm)	Impacto Izod (J/m)	Impacto Izod (lbf-ft/in)	Sdev (kgf*cm)
H HCA-01	3.77	116.32	2.18	0.359
H HCA-02	1.84	56.83	1.06	0.168
H HCB	2.07	63.94	1.20	0.195
H HTA	1.08	33.36	0.63	0.139
H HTB	1.89	58.37	1.09	0.110
H HTC	2.58	79.69	1.49	0.106
H MCTA	1.21	37.37	0.70	0.084
H MCTB	1.49	46.27	0.87	0.142
H MV	0.24	07.41	0.14	0.036
H LCTA	0.84	25.95	0.49	0.041
H LCTB	0.88	27.18	0.51	0.019

2) Caracterización física de HIPS

Tabla A.E.5. Distribución de pesos moleculares de HIPS

HIPS	Mn	Mw	Mp	Mz	Mz+1	Pd
HCA-01	154313	315921	271947	559833	839126	2.05
HCA-02	104688	246468	218521	471848	734682	2.35
HCB	94856	203295	193272	385367	610854	2.14
H HTA	65939	150308	134472	299591	501113	2.28
H HTB	83159	171541	145330	314902	485558	2.06
H HTC	97464	201336	171683	369091	571600	2.07
H MCTA	84910	201569	163928	409361	684422	2.37
H MCTB	121165	288818	272110	517075	761106	2.38
H MV	68396	156047	135584	294079	475664	2.28
H LCTA	69031	172732	154174	337761	542877	2.50
H LCTB	71506	167714	152363	326182	519389	2.34

Tabla A.E.6. % gel, % injerto e índice de hinchamiento

Id	% gel	I.H.	% Injerto
H HCA-01	24.77	4.39	210
H HCA-02	29.50	3.79	269
H HCB	26.39	4.10	230
H HTA	13.57	6.49	70
H HTB	26.59	5.15	232
H HTC	24.72	5.51	209
H MCTA	33.60	4.13	320
H MCTB	35.43	3.40	343
H MV	30.63	5.09	283
H LCTA	38.44	1.15	381
H LCTB	42.16	3.45	427

Tabla A.E.7. Determinación de tamaño de partícula

Id	Media μm	Moda μm	Mediana μm	S.D.
H HCA-01	1.467	1.232	1.218	0.972
H HCA-02	0.983	0.939	0.853	0.598
H HCB	3.757	3.617	3.561	1.186
H HTA	1.706	1.842	1.534	1.182
H HTB	11.078	5.484	6.069	17.482
H HTC	12.877	10.898	11.879	5.046
H MCTA	0.862	0.828	0.844	0.221
H MCTB	0.547	0.526	0.543	0.175
H MV	6.945	6.288	5.812	4.714
H LCTA	11.850	10.832	7.995	13.999
H LCTB	8.645	9.430	8.072	6.107

Apéndice F

Caracterización de elastómeros por Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Microestructura del polibutadieno.

Para determinar la microestructura -entendida ésta como el contenido de isómeros cis, trans y vinilo- de un elastómero como el polibutadieno se emplean principalmente dos técnicas: la resonancia magnética nuclear (RMN) y la espectroscopía de infrarrojo (FTIR). Respecto de la primera muchos investigadores han estudiado los espectros de carbono 13 (RMN-C¹³) para el polibutadieno. Sin embargo, debido a las diferentes estructuras que presenta y a la sobreposición de las señales no había sido posible desarrollar un conjunto completo de asignaciones de resonancias para materiales de este tipo [1]. No obstante, con la información generada a la fecha es posible esbozar diferentes formas de cálculo. Para esto se parte de la información de los desplazamientos químicos ya reportada.

Algoritmos para estimar la microestructura porcentual.

Una forma de proceder es a partir de los espectros de resonancia magnética nuclear de C¹³ integrados, en estos se identifican las señales que aparecen más claras, que parten de la línea base y regresan a ella sin hombros ni superposición de picos. Entonces, se busca en la información ya reportada las interacciones asociadas con esas señales y se propone un sistema de ecuaciones que relacione las áreas de las señales con la fracción presente de cierto isómero en el material en cuestión.

Por ejemplo, en el espectro de C¹³ que se muestra en la Figura A.F.1, se observa una señal -pico- bien definida en 27.32 ppm; en la tabla de desplazamientos químicos (Tabla A.F.1) el valor más próximo se encuentra en 27.46 ppm y corresponde a la interacción cc + ct de isómeros cis con cis más cis con trans. Un indicio de que la señal del espectro corresponde a la de la tabla es que las señales más próximas alrededor de la mencionada en 27.32 ppm se encuentran en 24.88 y 32.60 ppm respectivamente y se observan separadas de la primera.

Para proponer el sistema de ecuaciones cuya solución involucra la composición de cada isómero en el polímero se puede proceder como sigue, se asigna una variable X = fracción mol de isómero cis, entonces si se supone que la cantidad de vinilos es muy baja, 1-X = fracción mol de isómero trans. Así observando las estructuras correspondientes, se tiene que el área del pico a 27.32 ppm es una medida de la cantidad de carbonos metileno CH₂ presentes en la interacción cis-cis más los presentes en la interacción cis-trans, por tanto el área de este pico es proporcional a 2X + 2X debido a que por cada unidad de tipo cis formada por cuatro carbonos hay dos carbonos metileno CH₂, es decir $A_1 \propto 2X + 2X$.

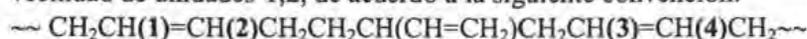
Tabla A.F.1. Asignación de señales de RMN ^{13}C para polibutadieno [1].

Carbono	Asignación	Desplazamiento químico (ppm)
CH_2	\underline{cvt}	24.92
CH_2	\underline{cvc}	25.02
CH_2	$\underline{cc} + \underline{ct}$	27.46
CH_2	\underline{tvt}	30.10
CH_2	\underline{tvc}	30.17
CH_2	$\underline{ft} + \underline{tc}$	32.66, 32.68, 32.70
CH_2	\underline{vc}	32.76
CH_2	\underline{tyt}	34.08
CH_2	$\underline{tyc} + \underline{cyt}$	34.18, 34.23
CH_2	\underline{cyc}	34.37
CH_2	\underline{vt}	38.14, 38.17
CH	\underline{tyt}	43.46
CH	$\underline{tyc} + \underline{cyt}$	43.54, 43.59
CH	\underline{cyc}	43.69
$\text{CH}_2=$	\underline{tyt}	114.08
$\text{CH}_2=$	$\underline{tyc} + \underline{cyt}$	114.16
$\text{CH}_2=$	\underline{cyc}	114.26
$\text{CH}(3)=$	\underline{vct}	127.88
$\text{CH}(3)=$	\underline{vcc}	128.06
$\text{CH}(3)=$	\underline{vft}	128.38
$\text{CH}(3)=$	\underline{vfc}	128.52
$\text{CH}(1)=$	\underline{cv}	129.28
$\text{CH}=\underline{c}$	\underline{ct}	129.44, 129.46, 129.48
$\text{CH}=\underline{c}$	\underline{cc}	129.63, 129.65
$\text{CH}(1)=$	\underline{tv}	129.87
$\text{CH}=\underline{t}$	\underline{ft}	130.01, 130.03, 130.05, 130.07
$\text{CH}=\underline{t}$	\underline{tc}	130.14, 130.16, 130.18
$\text{CH}(4)=$	\underline{vt}	130.49
$\text{CH}(2)=$	\underline{tv}	131.28
$\text{CH}=\underline{cyc}$		142.63
$\text{CH}=\underline{cyc} + \underline{tyc}$		142.69
$\text{CH}=\underline{tyt}$		142.75

Notas: 1) Las unidades cis-1,4-, trans-1,4- y vinilo-1,2- se representan por las letras c, t y v, respectivamente.

2) La unidad que en una secuencia de monómeros es responsable de la resonancia observada se resalta como \underline{c} , \underline{t} ó \underline{v} .

3) Los números se usan para distinguir los carbonos olefinicos de las unidades-1,4 en la vecindad de unidades-1,2, de acuerdo a la siguiente convención:



4) CH: metino, CH_2 : metileno, $\text{CH}_2=$: metileno saturado, $\text{CH}=\underline{\quad}$: metileno insaturado.

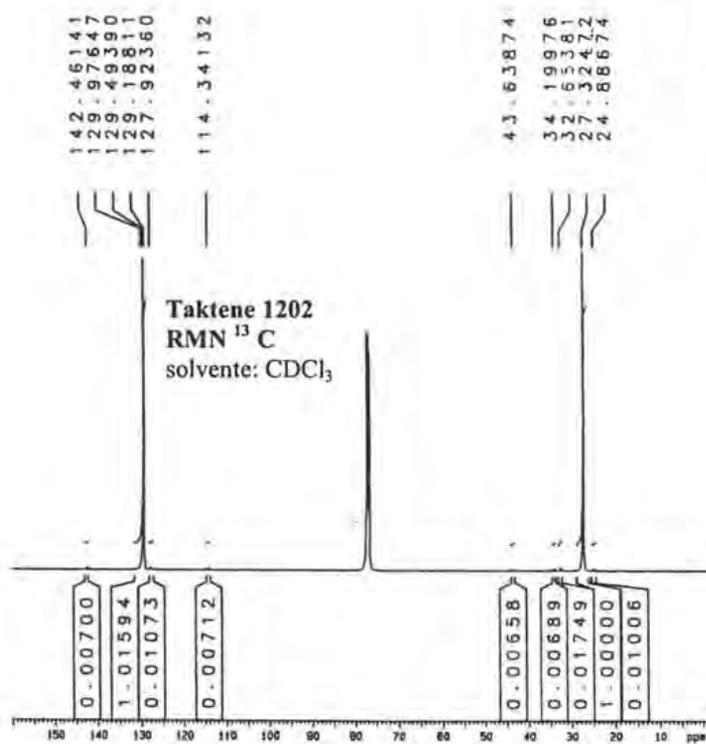


Figura A.F.1. Espectro de resonancia magnética nuclear de carbono 13 integrado para el hule polibutadieno Taktene 1202.

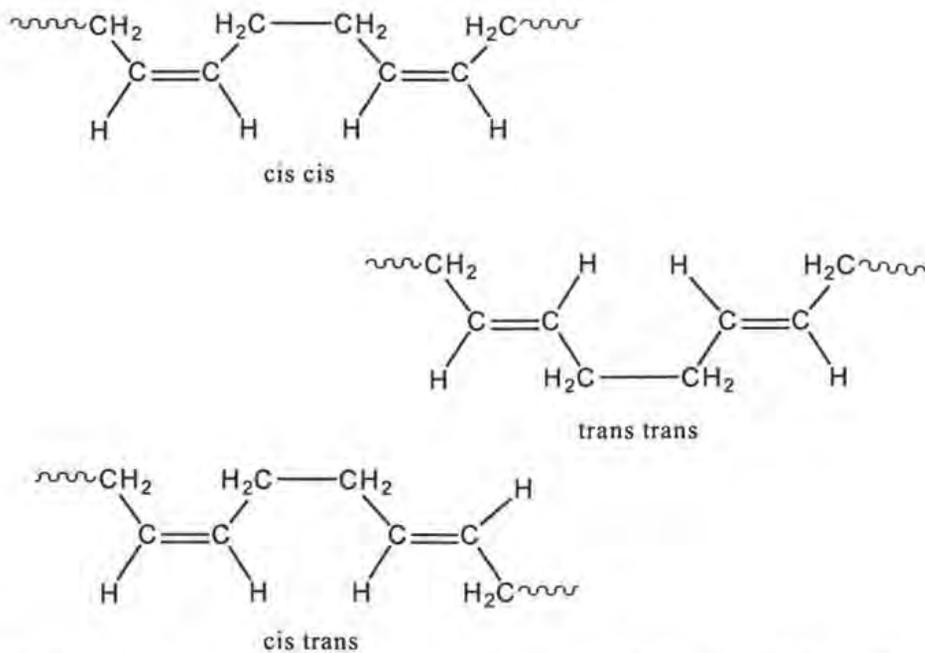


Figura A.F.2 Interacciones cis-cis, trans-trans y cis-trans en las unidades de polibutadieno

De manera análoga se pueden emplear las señales en 32.60 y 32.65 ppm del espectro (Figura A.F.1) que corresponden con 32.66 y 32.68 ppm para la interacción $t_t + t_c$ de la Tabla A.F.1.

El área de los picos mencionados debe ser proporcional al contenido de carbonos metileno CH_2 en la interacción $t_t + t_c$, es decir $A_2 \propto 2(1-X) + 2(1-X)$, introduciendo las constantes de proporcionalidad y escribiendo las ecuaciones como un sistema se tiene

$$\begin{cases} A_1 = 4k_1 X & \text{(A.F.1)} \\ A_2 = 4k_2 (1-X) & \text{(A.F.2)} \end{cases}$$

Tomando como premisa que $k_1 = k_2$ y dividiendo la ecuación (A.F.1) por la (A.F.2) se obtiene la ecuación (A.F.3),

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{X}{1-X} \quad \text{(A.F.3)}$$

resolviendo esta ecuación para X queda,

$$X = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \quad \text{(A.F.4)}$$

de la integración de las señales del espectro (Figura A.F.1) se tiene que

$$A_1 = 1.00000 \quad \text{y} \quad A_2 = 0.01749$$

calculando el valor de X a partir de la ecuación (A.F.4)

$$X = 0.98281 \quad 1-X = 0.01719$$

Ahora bien, este resultado se obtuvo partiendo de la premisa de que el contenido de vinilos es muy bajo. Sin embargo, es posible estimar la cantidad de vinilos presente y corregir la composición de cis y trans empleando para esto el espectro de resonancia magnética nuclear de protones H^1 (Figura A.F.3)

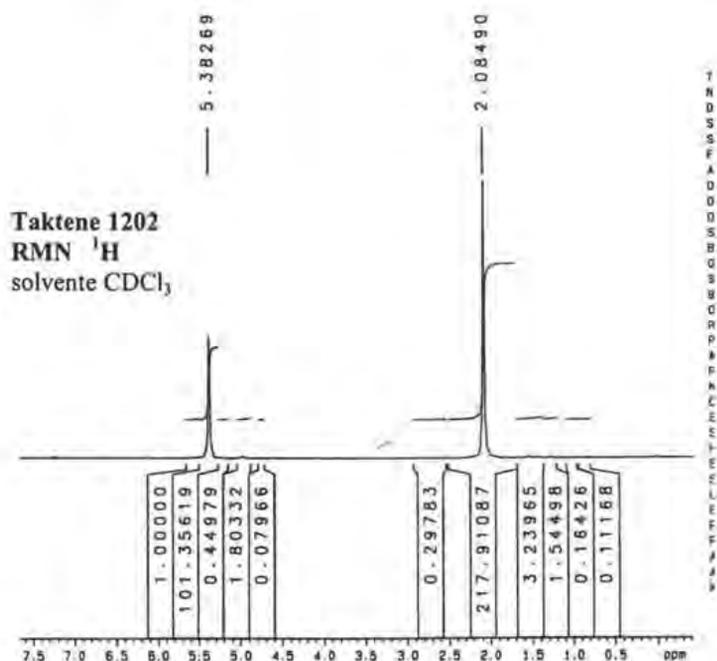


Figura A.F.3. Espectro de resonancia magnética nuclear de protones para el hule polibutadieno Taktene 1202.

En la Tabla A.F.2 se muestran los desplazamientos químicos correspondientes a los diferentes tipos de átomos de hidrógeno de unidades monoméricas que puede tener un homopolímero de polibutadieno. Esta información fue tomada del trabajo de M. Gutiérrez [2]. En la Figura A.F.4 se ilustran dichos tipos de átomos de hidrógeno.

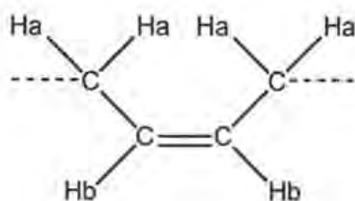
En este caso del uso de espectro de protones, los desplazamiento químicos correspondientes a lo protones de las unidades estructurales cis y trans se encuentran muy cercanos. Por otro lado, algunos de los desplazamientos correspondientes a los protones de las unidades vinilo se encuentran separadas (H_k , H_m y H_v), de tal forma que es posible conocer el contenido de estas unidades. Sin embargo existen opiniones divididas en cuanto a la posibilidad de poder determinar los contenidos de cis y trans independientemente uno del otro a partir del tratamiento cuantitativo de datos de RMN ^1H , inclusive a 400 MHz [2].

Otro método que ha mostrado ser útil para la determinación de la microestructura y composición de hules polibutadieno y estireno-butadieno es el Método de la Relación de Áreas de todo el Espectro (RATE) [2]. En el Capítulo 3 del presente trabajo de tesis, la microestructura de los polibutadienos a partir de los cuales se sintetizaron los HIPS se determinó empleando éste último método que sólo requiere del uso del espectro de carbono 13 y que se detalla a continuación.

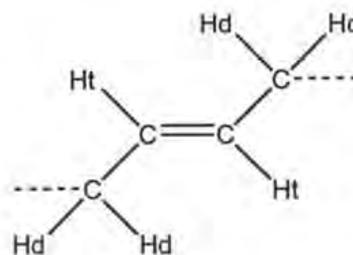
Tabla A.F.2. Desplazamientos químicos de los diferentes tipos de átomos de hidrógeno presentes en las unidades estructurales que puede tener el polibutadieno (ver Figura A.F.4).

Unidad estructural	Tipo de átomo de hidrógeno	Desplazamiento químico, ppm
Cis-1,4	H _a	2.06
	H _b	5.37
Trans-1,4	H _d	2.02
	H _t	5.41
Vinilo-1,2	H _f	5.54
	H _k +H _m	4.92 - 4.98
	H _g	2.10
	H _v	1.24 - 1.42

Unidades cis-1,4



Unidades trans-1,4



Unidades-1,2 (vinilos)

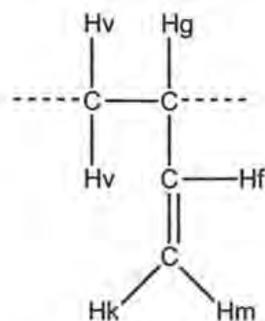


Figura A.F.4 Tipos de átomos de hidrógeno de unidades cis-1,4, trans-1,4 y unidades-1,2 (vinilos).

Método de la relación de áreas de todo el espectro (RATE).

Este método considera que tanto la intensidad como las áreas de las señales de resonancia son directamente proporcionales al número de átomos que dan origen a ellas, por lo que el empleo tanto de áreas como de intensidades es adecuado para llevar a cabo un análisis cuantitativo [3]. Las expresiones que se emplean están basadas en una relación de áreas de las señales de resonancia de todo el espectro.

El primer paso consiste en realizar la asignación de las señales de interés en el espectro de RMN de ^{13}C en función de los desplazamientos químicos reportados [2]. Para cada uno de los hules polibutadieno a determinar su microestructura, se incluyen en las Tablas A.F.3 – A.F.12 las señales de interés características de resonancia en la región alifática que va de 24.5 a 46 ppm (ver Figura A.F.1) del espectro de RMN ^{13}C . Los datos de las señales e intervalos (ppm) fueron tomados de la referencia [2].

Con esta información se calculan las fracciones mol que representan las áreas de cada una de dichas señales.

$$X_{S_i} = \frac{A_{S_i}}{\sum_{i=1}^N A_{S_i}} \quad (\text{A.F.5})$$

donde X_{S_i} es la fracción mol correspondiente a la señal i -ésima; A_{S_i} es el área correspondiente a la señal i -ésima presente en la región alifática del espectro y, $\sum A_{S_i}$ es la suma total de las áreas correspondientes a todas las señales presentes en la región alifática del espectro.

A partir de las fracciones mol se realiza la determinación de la microestructura. Las expresiones empleadas están basadas en una relación de áreas, es decir de la suma de todas aquellas fracciones mol correspondientes a las áreas de las señales las cuales sean debido a, o presenten contribuciones de, los diferentes tipos de unidades estructurales (cis, trans, vinilo) en el polibutadieno.

$$\text{Fracción mol total (cis o trans o vinilo)} = 0.5 \sum_{i=1}^N X_{S_i} \quad (\text{A.F.6})$$

Debe señalarse que debido a que algunas señales tienen contribuciones debidas tanto a unidades cis como a trans, es necesario restar la contribución de las unidades que no corresponde con la unidad que se está calculando.

Finalmente los porcentajes totales o “reales” de cada una de las unidades estructurales en el polibutadieno se calculan haciendo una relación simple entre las fracciones mol totales determinadas previamente, empleando la siguiente expresión:

$$\% \text{ Real de la unidad (cis, trans, vinilo)} = \frac{\text{Fracción mol total unidad (cis, trans, vinilo)}}{\sum \text{Fracciones mol totales de cada unidad}}$$

(A.F.7)

A continuación se presentan los resultados de la determinación de la microestructura para los diferentes hules polibutadieno empleados en los HIPS del Capítulo 3. El espectrómetro utilizado fue un Brüker con frecuencia de 500 MHz. Como disolvente y referencia interna se utilizó cloroformo deuterado, por lo que se observa una línea interna en 77 ppm en todos los espectros. En las Tablas de la A.F.3 a la A.F.12 se incluyen las señales características de resonancia de la región alifática del espectro, de carbonos metileno (CH₂) y metino (CH) presentes en las unidades cis, trans o vinílicas que forman bloques pequeños con unidades del mismo tipo o bloques con otras unidades [2]. En las mismas Tablas también se incluyen los desplazamientos químicos y las áreas correspondientes en los espectros experimentales (Figuras A.F.5 – A.F.14). A continuación de cada Tabla se detallan los cálculos realizados para determinar la microestructura que se resume para todos los hules en la Tabla A.F.13. La nomenclatura de las señales es la misma que emplea M. Gutiérrez en su trabajo [2], la cual no se modificó aquí para facilitar la referencia con dicho trabajo.

Material PB HCA

Tabla A.F.3. Desplazamientos químicos y áreas del espectro de ¹³C para PB HCA

Desplazamiento químico δ (ppm) ^a	Señal	Intervalo (ppm)	Área ^a	Fracción mol
24.88	S ₁	24.98 - 25.10	0.01006	0.009664
27.32	S ₂	27.42 - 27.57	1.00000	0.960596
32.60	S ₆	32.67 - 32.72	0.01749	0.016801
32.65				
34.19	S ₈	33.99 - 34.16	0.00689	0.006619
43.63	S ₂₂	43.47 - 43.70	0.00658	0.006321
		Suma:	1.04102	1.000000

Notas: ^a Observados en el espectro de RMN ¹³C de PB HCA (Figura A.F.5)

$$\begin{aligned} \text{Fracción mol total de cis} &= 0.5(2 \cdot 0.009664 + 0.960596) &= 0.489962 \\ \text{Fracción mol total de trans} &= 0.5(0.016801 - 0.009664) &= 0.003569 \\ \text{Fracción mol total de vinilo} &= 0.5(0.006619 + 0.006321) &= 0.006470 \end{aligned}$$

$$\% \text{ cis} = \frac{0.489962}{0.500001} * 100 = 97.9922$$

$$\text{PB HCA} \quad \% \text{ trans} = \frac{0.003569}{0.500001} * 100 = 0.7138$$

$$\% \text{ vinilo} = \frac{0.006470}{0.500001} * 100 = 1.2940$$

Material PB HCB

Tabla A.F.4. Desplazamientos químicos y áreas del espectro de ^{13}C para PB HCB

Desplazamiento químico δ (ppm) ^a	Señal	Intervalo (ppm)	Área ^a	Fracción mol
24.87	S ₁	24.98 - 25.10	1.17395	0.010600
27.31	S ₂	27.42 - 27.57	104.65330	0.944963
32.59	S ₆	32.67 - 32.72	3.05470	0.027582
32.65				
34.01	S ₈	33.99 - 34.16	0.96006	0.008669
34.19				
43.63	S ₂₂	43.47 - 43.70	0.90654	0.008186
		Suma:	110.74855	1.000000

Notas: ^a Observados en el espectro de RMN ^{13}C de PB HCA (Figura A.F.6)

$$\text{Fracción mol total de cis} = 0.5 (2 * 0.010600 + 0.944963) = 0.483082$$

$$\text{Fracción mol total de trans} = 0.5 (0.027582 - 0.010600) = 0.008491$$

$$\text{Fracción mol total de vinilos} = 0.5 (0.008669 + 0.008186) = 0.008428$$

$$\% \text{ cis} = \frac{0.483082}{0.500001} * 100 = 96.6162$$

$$\text{PB HCB} \quad \% \text{ trans} = \frac{0.008491}{0.500001} * 100 = 1.6982$$

$$\% \text{ vinilo} = \frac{0.008428}{0.500001} * 100 = 1.6856$$

Material PB HTA**Tabla A.F.5. Desplazamientos químicos y áreas del espectro de ^{13}C para PB HTA**

Desplazamiento químico δ (ppm) ^a	Señal	Intervalo (ppm)	Área ^a	Fracción mol
27.35	S ₂	27.42 - 27.57	8.51437	0.098195
30.28	S ₃	30.16	18.38044	0.211978
32.66	S ₆	32.72	52.33650	0.603587
34.14	S ₈	33.99 - 34.16	5.94274	0.068537
38.11	S ₁₂	38.18	0.78406	0.009042
43.41	S ₂₂	43.47 - 43.70	0.75096	0.008661
		Suma:	86.70907	1.000000

Notas: ^a Observados en el espectro de RMN ^{13}C de PB HCA (Figura A.F.7)

$$\text{Fracción mol total de cis} = 0.5 (0.098195) = 0.049098$$

$$\text{Fracción mol total de trans} = 0.5 (0.211978 + 0.603587 + 0.009042) = 0.412304$$

$$\text{Fracción mol total de vinilos} = 0.5 (0.068537 + 0.008661) = 0.038599$$

$$\% \text{ cis} = \frac{0.049098}{0.500001} * 100 = 9.8196$$

$$\text{PB HTA} \quad \% \text{ trans} = \frac{0.412304}{0.500001} * 100 = 82.4606$$

$$\% \text{ vinilo} = \frac{0.038599}{0.500001} * 100 = 7.7198$$

Material PB HTB**Tabla A.F.6. Desplazamientos químicos y áreas del espectro de ^{13}C para PB HTB**

Desplazamiento químico δ (ppm) ^a	Señal	Intervalo (ppm)	Área ^a	Fracción mol
27.41	S ₂	27.42 - 27.57	153.35233	0.146539
30.08	S ₃	30.16	12.94070	0.012366
32.67	S ₅	32.67		
32.69	S ₆	32.72	838.33593	0.801087
33.98	S ₈	33.99 - 34.16	14.248320	0.013615
38.11	S ₁₂	38.18	13.92373	0.013305
43.43	S ₂₂	43.47 - 43.70	13.69638	0.013088
		Suma:	1046.49739	1.000000

Notas: ^a Observados en el espectro de RMN ^{13}C de PB HCA (Figura A.F.8)

$$\begin{aligned} \text{Fracción mol total de cis} &= 0.5 (0.146539) = 0.073270 \\ \text{Fracción mol total de trans} &= 0.5 (0.012366 + 0.801087 + 0.013305) = 0.413379 \\ \text{Fracción mol total de vinilos} &= 0.5 (0.013615 + 0.013088) = 0.013352 \end{aligned}$$

$$\% \text{ cis} = \frac{0.073270}{0.500000} * 100 = 14.6540$$

$$\text{PB HTB} \quad \% \text{ trans} = \frac{0.413379}{0.500000} * 100 = 82.6758$$

$$\% \text{ vinilo} = \frac{0.013352}{0.500000} * 100 = 2.6704$$

Material PB HTC

Tabla A.F.7. Desplazamientos químicos y áreas del espectro de ^{13}C para PB HTC

Desplazamiento químico δ (ppm) ^a	Señal	Intervalo (ppm)	Área ^a	Fracción mol
27.42	S ₂	27.42 - 27.57	84.61277	0.151730
30.09	S ₃	30.16	7.59479	0.013619
32.66	S ₅	32.67		
32.70	S ₆	32.72	445.19582	0.798337
33.99	S ₈	33.99 - 34.16	5.80930	0.010417
38.12	S ₁₂	38.18	7.18532	0.012885
43.44	S ₂₂	43.47 - 43.70	7.25579	0.013011
		Suma:	557.653790	1.000000

Notas: ^a Observados en el espectro de RMN ^{13}C de PB HCA (Figura A.F.9)

$$\begin{aligned} \text{Fracción mol total de cis} &= 0.5 (0.151730) = 0.075865 \\ \text{Fracción mol total de trans} &= 0.5 (0.013619 + 0.798337 + 0.012885) = 0.412421 \\ \text{Fracción mol total de vinilos} &= 0.5 (0.010417 + 0.013011) = 0.011714 \end{aligned}$$

$$\% \text{ cis} = \frac{0.075865}{0.500000} * 100 = 15.1730$$

$$\text{PB HTC} \quad \% \text{ trans} = \frac{0.412421}{0.500000} * 100 = 82.4842$$

$$\% \text{ vinilo} = \frac{0.011714}{0.500000} * 100 = 2.3428$$

Material PB MCTATabla A.F.8. Desplazamientos químicos y áreas del espectro de ^{13}C para PB MCTA

Desplazamiento químico δ (ppm) ^a	Señal	Intervalo (ppm)	Área ^a	Fracción mol
24.80	S ₁	24.98 - 25.10	0.40183	0.018039
27.31	S ₂	27.42 - 27.57	8.30816	0.372975
29.34	S ₃	30.16	0.74320	0.033364
29.61				
30.03				
30.09				
30.24				
32.60	S ₆	32.67 - 32.72	10.03092	0.450314
33.89	S ₈	33.99 - 34.16	1.17694	0.052836
34.01				
34.17				
35.56	S ₁₀	35.63 - 36.00	0.03521	0.001581
35.72				
38.08	S ₁₂	38.18	0.51341	0.023048
38.96	S ₁₄	38.96 - 39.13	0.01508	0.000677
39.25	S ₁₅	39.43 - 41.72	0.03770	0.001692
39.52				
40.06	S ₁₅ , S ₁₆	39.43 - 41.72	0.09838	0.004417
40.60				
41.02				
41.09				
41.54				
43.40	S ₂₂	43.47 - 43.70	0.91458	0.041058
43.49				
43.60				
Suma:			22.27541	1.000000

Notas: ^a Observados en el espectro de RMN ^{13}C de PB HCA (Figura A.F.10)

$$\text{Fracción mol total de cis} = 0.5 (2 * 0.018039 + 0.372975) = 0.204527$$

$$\text{Fracción mol total de trans} = 0.5 (0.033364 + 0.450314 + 0.023048 + 0.000677 - 0.018039) = 0.244682$$

$$\text{Fracción mol total de vinilos} = 0.5 (0.052836 + 0.001581 + 0.001692 + 0.004417 + 0.041058) = 0.050792$$

$$\% \text{ cis} = \frac{0.204527}{0.500001} * 100 = 40.9053$$

$$\text{PB MCTA} \quad \% \text{ trans} = \frac{0.244682}{0.500001} * 100 = 48.9363$$

$$\% \text{ vinilo} = \frac{0.050792}{0.500001} * 100 = 10.1584$$

Material PB MCTB

Tabla A.F.9. Desplazamientos químicos y áreas del espectro de ^{13}C para PB MCTB

Desplazamiento químico observado δ (ppm) ^a	Señal	Intervalo (ppm)	Área	Fracción mol
24.77	S ₁	24.98 - 25.10	0.47340	0.019110
24.87				
27.29	S ₂	27.42 - 27.57	9.89510	0.399448
27.42				
30.01	S ₃	30.16	0.58152	0.023475
30.08				
32.56	S ₆	32.67 - 32.72	11.29103	0.455799
32.58				
32.60	S ₈	33.99 - 34.16	0.98179	0.039633
33.85				
34.01	S ₁₂	38.18	0.56246	0.022706
34.16				
38.06	S ₂₂	43.47 - 43.70	0.98666	0.039830
38.10				
43.40				
43.50				
43.60				
Suma:			24.77196	1.000000

Notas: ^a Observado en el espectro de RMN ^{13}C de PB HCA (Figura A.F.11)

$$\text{Fracción mol total de cis} = 0.5 (2 * 0.019110 + 0.399448) = 0.218834$$

$$\text{Fracción mol total de trans} = 0.5 (0.023475 + 0.455799 + 0.022706 - 0.019110) = 0.241435$$

$$\text{Fracción mol total de vinilos} = 0.5 (0.039633 + 0.039830) = 0.039732$$

$$\% \text{ cis} = \frac{0.218834}{0.500001} * 100 = 43.7667$$

$$\text{PB MCTB} \quad \% \text{ trans} = \frac{0.241435}{0.500001} * 100 = 48.2869$$

$$\% \text{ vinilo} = \frac{0.039732}{0.500001} * 100 = 7.9464$$

Material PB MV

Tabla A.F.10. Desplazamientos químicos y áreas del espectro de ^{13}C para PB MV

Desplazamiento químico observado δ (ppm) ^a	Señal	Intervalo (ppm)	Área	Fracción mol
24.89	S ₁	24.98 - 25.10	0.17496	0.046381
27.32	S ₂	27.42 - 27.57	0.50200	0.133078
30.05	S ₃	30.16	0.33763	0.089505
30.26				
31.27	S ₄	31.60 - 32.13	0.03292	0.008727
31.89				
32.62	S ₆	32.67 - 32.72	0.65024	0.172376
33.27	S ₇	33.35 - 33.53		
33.43				
33.89	S ₈	33.99 - 34.16	0.35269	0.093497
34.03				
34.14				
35.58	S ₁₀	35.63 - 36.00	0.10519	0.027886
37.13	S ₁₁	37.24 - 37.48	0.05364	0.014220
37.39				
38.10	S ₁₃	38.57 - 39.13		
38.58				
38.86				
38.89				
40.09	S ₁₅	39.43 - 41.72	1.34560	0.356714
40.45				
40.66	S ₁₆	40.55 - 41.00		
41.21	S ₁₇	41.00 - 41.66		
41.56				
43.39	S ₂₂	43.47 - 43.70	0.21734	0.057616
43.51				
	Suma:		3.55487	1.000000

Notas: ^a Observado en el espectro de RMN ^{13}C de PB HCA (Figura A.F.12)

$$\begin{aligned} \text{Fracción mol total de cis} &= 0.5 (2 * 0.046381 + 0.133078) = 0.112920 \\ \text{Fracción mol total de trans} &= 0.5 (0.089505 + 0.008727 + 0.172376 + 0.014219 - \\ &0.046381) = 0.119223 \\ \text{Fracción mol total de vinilos} &= 0.5 (0.093497 + 0.027886 + 0.356714 + 0.057616) = \\ &0.267857 \end{aligned}$$

$$\% \text{ cis} = \frac{0.112920}{0.500000} * 100 = 22.5840\%$$

$$\text{PB MV} \quad \% \text{ trans} = \frac{0.119223}{0.500000} * 100 = 23.8446\%$$

$$\% \text{ vinilo} = \frac{0.267856}{0.500000} * 100 = 53.5714\%$$

Material PB LCTA

Tabla A.F.11 . Desplazamientos químicos y áreas del espectro de ^{13}C para PB LCTA

Desplazamiento químico observado δ (ppm) ^a	Señal	Intervalo (ppm)	Área	Fracción mol
24.80	S ₁	24.98 - 25.10	0.06410	0.027634
26.86	S _A	26.90	0.00410	0.001768
27.31	S ₂	27.42 - 27.57	0.02197	0.009471
27.49				
30.10	S ₃	30.16	0.14243	0.061402
31.52	S ₄	31.60 - 32.13	0.02958	0.012752
31.69				
31.91				
32.70	S ₆	32.72	0.03900	0.016813
33.29	S ₇	33.35 - 33.53	0.04426	0.019081
33.45				
33.60	S ₈	33.99 - 34.16	0.08424	0.036316
33.91				
35.51	S ₁₀	35.63 - 36.00	0.05965	0.025715
35.76				
36.98	S ₁₁	37.24 - 37.48	0.03417	0.014731
37.16				
37.41				
38.50	S ₁₃	38.57 - 39.13		
38.62	S ₁₅	39.43 - 41.00		
39.43	S ₁₆	41.00 - 41.66	1.77292	0.764308
40.88	S ₁₇	41.00 - 41.66		
41.64				
43.37	S ₂₂	41.64	0.02322	0.010010
		Suma:	2.31964	1.000000

Notas: ^a Observado en el espectro de RMN ^{13}C de PB HCA (Figura A.F.13)

$$\begin{aligned} \text{Fracción mol total de cis} &= 0.5(2 * 0.027634 + 0.001768 + 0.009471) = 0.033254 \\ \text{Fracción mol total de trans} &= 0.5(0.061402 + 0.012752 + 0.016813 + 0.019081 + \\ &\quad 0.014730734 - 0.027634) = 0.048572 \\ \text{Fracción mol total de vinilo} &= 0.5(0.036316 + 0.025715 + 0.764308 + 0.01001) \\ &= 0.418175 \end{aligned}$$

$$\% \text{ cis} = \frac{0.033254}{0.500001} * 100 = 6.6508$$

$$\text{PB LCTA} \quad \% \text{ trans} = \frac{0.048572}{0.500001} * 100 = 9.7144$$

$$\% \text{ vinilo} = \frac{0.418175}{0.500001} * 100 = 83.6348$$

Material PB LCTB

Tabla A.F.12. Desplazamientos químicos y áreas del espectro de ^{13}C para PB LCTB

Desplazamiento químico observado δ (ppm) ^a	Señal	Intervalo (ppm)	Área	Fracción mol
24.89	S ₁	24.98 - 25.10	0.06078	0.026812
27.31	S ₂	27.42 - 27.57	0.02117	0.009339
27.49				
30.08	S ₃	30.16	0.08921	0.039353
31.90	S ₄	31.60 - 32.13	0.02689	0.011862
32.68	S ₆	32.67 - 32.72	0.03740	0.016498
33.28	S ₇	33.35 - 33.53	0.03713	0.016379
33.98	S ₈	33.99 - 34.16	0.08438	0.037222
34.16				
35.51	S ₁₀	35.63 - 36.00	0.05990	0.026424
35.75				
37.15	S ₁₁	37.24 - 37.48	0.03560	0.015704
37.41				
38.49	S ₁₃	38.57 - 39.13		
38.61				
38.88				
39.04	S ₁₄	38.96 - 39.13	1.78955	0.789423
39.95	S ₁₅	39.43 - 41.00		
40.10				
40.87	S ₁₆	41.00 - 41.66		
41.26	S ₁₇	41.00 - 41.66		
41.64				
43.37	S ₂₂	41.64	0.02490	0.010984
		Suma:	2.266910	1.000000

Notas: ^a Observado en el espectro de RMN ^{13}C de PB HCA (Figura A.F.14)

$$\begin{aligned} \text{Fracción mol total de cis} &= 0.5 (2 * 0.026812 + 0.009339) = 0.031482 \\ \text{Fracción mol total de trans} &= 0.5 (0.039353 + 0.011861961 + 0.016498 + 0.016379 + \\ &\quad 0.015704 - 0.026812) = 0.036492 \\ \text{Fracción mol total de vinilos} &= 0.5 (0.037222 + 0.026424 + 0.789423 + 0.010984) \\ &= 0.432027 \end{aligned}$$

$$\% \text{ cis} = \frac{0.031482}{0.500001} * 100 = 6.2964$$

$$\text{PB LCTB} \quad \% \text{ trans} = \frac{0.036492}{0.500001} * 100 = 7.2984$$

$$\% \text{ vinilo} = \frac{0.432027}{0.500001} * 100 = 86.4052$$

Tabla A.F.13 Microestructura de polibutadienos determinada por el método RATE

Material PB	Microestructura (porcentaje mol total)		
	Cis	Trans	Vinilo
HCA	97.99	0.71	1.29
HCB	96.62	1.70	1.68
HTA	9.82	82.46	7.72
HTB	14.65	82.67	2.67
HTC	15.17	82.48	2.34
MCTA	40.90	48.94	10.16
MCTB	43.77	48.29	7.95
MV	22.58	23.84	53.57
LCTA	6.65	9.71	83.64
LCTB	6.30	7.30	86.40

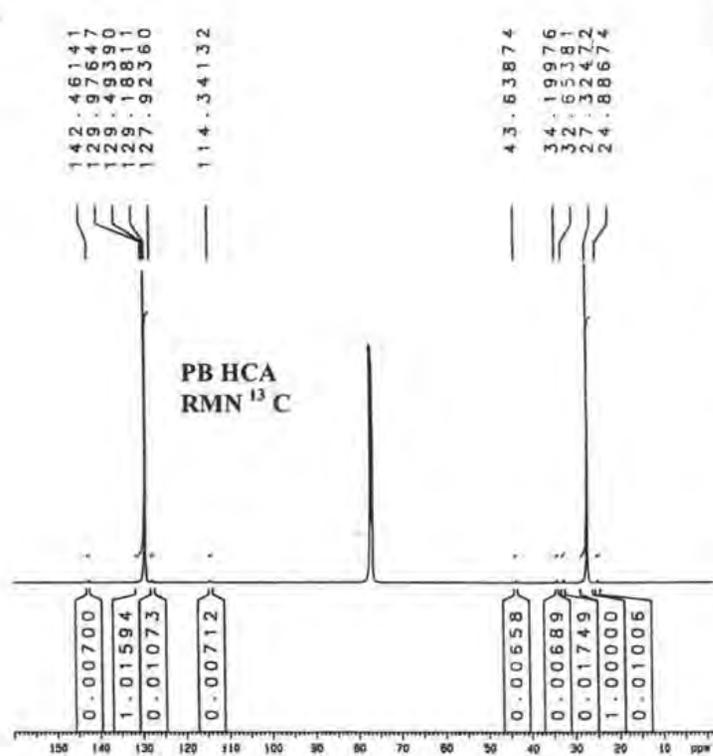


Figura A.F.5. Espectro de RMN de ¹³C del material PB HCA, 500 MHz.

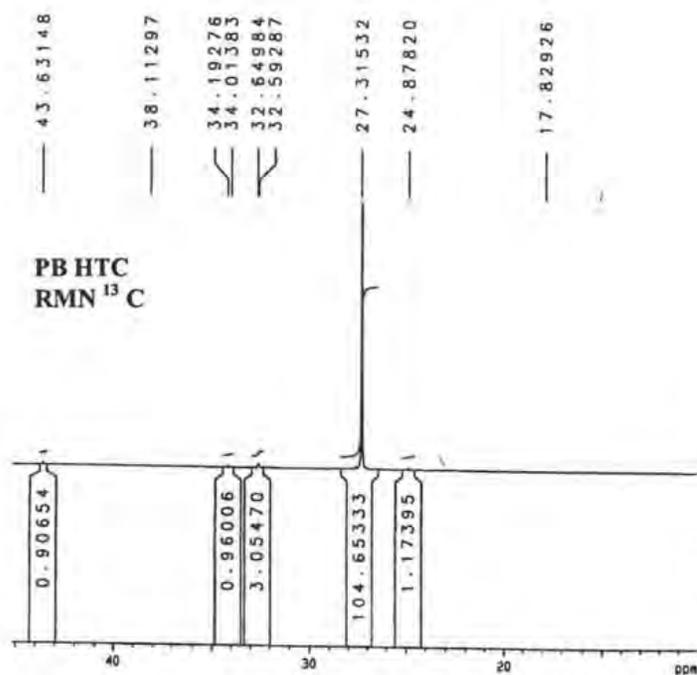


Figura A.F.6. Espectro de RMN de ¹³C del material PB HCB, 500 MHz.

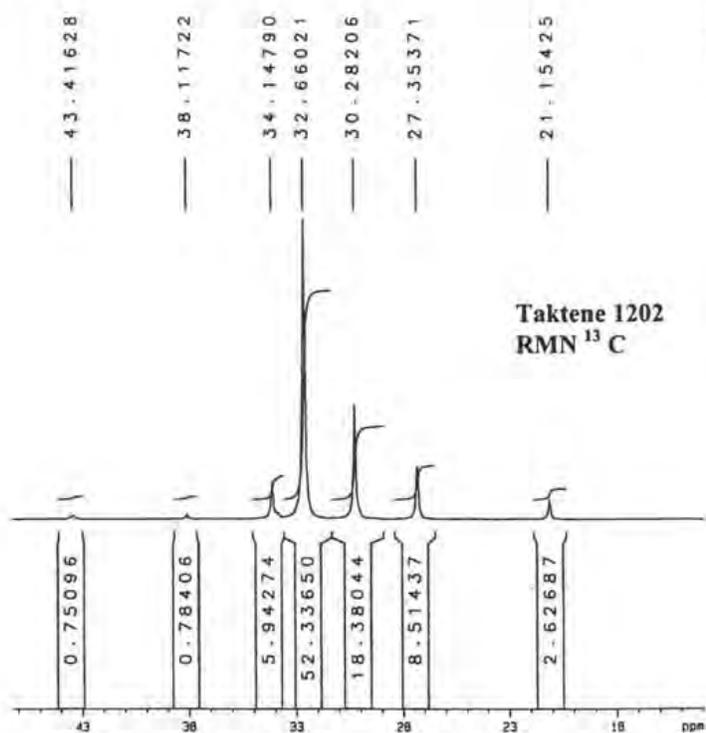


Figura A.F.7. Espectro de RMN de ¹³C del material PB HTA, 500 MHz.

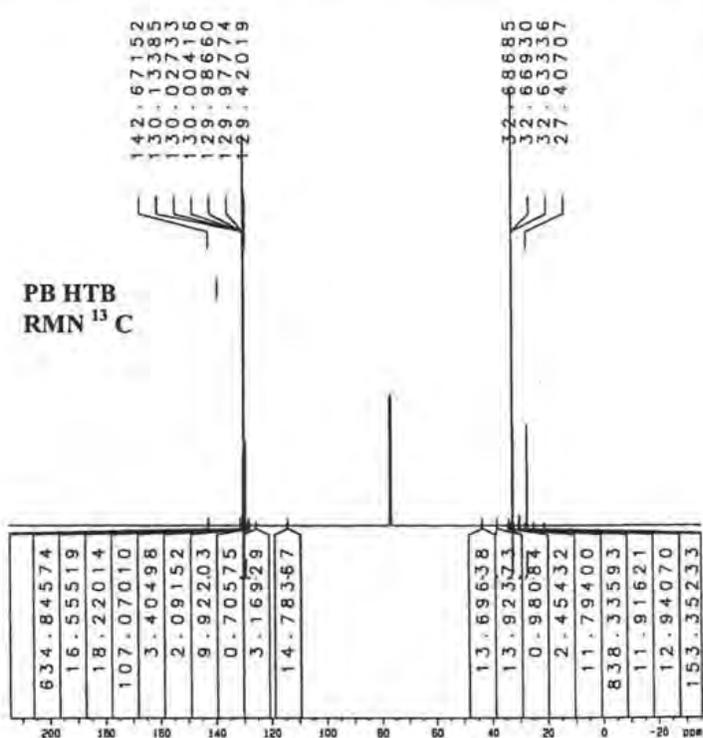


Figura A.F.8. Espectro de RMN de ¹³C del material PB HTB, 500 MHz.

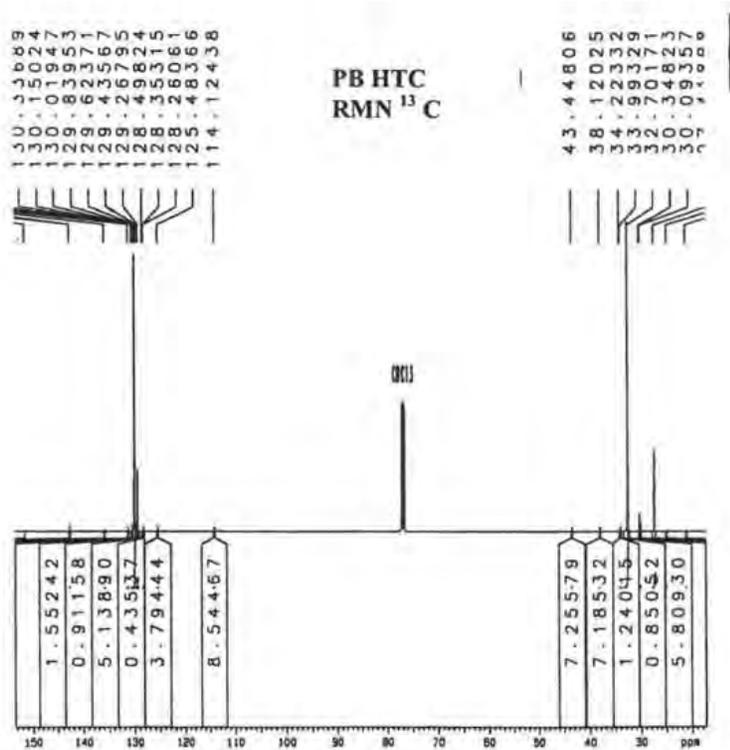


Figura A.F.9. Espectro de RMN de ¹³C del material PB HTC, 500 MHz.

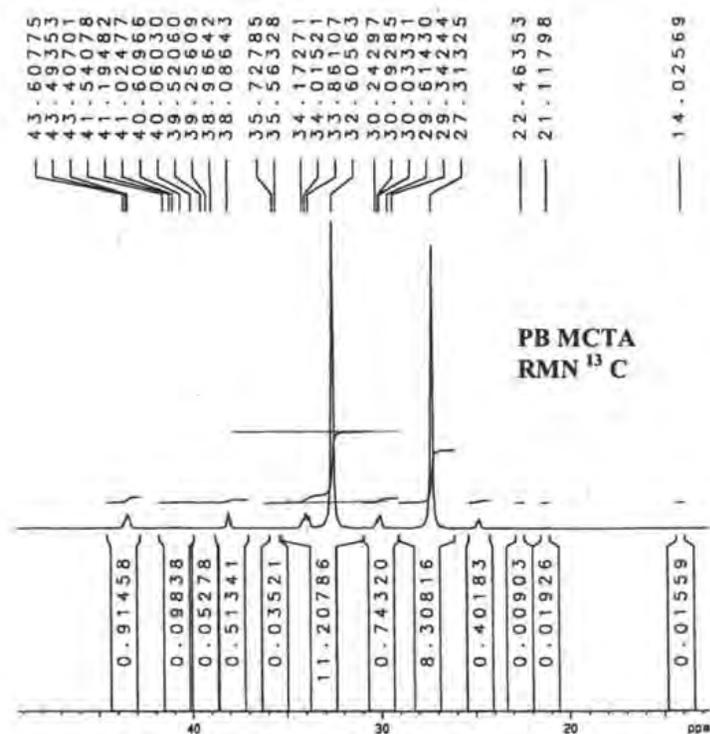


Figura A.F.10. Espectro de RMN de ¹³C del material PB MCTA, 500 MHz.

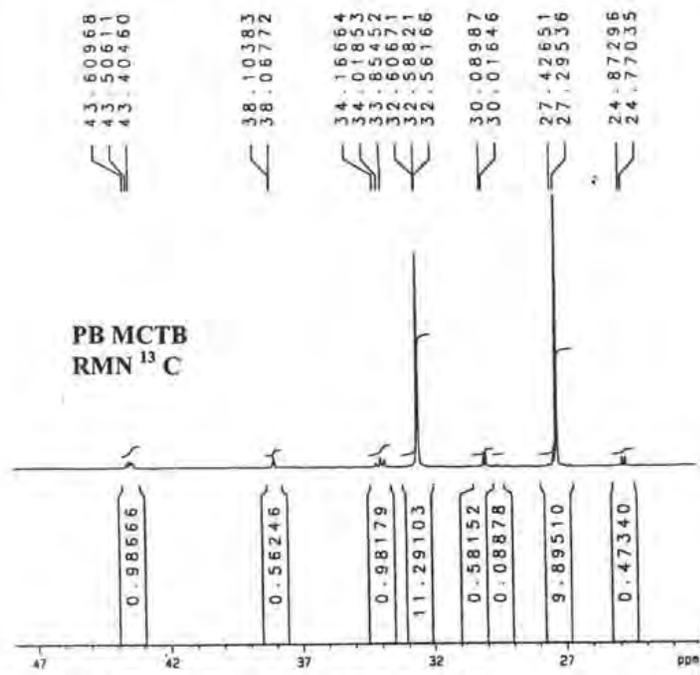


Figura A.F.11. Espectro de RMN de ¹³C del material PB MCTB, 500 MHz.

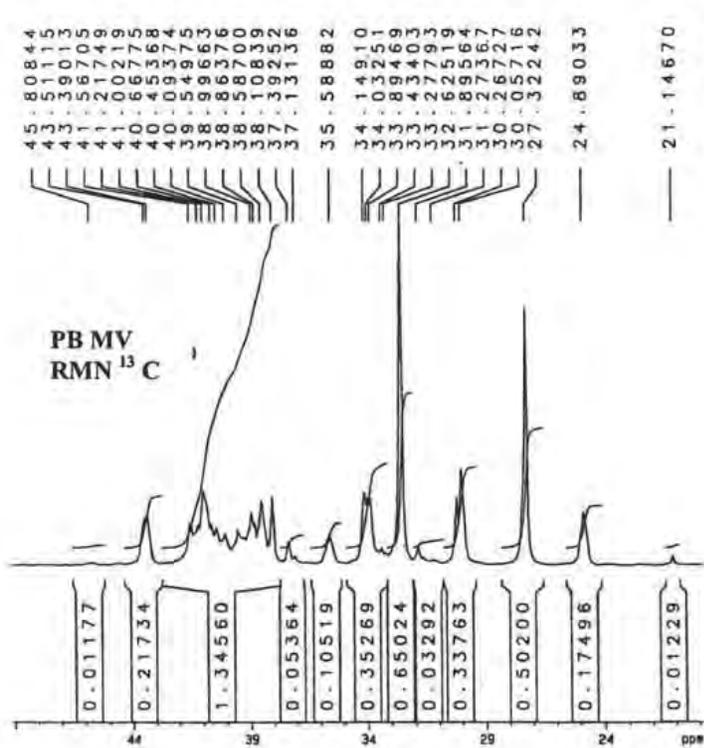


Figura A.F.12. Espectro de RMN de ¹³C del material PB MV, 500 MHz.

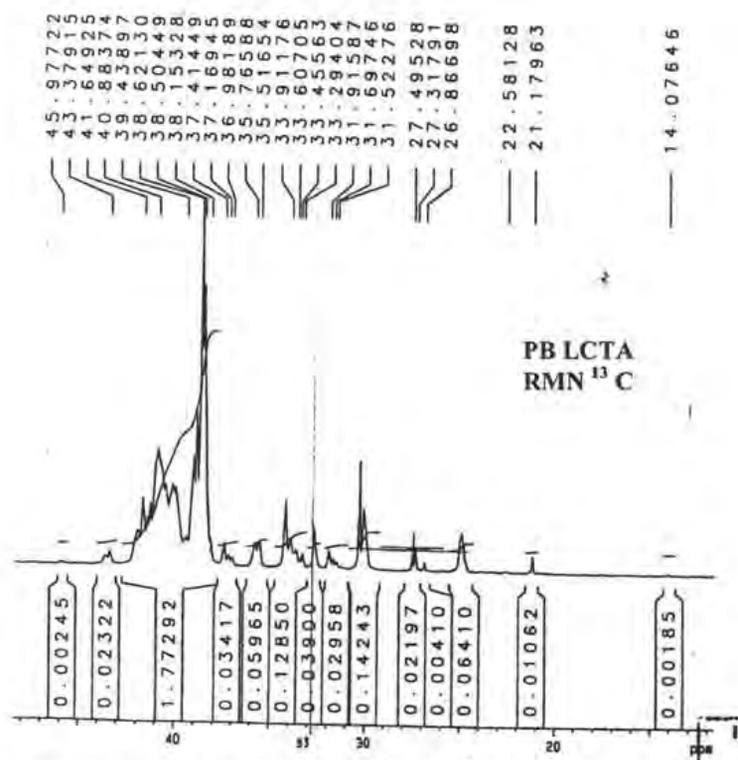


Figura A.F.13. Espectro de RMN de ¹³C del material PB LCTA, 500 MHz.

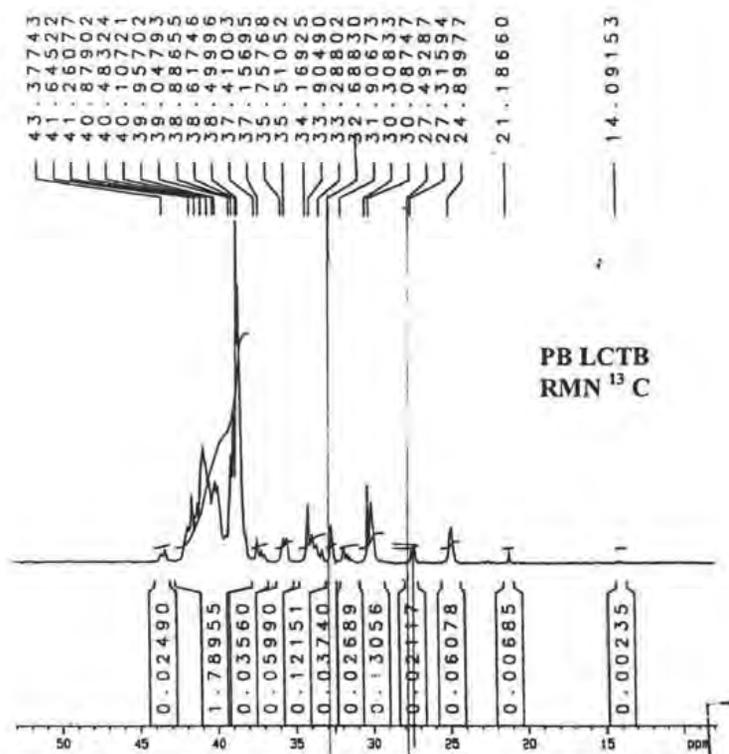


Figura A.F.14. Espectro de RMN de ¹³C del material PB LCTB, 500 MHz.

Bibliografía

1. Hsin-Ta Wang et al., *¹³C-NMR Spectra of Isomerized Polybutadienes*, *Macromolecules* 26, pags 715 – 720, (1993)
2. Manuel Gutiérrez Nava, *Caracterización de RMN de ¹³C y ¹H de polibutadienos y copolímeros de butadieno y estireno al azar y en bloque con microestructura y composición controladas, sintetizados vía polimerización aniónica.* Tesis de maestría. Facultad de Química, UNAM, 1999.
3. Jack L. Koenig, *Spectroscopy of polymers.* ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington, DC., 1992.