

Obtención de materiales resistentes al impacto

Díaz de León R. E.*¹, Morales G.¹, Acuña P.¹ y Juárez I.².

¹Centro de Investigación en Química Aplicada Blvd.

Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah., México

²Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Química, México D. F.

e-mail*: rdeleon@ciqa.mx

1. Resumen

En el presente trabajo se reporta la obtención de materiales resistentes al impacto, constituidos por una matriz frágil de poliestireno y una fase dispersa basada en una mezcla de copolímeros de estireno/butadieno. En la síntesis de algunos materiales fueron empleadas pequeñas cantidades de agente de transferencia de cadena (ATC) y monómero de acrilonitrilo (AN) (en el orden de 0.1 y 2 % P/P respectivamente) con el objeto de modificar la estructura morfológica de la fase dispersa. El comportamiento de la resistencia al impacto (RI) fue interpretado en términos de las características de la fase dispersa tales como tamaño y tipo de partícula y fracción volumen. Tanto el empleo de agente de transferencia de cadena como la adición de monómero de acrilonitrilo, de manera aislada incrementan las dimensiones de la fase dispersa lo que deriva en un incremento en la resistencia al impacto. Sin embargo, el empleo conjunto de ATC y AN permiten acceder a mayores valores de resistencia al impacto.

2. Introducción

Entre los materiales que combinan las características de dos homopolímeros para ofrecer un termoplástico modificado con hule se encuentra el poliestireno de alto impacto (HIPS). Este material resistente al impacto está constituido por una pequeña cantidad de polibutadieno (PB), del orden del 6 a 15 % P/P, dispersada en forma de partículas en una matriz de PS. La obtención de HIPS se lleva a cabo polimerizando una solución de estireno/polibutadieno (PB) en dos etapas de baja y alta temperatura respectivamente. La primer etapa (prepolimerización) se realiza a temperaturas del orden de 90-130 °C y tiene como objetivo promover la inversión de fases y desarrollar la estructura morfológica de la fase dispersa [1]. Esta primer etapa requiere de iniciadores capaces de llevar a cabo tanto la homopolimerización de PS como la reacción de injerto de PS sobre el PB [2]. La segunda etapa tiene lugar después de la inversión de fases, una vez que el tipo y tamaño de la partícula queda establecido, y se emplean temperaturas del orden de 200 °C. La principal función de esta etapa es llevar a conversión total del monómero e incrementar el grado de

entrecruzamiento de la partícula elastomérica [3]. La obtención de HIPS con propiedades mejoradas, se ha basado principalmente en el diseño de diversas estrategias de polimerización [4], nuevas técnicas de polimerización [5], modelamiento matemático del proceso de obtención de HIPS [6], así como el empleo de iniciadores más eficientes, en especial del tipo peroxídico [7]. Este trabajo contribuye en la mejora de propiedades del HIPS, al modificar la tradicional receta de obtención, a través de la incorporación de pequeñas cantidades del monómero de acrilonitrilo.

3. Condiciones Experimentales

Se emplearon dos diferentes copolímeros en bloques de estireno/butadieno (SB), cuya fracción en peso de estireno varió entre 10 y 40 % P/P. Se utilizaron concentraciones iniciales de cada hule de 4 % P/P. La concentración de iniciador (peróxido de benzoílo) se mantuvo fija en 0.10 % P/P. En algunas reacciones se usó agente de transferencia de cadena (ter-dodecil mercaptano) y monómero de acrilonitrilo (en la Tabla 1 se muestra el cuadro experimental empleado). En cuanto a la síntesis, ésta se llevó a cabo en etapas sucesivas masa-masa. La primer etapa en masa se condujo a 90 °C y 40 rpm durante aproximadamente 5 h, mientras que la segunda etapa masa estática se llevó a cabo a 150 °C durante 15 h. Los HIPS fueron caracterizados a) molecularmente para determinar la distribución de pesos moleculares de la matriz de PS (SEC), b) fisicoquímicamente para determinar el contenido de gel a través de disolución selectiva, c) reológicamente para determinar el índice de fluidez (ASTM D118), c) térmicamente para obtener la temperatura de transición vítrea (T_{gPS}) de la fase continua de PS (DSC). Asimismo, los HIPS fueron moldeados por compresión a 200 °C de donde se obtuvieron probetas para determinar la resistencia al impacto (ASTM D-256).

Tabla 1. Recetas utilizadas en la síntesis de HIPS.

Material	[SB:10/90] ₀ (% P/P)	[SB:40/60] ₀ (% P/P)	[I] ₀ (% P/P)	[ATC] ₀ (% P/P)	[AN] ₀ (% P/P)
HIPS-1	4	4	0.1	0	0
HIPS-2	4	4	0.1	0.1	0
HIPS-3	4	4	0.1	0	2
HIPS-4	4	4	0.1	0.1	2

[I]₀: Concentración inicial; SB: Copolímero SB; I: Iniciador; ATC: Agente de transferencia de cadena; AN: monómero de acrilonitrilo

4. Resultados y discusión.

Debido a que las [SB:10/90]₀ y [SB:60/40]₀ permanecieron constantes en todas las reacciones al igual que la [I]₀, se decidió utilizar un diseño de experimentos factorial 2² para llevar a cabo el análisis de resultados con los factores ATC y monómero de AN (los niveles de cada uno de los factores se reportan en la Tabla 1). La Figura 1 muestra los efectos principales del ATC y AN sobre las características y propiedades de los HIPS sintetizados. Se observa que tanto el ATC como el AN disminuyen el \overline{M}_{wPS} . Lo anterior, sugiere la terminación prematura de las cadenas en crecimiento dadas la reacciones de transferencia. Por su parte, el contenido de Gel tiende a disminuir con el ATC debido a la disminución en el peso molecular de las cadenas de PS injertadas, las cuales son semejantes en tamaño al del PS de la matriz.

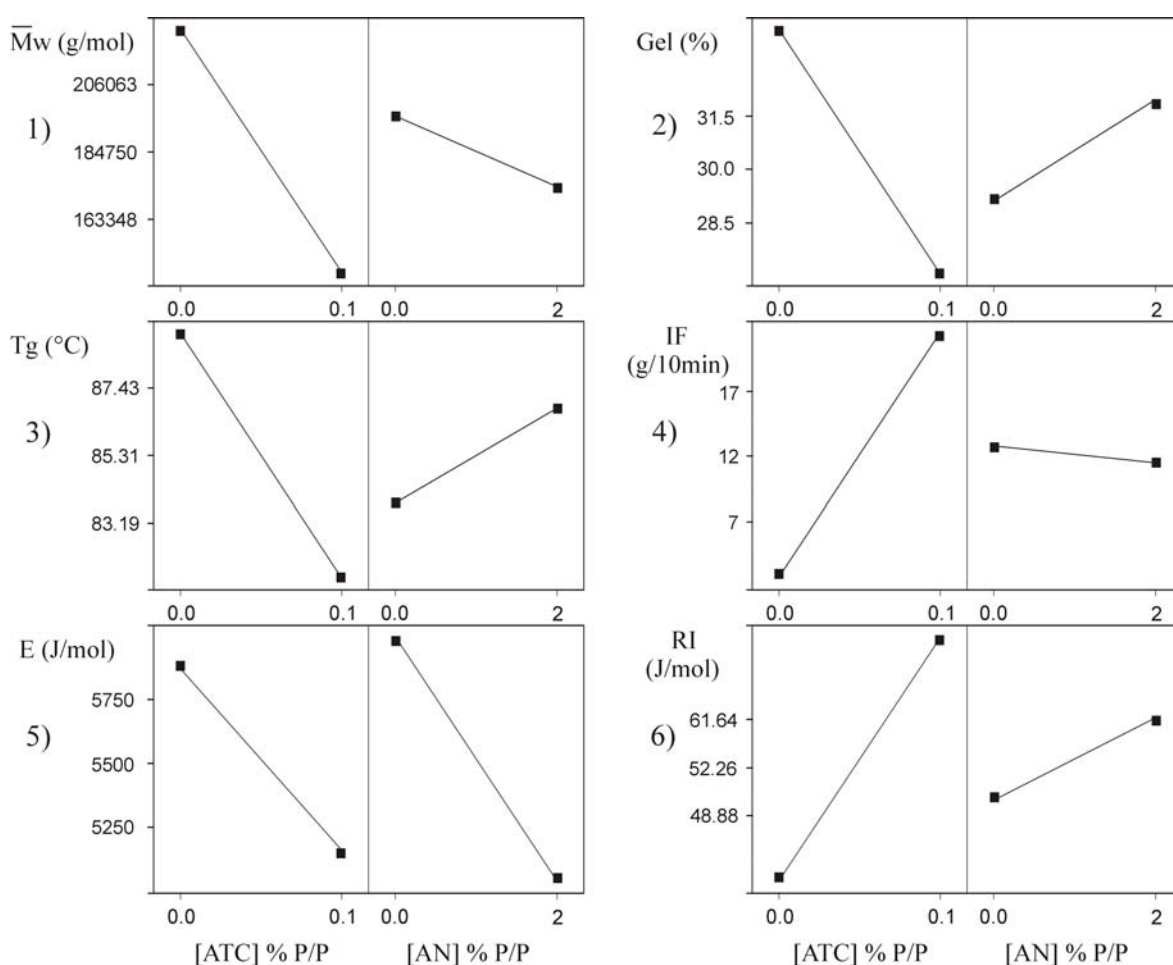


Figura 1. Efectos principales del ATC y AN sobre: 1) \overline{M}_{wPS} , 2) Gel, 3) T_{gPS} , 4) Índice de fluidez, 5) Energía de activación y 6) Resistencia al impacto

El aumento observado en el contenido de Gel, por efectos del AN sugiere estar asociado a incrementos en la cantidad de PS ocluido en las partículas elastoméricas. En un trabajo futuro mediante micrografías obtenidas por TEM se podrá corroborar esta hipótesis. La T_{gPS} presenta un comportamiento antagónico respecto a los factores analizados ya que el ATC disminuye dicha propiedad mientras que el AN propicia un aumento de la misma. Por su parte, el índice de fluidez (IF) se ve afectado positivamente al incrementar la $[ATC]_0$ debido a la disminución en el \overline{M}_{wPS} , mientras que el incremento en la $[AN]_0$ induce a un decremento en este parámetro de flujo. Si bien el AN provoca una disminución en el \overline{M}_{wPS} , con lo cual se esperaría un aumento en el IF, el aumento observado se puede explicar teniendo en cuenta que el AN provoca incrementos en el contenido de Gel, de manera que la contribución de la fase dispersa suprime, en este caso, el efecto del \overline{M}_{wPS} , por ello el IF disminuye con el AN. Por otro lado, tanto el ATC como el AN disminuyen la energía de activación, lo cual indica que ambos factores promueven la formación de sistemas heterogéneos con menor interacción entre las fases. Finalmente, se observa que la resistencia al impacto se ve favorecida por la presencia de ambos factores. Si bien, se encuentra ampliamente reportado que el ATC promueve incrementos sustanciales en la R. I. (debido a incrementos en las dimensiones de la fase dispersa en términos del volumen y tamaño), prácticamente no existen reportes sobre el efecto de emplear pequeñas cantidades de AN sobre dicha propiedad mecánica. Lo anterior, pone de manifiesto otra vía para obtener mejoras en la resistencia al impacto en el HIPS.

5. Conclusiones

El empleo del monómero de AN (sin llegar a las concentraciones utilizadas en la síntesis de ABS) representa también una opción para provocar mejoras en la resistencia al impacto en el HIPS. El incremento, está asociado con el aumento en la cantidad de fase elastomérica asociada con el contenido de Gel.

6. Referencias.

- [1] K. Sardelis, H. J. Michels and G. Allen, *Polymer*, **28**, 244 (1987).
- [2] B. J. Schmitt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 273 (1979).

- [3] D. J. Stein, G. Fahrbach and H. Adler, *Advances Chemical Series*, **142**, 148 (1975).
- [4] G. Morales, R. Díaz de León, P. Acuña, R. Flores, A. Montalvo, *Polym. Eng. & Sci.* **46**, 2, 1333 (2006).
- [5] P. Desbois, V. Walzelhan, N. Niessner, A. Deffieux and S. Carlotti, *Macromol. Symp.*, **240**, 194 (2006)
- [6] G. R. Meira, C. V. Luciani, D. A. Estenoz, *Macromol. React. Eng.*, **1**, 25 (2007).
- [7] P. Acuña, Tesis de Maestría, Centro de Investigación en Química Aplicada, México (2004).