

Efecto de los parámetros de proceso sobre la morfología y propiedades en poliestireno reforzado obtenido mediante extrusión reactiva.

González, R. E., Morales, G.*, Díaz de León, R.E., Ramos de Valle, L.F.

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna #140, Saltillo, Coahuila, México.

*gmorales@ciqa.mx:

1. Resumen

En este trabajo se reporta la obtención de poliestirenos resistentes al impacto (PSI), mediante extrusión reactiva (REX) y el efecto de los parámetros de proceso sobre la morfología y las propiedades finales del poliestireno reforzado. Se utilizaron dos hules del tipo copolímeros SB con composición PS/PB: 10/90 y 40/60 al 8% en peso. Primeramente, se llevó a cabo la síntesis de PSI en un proceso batch con la finalidad de determinar la conversión a la cual se lleva a cabo la inversión de fases (IF). Por otro lado, se obtuvieron PSI en forma continua mediante REX, manteniéndose constante la concentración de elastómero, utilizando diferentes velocidades de husillo, concentraciones de iniciador, configuraciones de husillo y perfiles de temperatura. Los PSI obtenidos presentaron resistencia al impacto (RI) del orden de 57 J/m (PSI batch= 68 J/m) con morfologías tipo salami, disminuyendo los tiempos de polimerización a tan solo 1 hora.

2. Introducción

Los PSI son materiales heterogéneos que se caracterizan por poseer una fase dispersa de hule en una matriz rígida de poliestireno. Esta fase dispersa, bajo diferentes estructuras morfológicas, es la responsable de impartir a los PSI buenas propiedades de impacto, aún con pequeñas cantidades de hule. Por otra parte, la obtención del PSI mediante procesos intermitentes implica manejar elevadas viscosidades a altas conversiones con deficiente transferencia de calor. Por otro lado, si bien mediante extrusión reactiva puede accederse a un buen mezclado y mayor homogeneización térmica, con una distribución de tiempo de residencia controlada por la modificación de la velocidad del husillo, en la síntesis de PSI los extrusores han sido empleados solo en diferentes estrategias para mejorar las propiedades finales de los PSI previamente obtenidos por procesos convencionales. Así, pudieron obtenerse PSI's con bimodalidad en el tamaño de partícula y un adecuado balance entre las propiedades mecánicas, específicamente la RI, y las propiedades ópticas¹. Por su parte, Morales alimentando dos hules SB con diferentes composiciones de PS en su estructura, obtuvo materiales con bimodalidad de morfologías y excelentes propiedades de

impacto². Debido a las propiedades superiores de los PSI bimodales respecto a los PSI obtenidos mediante los procesos convencionales y a la posibilidad de utilizar las ventajas de la extrusión reactiva, en el presente trabajo se obtuvieron PSI utilizando al extrusor como un reactor químico a través del empleo, en la alimentación, de dos copolímeros con composición de PS diferente en su estructura.

3. Condiciones experimentales.

Se emplearon copolímeros de estireno/butadieno (SB) tipo tapered, obtenidos aniónicamente y proporcionados por Dynasol Elastómeros S.A de C.V. (ver Tabla 1), estireno (St) grado industrial e iniciadores: peróxido de di-ter-butilo (PBTB), peróxido de benzoílo (BPO) (Promotores y catalizadores de México) y Luperox 256 (Atofina).

La síntesis de los PSI mediante el proceso batch se llevó a cabo empleando: 8% en peso de hule, 0.1% en peso de PBTB, 40 rpm y 120°C usando un reactor como el mostrado en la Figura, 1 adaptado con agitador ancla turbina.

Tabla 1. Características de los materiales empleados en la síntesis de PSI

Composición del SBR y clave del hule	Mp del SBR (g/mol)	PS total (%)	PS en el bloque (%)	Mp del PS en el bloque g/mol	Contenido de vinilos (%)
PS/PB: 40/60 PT1	329000	39.2	30.3	67.0	8.5
PS/PB: 10/90 L017	399900	10.2	6.6	N.D	8.5
PS/PB: 40/60 PT3	329000	39.0	30.6	63.8	8.5
HULE PB	340000	N.A	N.A	N.A	N.A
PS	170000	N.A	N.A	N.A	N.A

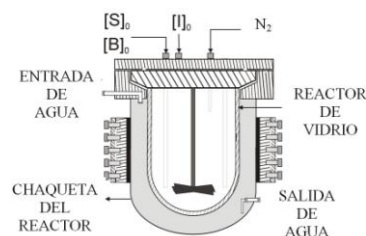


Figura 1. Reactor para la síntesis de PSI (proceso en batch)

La mezcla para extrusión reactiva consistió de poliestireno, estireno y hule (de acuerdo a lo obtenido en batch) y se agitó por 8 h a 100 rpm con una turbina mecánica en presencia de PBTB. Se utilizó un extrusor doble husillo y para la alimentación del material al extrusor se utilizó una bomba peristáltica.

En todos los casos se determinó el porcentaje de conversión, el Mn de la matriz de PS por GPC y parámetros relacionados con la fase dispersa: grado de injerto (GD), tamaño de partícula (Dn) y se evaluó la reistencia al impacto Izod (norma ASTM D-256).

4. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en la polimerización en batch en mezclas 50/50% en peso de PT1 y P017, al 8% en peso de hule y diferentes concentraciones de PBTB (0.05 y 0.1% e peso) permitieron determinar (mediante análisis de GD y tiempo de relajación y corroborado por STEM), que la inversión de fases ocurría a conversiones menores al 20%. Esto permitió establecer una concentración de PS del 8% para las reacciones mediante REX, en las que se evaluaron diferentes parámetros de proceso.

4.1 Determinación de la configuración del extrusor

Usando un perfil de temperaturas 120-135-145-155-160°C, y una velocidad del husillo de 30 rpm, se determinó que la configuración ER HIPS 03, configuración de solo bombeo y mezclado, permitía la obtención de material de forma continua y con tiempos de residencia de 39 minutos.

4.2 Efecto de la velocidad del husillo

Con las condiciones anteriores, se modificaron las velocidades del husillo en 5, 10, 20 y 30 rpm. A 30 rpm, el material sufre un efecto lubricante existiendo una menor adhesión de éste al extrusor, por lo que el material permanece más tiempo en la primer zona de amasamiento (donde tiene lugar el injerto e inversión de fases), hasta alcanzar la viscosidad suficiente para ser impulsado a través del extrusor (mayor tiempo de residencia) y la propiedades de impacto se mejoran (ver Figura 2).

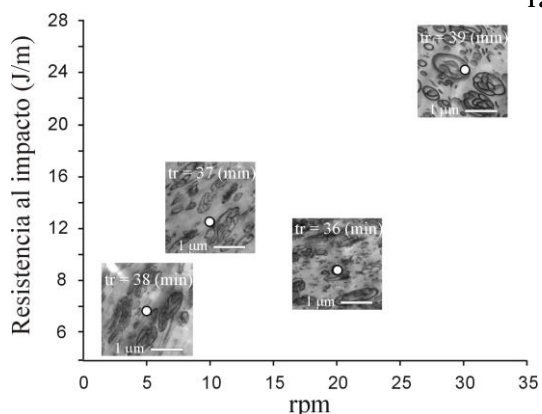


Figura 3. Resistencia al impacto y evolución morfológica en función de las rpm

Tabla 2. Parámetros moleculares y morfológicos para los materiales obtenidos modificando el perfil de temperatura

Clave	Zonas de calentamiento	Mn (g/mol)	X (%)	R.I (J/m)	DPn (nm)
Perfil 1 m=16	110/130/145/160/175	41400	89.4	22.4	168
Perfil 2 m=8	130/140/145/150/165	67100	90.0	33.8	300
Perfil 3	120/120/135/155/165	68300	86.4	8.59	181
Perfil 4 m=11	120/135/145/155/165	75700	90.3	25.4	245

4.3 Efecto del perfil de temperaturas.

Los perfiles de temperatura evaluados se muestran en la Tabla 2. Los resultados evidencian que con el **perfil 2** (menor pendiente y con temperaturas mayores al perfil 4), provoca una disminución del Mn (sin producirse degradación como con el perfil 1), lo que aumenta la relación de viscosidades de las fases conduciendo a partículas de mayor tamaño y por ende, con mejor resistencia al impacto.

4.4 Efecto del tipo y concentración de iniciador

Se evaluó TBPB, Luperox 256, BPO y mezclas 50/50 de ellos para incrementar la resistencia al impacto a través de la modificación del injerto y de los fenómenos interfaciales. Independientemente del iniciador utilizado, un incremento en su concentración, provoca disminuciones significativas en el Mn de la matriz de PS. El L256 ($t_{1/2}$ similar al BPO) da lugar a más altos valores de Mn (iniciador bifuncional). Para las mezclas de iniciadores, PBTB/BPO al 0.05% da materiales con mayor RI (57.6 J/m) y buen balance entre el Dn, fracción volumen, y densidad de injerto (ver Figura 3 y comparación con batch). Este comportamiento se atribuye a las diferentes afinidades de los iniciadores hacia las fases presentes en el HIPS.

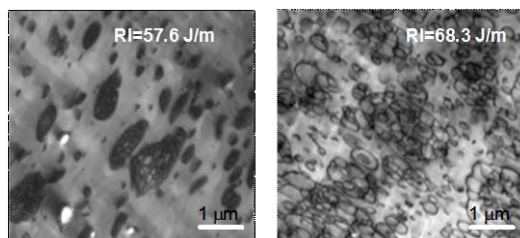


Figura 3. Sistemas obtenidos en a) REX y b) Batch bajo las mismas condiciones de experimentales

5. Conclusiones

Con la configuración de flujo positivo, 30 rpm, un sistema iniciador de PBTB/BPO 50/50 en peso a 0.05% y un perfil de temperaturas de 130-140-145-150-165°C se obtienen por REX IPS con valores de RI de hasta 57.6 J/m con presencia de bimodalidad de tamaño de partículas tipo salami, algo totalmente novedoso y no reportado a la fecha, disminuyendo los tiempos de polimerización a menos de una hora.

6. Referencias.

¹ Okamoto Y., Miyagi H. and Kakugo M., *Macromolecules*, **24** (20) pp. 5639-44 (1991)

² Acuña P., Morales G., Díaz de León R., *J. Appl. Polym. Sci.*, En prensa