

INFLUENCIA DE LOS PARAMETROS DE SINTESIS SOBRE LAS PROPIEDADES REOLOGICAS EN POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO

R. E. Díaz de León, F. Soriano C., G. E. Morales*, P. A. Acuña

*Centro de Investigación en Química Aplicada, Boulevard Hermosillo Reyna No. 140, Saltillo Coahuila
México. e-mail: gmorales@ciqa.mx*

Abstract- En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de poliestirenos de impacto (PSI) obtenidos a partir de copolímeros en bloques de estireno/butadieno. Mediante la variación en las condiciones de reacción, se modificó la estructura molecular y morfológica de los PSI. Del análisis de resultados se encontró que las propiedades en el estado fundido se encuentran influenciadas tanto por la distribución de pesos moleculares de la matriz de poliestireno como por la microestructura de la fase dispersa. Por su parte, las propiedades en el estado sólido dependen fundamentalmente de la fracción en volumen de la fase elastomérica.

Introducción

El poliestireno de impacto (PSI) es un material heterogéneo producido mediante la polimerización de estireno en presencia de un elastómero (usualmente, polibutadieno o copolímeros de estireno/butadieno). Las propiedades de dicho material dependen de la estructura molecular y de la morfología final del PSI, las cuales quedan determinadas durante el proceso de síntesis [1, 2]. En particular, formulación inicial de síntesis (*i.e.*: contenido y tipo de hule, concentración de iniciador y de agente de transferencia de cadena, solventes, y ayuda de proceso), y las condiciones operativas (*i.e.*: temperatura, velocidad de agitación, sistema de reacción, entre otros) pueden manipularse para modificar las propiedades finales [3]. En este sistema heterogéneo de polimerización, el mejoramiento de las propiedades finales se debe a la formación “in-situ” de un copolímero injertado (CI) que compatibiliza las fases y/o promueve la formación de oclusiones. En este sentido, Fischer y Hellmann [4] propusieron una interpretación molecular acerca del comportamiento del CI, dichos autores encontraron que las moléculas con 2 o más injertos poseen suficiente PS en su estructura y se ubican en la interfase partícula/matriz promoviendo una mayor actividad interfacial, mientras que aquellas con 1 solo injerto, forman oclusiones. Ahora bien, es conocido que los iniciadores promueven las reacciones de injerto, y como consecuencia de ello, se tiende a obtener partículas elastoméricas de menor tamaño y menos ocluidas. Por su parte, los agentes de transferencia de cadena reducen la longitud de las cadenas injertadas (fracción en peso de PS en la estructura) y de la matriz polimérica conduciendo a la formación de oclusiones e incremento en el tamaño de las partículas. Finalmente, la naturaleza del hule también afecta la estructura morfológica del PSI.

El objetivo de este trabajo, es establecer el efecto de las condiciones de reacción sobre las propiedades moleculares y morfológicas de los PSI, de forma de establecer una relación con las propiedades finales (en el estado sólido y fundido). En particular, se tomaron en cuenta variaciones en el contenido y tipo de hule así como en el contenido de iniciador.

Sección Experimental

En la Tabla 1 muestran las formulaciones empleadas en la síntesis de los diferentes PSI. Donde, se utilizaron 4 diferentes copolímeros en bloques de estireno/butadieno (SBR), cuya fracción en peso de estireno varió entre 60 y 90 % P/P. Se consideraron concentraciones

iniciales de hule entre 8-12% P/P. Por su parte, las concentraciones de iniciador (peróxido de benzoílo) se variaron entre el 0.05 y 0.15% P/P. En cuanto a la reacción de síntesis, ésta se llevó a cabo en etapas sucesivas masa-suspensión. La etapa en masa se condujo a 80 °C y 40 rpm durante aproximadamente 5 h (inversión de fases), mientras que la etapa en suspensión acuosa se llevó a cabo a 125-150 °C y 750 rpm durante 5 h.

Los PSI fueron molecular y morfológicamente caracterizados para determinar: a) grado de injerto (extracción con solvente y gravimetría); distribución de pesos moleculares de la matriz de PS (SEC); y c) morfología (TEM).

Los PSI fueron estabilizados utilizando 0.6 ppr de BHT, 0.4 ppr de IRGANOX, y 0.1 ppr de TINUVIN P mediante extrusión. Finalmente los PSI fueron evaluados por reometría capilar (para obtener el índice de la ley de la potencia) y mediante plastometría se determinó el índice de fluidez. Los materiales fueron moldeados a 200 °C de donde se obtuvieron probetas para determinar la resistencia al impacto IZOD (ASTM 256) y llevar a cabo el análisis dinámico-mecánico bajo un barrido de temperatura de -120-110 °C.

Tabla 1. Formulaciones de síntesis empleadas en la obtención de los PSI a partir de diferentes copolímeros de SBR.

Tipo de SBR (% PS/% PB)	Clave del material	Receta	
		Hule (% P/P)	Iniciador (% P/P)
40/60	PSI-1	8	0.05
	PSI-2	8	0.10
	PSI-3	12	0.05
30/70	PSI-4	8	0.05
	PSI-5	8	0.10
	PSI-6	8	0.15
	PSI-7	12	0.10
20/80	PSI-8	8	0.05
	PSI-9	8	0.10
	PSI-10	8	0.15
	PSI-11	12	0.10
10/90	PSI-12	8	0.05
	PSI-13	8	0.10
	PSI-14	8	0.15
	PSI-15	12	0.15

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos en la caracterización de los PSI se muestran en la Tabla 2. Se observa que el peso molecular de la matriz de PS disminuye al incrementar el contenido de iniciador, debido a la relación directa entre la longitud de cadena cinética y los radicales presentes en el medio de reacción. Asimismo, cuando se incrementa el contenido de hule, el peso molecular decrece. En cuanto al copolímero injertado, el cual influye directamente sobre la estructura morfológica de las partículas, se aprecia en los casos donde se utilizó los copolímeros 20/80 y 10/90 que un aumentó en la concentración de iniciador promueve la reacción de injerto lo cual se manifiesta por el aumento en los valores del grado de injerto (cantidad de PS injertado con respecto a la cantidad total de elastómero introducido en la formulación inicial). En los PSI obtenidos a partir de los copolímeros 40/60 y 30/70 el grado de injerto disminuye con el incremento en la concentración de iniciador debido

probablemente a deficiencia de la técnica en la separación utilizada. Ya que las partículas obtenidas a elevadas concentraciones de iniciador en estos sistemas son de menor tamaño (Figura 1), lo cual es consecuencia directa de una mayor cantidad de copolímero injertado. Por otro lado, en la Tabla 2 se observa que al aumentar la concentración de iniciador, existe un decremento en la fracción volumen de la fase elastomérica de los PSI obtenidos. Lo anterior, como consecuencia de una mejor estabilización (compatibilización) de las partículas en la matriz de PS, dada una mayor producción del copolímero injertado.

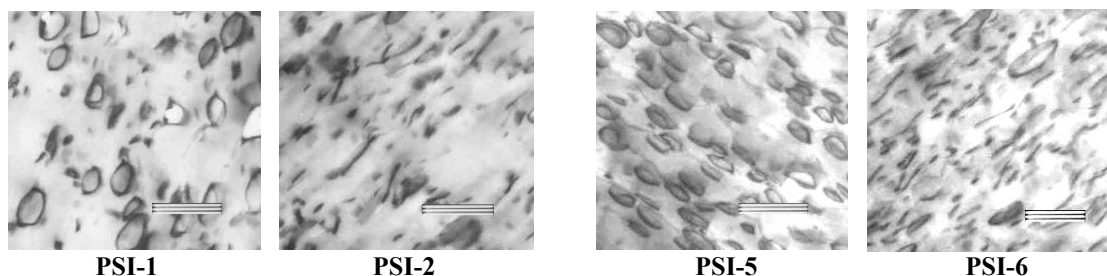


Figura 1. Morfologías obtenidas en los PSI variando el tipo de SBR y la concentración de iniciador. La barra en la esquina inferior derecha equivale a 500 nm.

Tabla 2. Propiedades y características de los PSI sintetizados.

PSI	M _w (kg/mol)	GI ^a (%)	Φ ^b	n ^c	MFI ^d (g/10 min)	Area de tan δ en la transición del SBR	RI ^e (ft lbf/in)
PSI-1	315	216.2	0.15	0.29	1.98	2.42	0.54
PSI-2	265	93.2	N.D	0.32	2.26	1.43	0.34
PSI-3	253	151.3	0.18	0.31	3.93	2.52	0.42
PSI-4	256	251.8	0.15	0.31	2.60	N.D	0.44
PSI-5	188	239.6	0.25	0.35	5.12	2.50	0.51
PSI-6	169	205.5	N.D	0.36	4.83	1.54	0.42
PSI-7	193	206.2	0.20	0.36	6.19	2.74	0.39
PSI-8	259	210.9	0.33	0.28	0.59	N.D	1.13
PSI-9	262	257.5	0.28	0.28	0.77	3.07	1.25
PSI-10	229	273.9	0.19	0.31	1.75	2.48	0.99
PSI-11	218	199.8	0.30	0.32	2.67	3.49	1.00
PSI-12	270	195.8	0.55	0.26	0.52	N.D	1.46
PSI-13	208	250.8	0.57	0.30	1.30	3.15	1.30
PSI-14	189	341.5	0.42	0.35	4.27	3.13	1.63
PSI-15	152	288.8	0.75	0.38	5.48	4.61	4.14

^aGI: Grado de Injerto; ^bΦ: Fracción volumen de la fase elastomérica (TEM); ^cn: Índice de la Ley de la Potencia; ^dMFI: Índice de Fluidez; ^eRI: Resistencia al impacto IZOD. N.D: No determinado

Por su parte, en la Figura 2 y 3 se presenta el comportamiento de la viscosidad de los PSI en función de la concentración de iniciador y del copolímero SBR, respectivamente. Se observa que independientemente de la morfología y de la fracción volumen de la fase elastomérica (ver Tabla 2), la viscosidad decrece por decrementos en el peso molecular. Asimismo, en la medida que disminuye la viscosidad se incrementa la fluidez de los materiales y el comportamiento pseudoplástico se desplaza hacia el comportamiento newtoniano (n=1) (Ver Tabla 2).

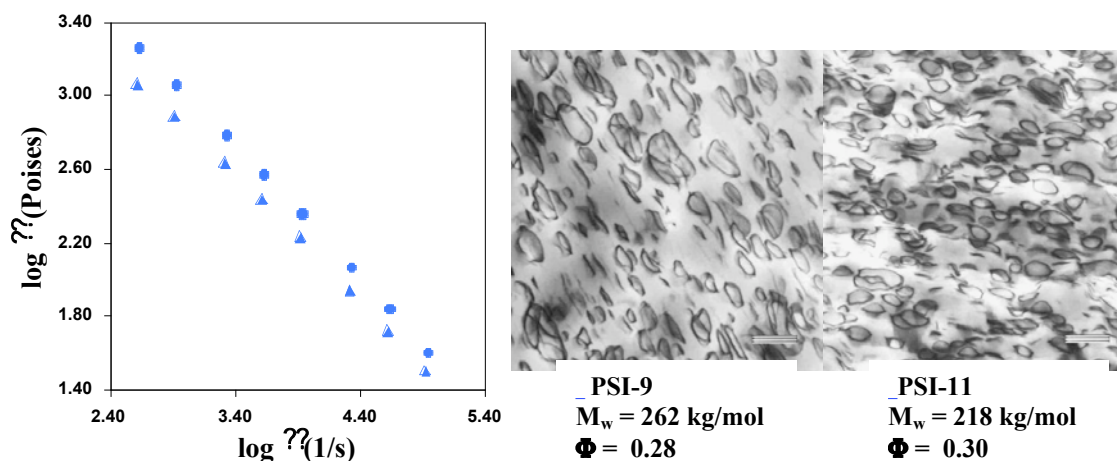


Figura 2. Viscosidad en función de la velocidad de corte para PSI's con diferente contenido de SBR. La barra en la esquina inferior derecha equivale a 500 nm.

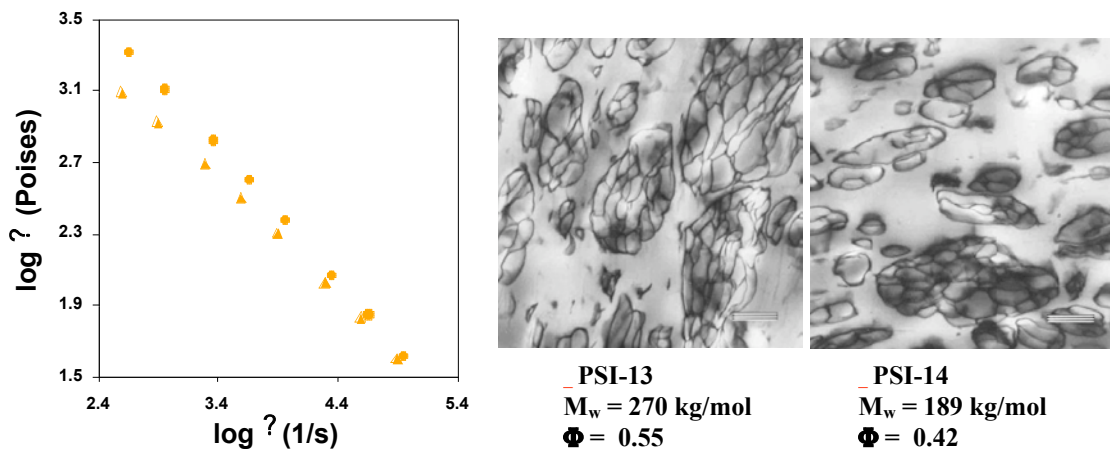


Figura 3. Viscosidad en función de la velocidad de corte para PSI's con diferente concentraci. La barra en la esquina inferior derecha equivale a 500 nm.

Finalmente en las Figuras 4 y 5, se muestra el comportamiento de la resistencia al impacto y el valor del área bajo la curva de la $\tan \delta$ (evaluada en la transición de la fase elastomérica en un intervalo de -120 a -50 °C) en función de la fracción volumen. Se observa en la Figura 4 que al incrementar la fracción volumen la resistencia al impacto tiende a incrementar, debido a la mayor capacidad de la fase elastomérica en promover la formación de microfallas (mecanismo principal de reforzamiento en el poliestireno de impacto, promoviendo así la disipación de energía en una prueba de impacto). En la Figura 5 se muestra una fuerte dependencia entre el área bajo la curva de la $\tan \delta$ y la fracción volumen, la cual a su vez se interrelaciona con la resistencia al impacto a través de la fracción volumen.

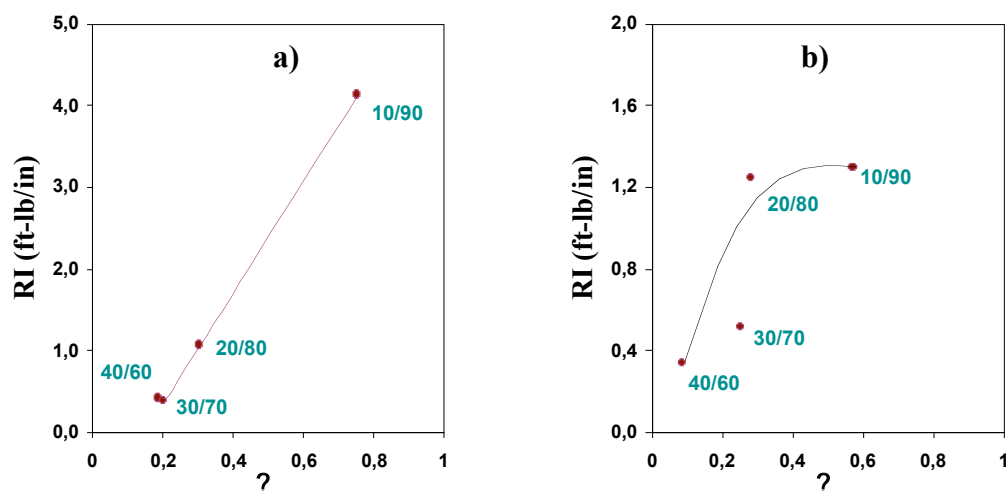


Figura 4. RI en función de la fracción volumen para los PSI obtenidos usando diferentes SBR; a) con 8 %P/P de SBR b) con 12 %P/P de SBR

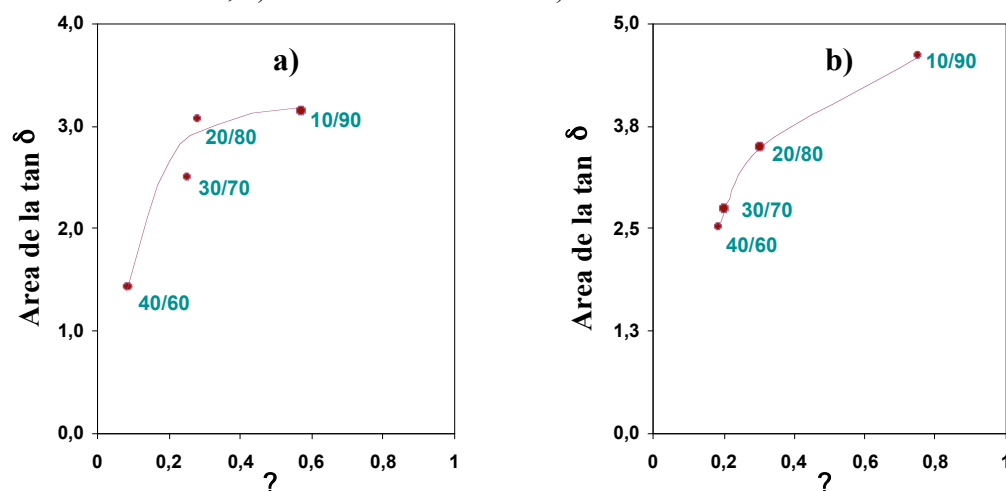


Figura 5. Area bajo la curva de la $\tan \delta$ en función de la fracción volumen para los PSI obtenidos usando diferentes SBR; a) 8 %P/P de SBR y b) 12 %P/P de SBR

Conclusiones

Las propiedades de los PSI en el estado de flujo dependen principalmente de acuerdo a lo discutido precedentemente del peso molecular de la matriz de PS y en menor proporción de GI. Sin embargo, en la mecánica de sólidos los PSI son función de la fracción volumen de la fase elastomérica, donde las características moleculares de ambas fases son consecuencia de la formulación de síntesis.

Referencias

1. C. Cigna, S Matarrese, G.F. Biglione; *J. Appl. Polym. Sci.* **1976**, 20, 2285.
2. C.B. Bucknall, F.P. Côte, I.K. Partridge; *J. Mat. Sci.* **1986**, 21, 301.
3. K. Sardelis, H. J. Michels and G. Allen, *Polymer*, **1987**, 28, 244.
4. M. Fisher and G. P. Hellmann, *Macromolecules*, **1996**, 29, 2498.