

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: LETICIA MELO LÓPEZ

FIRMA



TITULO: Polimerización Selectiva de Monómeros 1,3 – Dienos Conjugados y su Empleo en la Obtención de Poliestirenos de Alto Impacto (HIPS) y poli (Metil Metacrilato - Butadieno - Estireno) (MBS).

ASESORES: Dr. Ramón E. Díaz de León Gómez

FIRMA



Dr. Gregorio Cadenas Pliego

FIRMA



El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 24 de noviembre de 2010

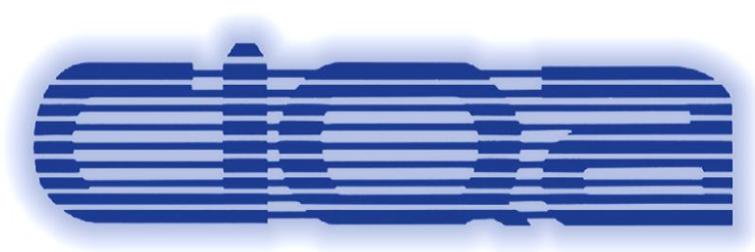


Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



TESIS

Polimerización selectiva de monómeros 1,3-dienos conjugados y su empleo en la obtención de poliestirenos de alto impacto (HIPS) y poli(metil metacrilato-butadieno-estireno) (MBS)

Presentado por:

Leticia Melo López

Para obtener el Grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesor: Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez

Co-asesor: Dr. Gregorio Cadenas Pliego

Saltillo, Coahuila

Noviembre, 2010

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Polimerización Selectiva de Monómeros 1,3 – Dienos Conjugados y su Empleo
en la Obtención de Poliestirenos de Alto Impacto (HIPS) y
poli (Metil Metacrilato - Butadieno - Estireno) (MBS)**

Presentada por:

LETICIA MELO LÓPEZ

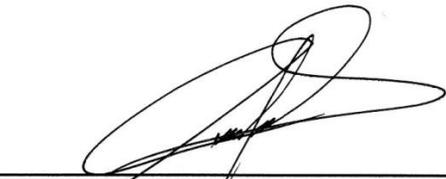
Para obtener el grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesorada por:

**Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez
Dr. Gregorio Cadenas Pliego**

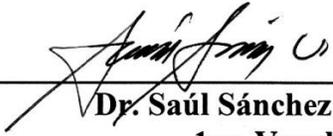
SINODALES



Dr. José Román Torres Lubián
Presidente



Dr. Raúl Guillermo López Campos
Secretario



Dr. Saúl Sánchez Valdés
1er. Vocal



Dra. Ma. Leonor Méndez Hernández
2do. Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 24 de noviembre de 2010



LETICIA MELO LÓPEZ

Nombre y Firma

Agradecimientos

Agradezco a Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme otorgado una beca, y por los recursos que proporcionó para la realización de mi tesis a partir del proyecto número CB-007/80158, cuyo título es “Polimerización estereoselectiva de butadieno empleando sistemas catalíticos basados en neodimio: caracterización, propiedades finales, modelado matemático del proceso y su evaluación como modificadores de impacto en la síntesis de HIPS”. Gracias al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), por sus instalaciones, por su apoyo para la realización de éste proyecto de tesis y sobre todo por sus profesores que han aportado a mi formación académica.

Para poder culminar ésta tesis me auxilié de muchas personas, por lo cual quiero agradecerles su ayuda.

Inicialmente le agradezco al Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez por el apoyo constante que me brindó asesorándome en la realización de la tesis a pesar de tener un año lleno de tanto trabajo y tantos proyectos, además de la confianza que me brindó desde el primer día en que lo conocí, dándome una visión de lo que podríamos lograr, y que finalmente pudimos culminar. También le agradezco al Dr. Gregorio Cadenas Pliego por su apoyo y su infraestructura, mediante la cual fue posible explorar una parte muy interesante de la tesis.

Al Dr. José Román Torres Lubián, Dr. Raúl Guillermo López Campos y Dr. Saúl Sánchez Valdés por sus valiosas observaciones y sugerencias que me hicieron durante la revisión de mi tesis, con lo cual me hacen crecer profesionalmente.

Quiero agradecerle a la Lic. Maricela García Zamora su ayuda durante la caracterización de mis materiales mediante RMN e IR, por la paciencia que tuvo al enseñarme una pequeña parte de la gran técnica que ella ha adquirido en su amplia experiencia durante su

desempeño en el laboratorio, así como por las buenas ideas que me dio sobre opciones que yo desconocía. De igual manera, quiero agradecerle al Ing. Víctor Eduardo Comparán Padilla por su apoyo en el laboratorio cuando lo requerí.

Durante el camino necesite de muchas otras personas. Gracias al Dr. Enrique Javier Jiménez Regalado por prestarme y ayudarme con el uso del reómetro para poder conocer el comportamiento de mis muestras. Al L.C.Q. Jorge Félix Espinosa Muñoz por su ayuda en la caracterización de mis materiales mediante su análisis mecánico. Al L.C.Q. Jesús Alejandro Espinosa Muñoz por realizar las mediciones de mis muestras mediante el viscosímetro, así como por enseñarme a utilizarlo para posteriormente poder emplearlo. Al Dr. Florentino Soriano Corral y al M. C. Pablo Acuña Vázquez por enseñarme pacientemente a manejar el ultra micrótopo, compartiéndome no sólo el conocimiento de cómo manipularlo, sino su técnica personal que es tan valiosa. Al Tec. Mario Humberto Palacios Mezta por ayudarme con la inyección de las probetas que utilicé para la evaluación mecánica de mis materiales y por su buena disponibilidad cuando requerí de su ayuda. Al Tec. Fabián Chávez Espinoza por su eficaz ayuda en el análisis del comportamiento reológico de mis muestras en el reómetro capilar. A la M. C. María Luisa López Quintanilla por su ayuda en la caracterización de mis materiales mediante TEM. Así como también le agradezco al Ing. Moisés Huerta Mendoza por su ayuda a pesar de la distancia. A la L.C.Q. María Guadalupe Méndez Padilla por su ayuda en la caracterización por DMA y DSC de mis muestras.

También le agradezco a la Dra. Rebeca Betancourt Galindo por ofrecerme su apoyo, por permitir utilizar su centrífuga y su estufa cuando las necesitaba urgentemente, así como por considerarme para sus reuniones con sus alumnos a pesar de no pertenecer ni siquiera a su departamento. Gracias a la Q. F. B. Bertha Alicia Puente Urbina por auxiliarme en el uso de los equipos del laboratorio cuando se lo solicité.

A la Dra. Graciela Morales Balado por permitirme trabajar en su laboratorio cuando lo necesité, así como por estar al tanto de mi seguridad cuando requerí quedarme unas horas extras.

De forma especial quiero agradecer al Dr. Sergio Moctezuma Espiricueto, Ing. Ernesto García Avalos, M. C. Rolando González Trejo, Ing. Alhelí Camacho Pérez, al departamento del Laboratorio de ATD y en sobremanera a la Dra. María Leonor Méndez Hernández, quienes me apoyaron durante mi estancia en Dynasol Altamira, S.A. de C. V., brindándome su apoyo laboral, así como también haciendo que mi estancia en la empresa fuera sumamente agradable.

También le agradezco a la Lic. Patricia del Carmen Siller Flores y al Lic. Daniel Alvarado Medrana que siempre me ayudaron con la mejor disponibilidad y eficiencia cuando les pedí su ayuda.

Así como necesité del apoyo laboral para poder llevar a cabo esta tesis, también necesité alimento espiritual, el cual me lo brindaron muchas personas con su amistad y su amor. Por ello quiero agradecerles su presencia en mi vida.

Primero a mi mamá, que desde que tomé el autobús a Saltillo hasta el día de mi examen de grado hizo 791 llamadas telefónicas, una cada noche, con la finalidad de saber de mí y de mi salud. A mi hermana Susy, a mi tía Rosy, a Oscar, prima Rosy y tío Lalo por estar pendiente siempre de mí.

Ahora, justo después de mi familia, le agradezco a mi mejor amiga Cris por estar a mi lado durante éstos 10 años, por ayudarme ardua e incondicionalmente desde mucho tiempo antes de entrar a CIQA, por su amistad invaluable que siempre me ha demostrado y que en todo este tiempo sólo ha cambiado para mejorar.

Anteriormente agradecí la ayuda que me brindó Maricela en el laboratorio, pero no puedo pasar por alto su amistad sincera y desinteresada que me brindó en todo momento desde los primeros días en que nos conocimos hasta la fecha.

A Bertha que sin importa que fueron pocos los momentos que hemos convivido, fácilmente me di cuenta de que es una buena amiga.

A la Dra. Leticia Larios López por auxiliarme de forma inmediata cuando al cortar mis materiales no noté la diferencia entre probeta y dedo 😊

A Daniela, Heriberto, Dalia y Olguita, los primeros amigos que hice en CIQA y en general en Saltillo, y que hasta ahora han permanecido ahí. A Reyes y a Dianita que a pesar de tener tanto trabajo, siempre han procurado que nuestra amistad permanezca vigente hasta la fecha. Y a los nuevos amigos, que hacen que las tardes sean divertidas: Konnie, Mary, Peter, Cristina, Carlos, Zahida y Palma.

Gracias a todos por ayudarme a ser una mejor persona.

Índice

Resumen	vii
I. Introducción	1
II. Antecedentes	3
2.1. Aspectos históricos del poliestireno	3
2.2. Materiales reforzados con hule: HIPS y MBS	3
2.3. Propiedades químicas y físicas de los materiales reforzados	4
2.4. Síntesis de HIPS y MBS	5
2.4.1. Homopolimerización y copolimerización de injerto	6
2.4.2. Separación de fases	7
2.4.3. Agitación, inversión de fases y entrecruzamiento	8
2.5. Variables de síntesis para el HIPS y el MBS	10
2.5.1. Iniciación radicalica	10
2.5.1.1. Tipos de iniciadores	11
2.5.1.1.1. Iniciadores azo	11
2.5.1.1.2. Iniciadores peróxidos	11
2.5.1.1.3. Iniciadores multifuncionales	12
2.5.1.1.4. Iniciación térmica	13
2.5.1.2. Concentración del iniciador	14
2.5.2. Hule	14
2.5.2.1. Tipos de elastómeros	14
2.5.2.1.1. Hule natural	15
2.5.2.1.2. Poliisopreno	15
2.5.2.1.3. Polibutadieno	15
2.5.2.2. Concentración de hule	16
2.5.3. Agente de transferencia de cadena	17
2.5.4. Velocidad de agitación	18
2.6. Morfología de las partículas elastoméricas	19
2.6.1. Morfología y relación con el comportamiento mecánico del material	19
2.7. Respuesta mecánica de los materiales poliméricos multifase	20

2.7.1.	Análisis dinámico-mecánico	22
2.7.2.	Resistencia al impacto Izod	22
2.8.	Aspectos históricos de los sistemas catalíticos	23
2.9.	Catalizadores Ziegler-Natta con neodimio como especie activa	24
2.9.1.	Funciones básicas de los activadores o cocatalizadores	25
2.9.1.1.	Formación de la especie activa del catalizador de neodimio	25
2.9.1.2.	Control de la masa molar	25
2.9.1.3.	Scavenger	26
2.9.2.	Microestructura y composición química del sistema catalítico	26
2.9.3.	Adición de un donador de electrones al sistema catalítico	27
2.9.4.	Selección del disolvente como medio de reacción	27
2.9.5.	Microestructura y mecanismo de reacción por coordinación con metales con orbitales <i>f</i>	27
2.9.5.1.	Mecanismo de polimerización con sistemas catalíticos de neodimio	30
III.	Hipótesis	33
IV.	Objetivos	34
4.1	Objetivo general	34
4.2	Objetivos particulares	34
V.	Desarrollo experimental	35
5.1.	Metodología	35
5.2.	Materias primas	37
5.2.1.	Reactivos para la síntesis del catalizador	37
5.2.2.	Reactivos para la obtención de hules	37
5.2.3.	Reactivos para la obtención de materiales reforzados (HIPS y MBS)	38
5.3.	Estrategia experimental	39
5.4.	Síntesis	43
5.4.1.	Síntesis del catalizador	43

5.4.2.	Síntesis de hules	43
5.4.2.1.	Síntesis a nivel laboratorio en CIQA	44
5.4.2.2.	Síntesis en Dynasol Elastómeros S. A. de C. V	45
5.4.3.	Síntesis de materiales reforzados (HIPS y MBS)	46
5.5.	Procesamiento de HIPS y MBS	47
5.5.1.	Moldeo por inyección	47
5.6.	Caracterización de materiales obtenidos	48
5.6.1.	Caracterización de hules	48
5.6.1.1.	Resonancia magnética nuclear de protón	49
5.6.1.2.	Espectroscopía infrarroja	50
5.6.2.	Caracterización de HIPS y MBS	54
5.6.2.1.	Porcentaje de conversión	55
5.6.2.2.	Viscosidad	55
5.6.2.3.	Morfología vista por microscopía de transmisión de electrones	56
5.6.2.3.1.	Diámetro promedio de partícula	56
5.6.2.3.2.	Fracción volumen	57
5.6.2.4.	Contenido de gel	58
5.6.2.5.	Peso molecular de la fase continua libre	58
5.6.2.6.	Determinación de las relaciones de injerto en la fase dispersa	59
5.7.	Pruebas de desempeño de los materiales reforzados	60
5.7.1.	Resistencia al impacto	60
5.7.2.	Análisis dinámico-mecánico	60
VI.	Presentación y discusión de resultados	61
6.1	Discusión de resultados de sobre los materiales reforzados	61
6.1.1	Comentarios pertinentes sobre la inversión de fases y la síntesis de HIPS y MBS	62
6.1.1.1.	Efecto de la concentración del iniciador en la síntesis de HIPS y MBS	64
6.1.1.2.	Efecto del tipo de iniciador o sistema de	69

	iniciación en la síntesis de HIPS y de MBS	
6.1.1.3.	Efecto del contenido de hule en la síntesis de HIPS y de MBS	81
6.1.1.4.	Efecto de la adición de ATC en la síntesis de HIPS y de MBS	85
6.1.1.5.	Efecto de la variación de la velocidad de agitación en la síntesis de HIPS y de MBS	92
6.1.2.	Análisis dinámico-mecánico de las probetas inyectadas	96
6.1.2.1.	Efecto de las variables de síntesis sobre las propiedades dinámico-mecánicas de HIPS y MBS	98
6.1.2.1.1.	Dependencia de las propiedades dinámico mecánicas en función de la concentración de iniciador	99
6.1.2.1.2.	Dependencia de las propiedades dinámico mecánicas en función del tipo de iniciador o sistema de iniciación	102
6.1.2.1.3.	Dependencia de las propiedades dinámico mecánicas en función de la concentración de hule	110
6.1.2.1.4.	Dependencia de las propiedades dinámico mecánicas en función de adición de agente de transferencia de cadena	114
6.1.2.1.5.	Dependencia de las propiedades dinámico mecánicas en función de la variación de la velocidad de agitación	118
6.1.3.	Resistencia al impacto de las probetas inyectadas	121
6.1.3.1.	Relación entre los resultados del análisis	122

	dinámico mecánico y los de resistencia al impacto	
6.1.3.2.	Relación entre parámetros morfológicos y resistencia al impacto	124
6.1.3.3.	Efecto de la concentración de iniciador	126
6.1.3.3.1.	Efecto producido en la síntesis de HIPS	126
6.1.3.3.2.	Efecto producido en la síntesis de MBS	127
6.1.3.4.	Tipo de iniciador o sistema de iniciación	128
6.1.3.4.1.	Efecto producido en la síntesis de HIPS	128
6.1.3.4.2.	Efecto producido en la síntesis de MBS	129
6.1.3.5.	Efecto de la concentración de hule en la síntesis de HIPS y de MBS	131
6.1.3.6.	Efecto del agente de transferencia de cadena en la síntesis de HIPS y de MBS	132
6.1.3.7.	Efecto de la variación de la velocidad de agitación en la síntesis de HIPS y de MBS	134
6.1.3.8.	Comparación de la resistencia al impacto entre un HIPS-PB <i>cis</i> y un HIPS-PB aniónico	134
6.2.	Discusión de resultados de las polimerizaciones de hules	136
6.2.1.	Polimerización de poliisopreno	136
6.2.1.1.	Efecto de la concentración de moles de aluminio en las polimerizaciones en solución y en masa	139
6.2.1.2.	Efecto del t-BuCl en el medio de reacción	143
6.2.2.	Polimerización de polibutadieno	146
6.2.3.	Reacciones en Dynasol Elastómeros S.A de C.V	149
VII.	Conclusiones	151
VIII.	Trabajo a futuro	153

IX.	Bibliografía	154
X.	Lista de tablas	163
XI.	Lista de figuras	166
XII.	Lista de ecuaciones	174
XIII.	Lista de abreviaciones	177

Resumen

En este trabajo se llevo a cabo la síntesis de poliestireno de alto impacto (HIPS) y poli (metil metacrilato-butadieno-estireno) (MBS) utilizando un polibutadieno (PB) alto *cis* comercial. Asimismo, se modificaron algunas variables de síntesis tales como concentración y tipo de iniciador, concentración de hule, velocidad de agitación y empleo de agente de transferencia de cadena. En el caso de la síntesis de HIPS, el PB alto *cis* permite alcanzar valores cercanos a 3 ft-lbf/in, utilizando peróxido de benzoílo como iniciador a una concentración de 0.05 % en peso respecto a la mezcla de reacción total, 9.2% de PB alto *cis* y 60 revoluciones por minuto. Mientras que para el MBS, se requiere el empleo de perbenzoato de terbutilo como iniciador al 0.05% en peso, 9.2% de PB alto *cis* y 60 revoluciones por minuto para generar impactos en el orden de 2.8 ft-lbf/in. Además, en ambos casos, los iniciadores en conjunto con el PB alto *cis*, conducen a morfologías definidas con oclusiones múltiples. Cabe hacer notar que algunos de los materiales reforzados obtenidos en este trabajo presentan valores de resistencia al impacto mayores a los de los materiales reforzados comerciales promedio, los cuales no alcanzan los 2 ft-lbf/in, y son sintetizados utilizando PB obtenido mediante síntesis aniónica. Los resultados obtenidos fueron interpretados en relación al comportamiento de síntesis y al desempeño final, empleándose técnicas como Cromatografía de permeación en gel (GPC), Microscopía de transmisión de electrones (TEM), Análisis dinámico mecánico (DMA) y Resistencia al impacto (RI). Además se sintetizaron diferentes hules dienos empleando un complejo catalítico de neodimio (Nd) el cual fue activado con un alquil aluminio, encontrándose que al emplear una relación molar $[Al]/[Nd] = 60$ se obtiene la mayor microestructura *cis* con un valor de 99.2 %, mientras que la actividad catalítica se ve disminuida a bajas concentraciones de aluminio (Al), por lo que se requiere una relación molar $[Al]/[Nd] = 240$ para obtener la mayor actividad catalítica.

I. Introducción

El poliestireno (PS) es un polímero amorfo, duro, con elevada transparencia, brillo, procesabilidad y de bajo costo, pero con deficiente respuesta mecánica, debido a su fragilidad [1]. Sin embargo esta deficiencia mecánica ha sido remediada mediante su reforzamiento con hule, lo que dio lugar al desarrollo del HIPS.

Por su lado, el polimetil metacrilato (PMMA) es un polímero amorfo que posee excelentes propiedades ópticas (claridad, brillo y transparencia), es muy resistente al medio ambiente, a hidrocarburos alifáticos, disolventes no polares, así como soluciones acuosas ácidas y básicas, sin embargo es duro y quebradizo, pero al igual que el PS, puede ser reforzado con hule [2]. De forma específica, el reforzamiento del PMMA se obtiene con la incorporación de PB a una mezcla de estireno y metil metacrilato, lo que da lugar a la formación del terpolímero de poli(metil metacrilato-butadieno-estireno). Estos materiales reforzados ofrecen un balance entre funcionalidad y precios relativamente reducidos, debido a que el estireno es el componente mayoritario. Con base a lo anterior es fácil entender porque el HIPS y otros materiales reforzados tienen un gran éxito comercial.

El PB alto *cis* es un hule con un contenido mayor al 92% de unidades *cis*, éste porcentaje tan elevado le confiere propiedades superiores a las de otros polibutadienos con menor contenido de unidades *cis*-1,4 [3], entre ellas se encuentra mayor resistencia a la abrasión, a la fatiga, al rasgado, bajo calor de acumulación en deformaciones repetidas y alta pegajosidad [4].

Hasta el momento, no se tiene documentada la obtención sistemática de HIPS y MBS utilizando PB alto *cis*, (inclusive no existe reporte alguno de la obtención de MBS con PB alto *cis*), por ello se desea conocer el efecto que podría generar este tipo de hule como modificador de impacto. En este sentido, es necesario realizar distintas reacciones, donde sean modificados distintos parámetros, los cuales suelen ser los más relevantes al menos en la obtención de HIPS. Así, los parámetros a modificar son i) concentración de iniciador, ii) tipo de iniciador o sistema de iniciación, iii) concentración de hule, iv) incorporación de un agente de transferencia de cadena, v) variación de la velocidad de agitación durante la etapa de prepolimerización. Cabe hacer mención que la variación de los parámetros de síntesis antes mencionados pueden modificar en gran medida las características del producto final. Con lo

cual es posible establecer correlaciones adecuadas entre las condiciones de síntesis y las propiedades de desempeño.

A partir de las reacciones obtenidas al utilizar diferentes variables de síntesis se obtuvieron materiales con diversas morfologías, la mayoría de los cuales concuerdan con el comportamiento esperado de acuerdo a la información existente para la síntesis de materiales reforzados pero con PB aniónico. Estos materiales se analizaron mediante pruebas dinámico-mecánicas y se evaluaron mediante la prueba de impacto Izod, y a partir de las respuestas mecánicas obtenidas se identificaron las mejores condiciones de síntesis tanto para HIPS como para MBS.

Respecto al PB alto *cis*, éste se obtuvo mediante un catalizador con base de neodimio, el cual se sintetizó a partir de la sal de tricloruro de neodimio, mediante una reacción reportada en la literatura [5]. Posteriormente, la polimerización de butadieno con el catalizador de neodimio se implementó en los reactores de banco de la empresa Dynasol Elastómeros S.A. de C.V. donde se probó la eficacia del sistema catalítico incluso empleando las condiciones que generalmente se utilizan en la empresa, las cuales son diferentes a las empleadas a nivel laboratorio en CIQA.

II. Antecedentes

2.1. Aspectos históricos del poliestireno

El PS como tal fue aislado por primera vez en 1831 por Bonastre [6], pero fue hasta 1925 que empezó su producción a nivel industrial [2] y casi inmediatamente después (en 1927), Ostromislensky inventó el primer HIPS mediante la mezcla de hule natural con PS. Posteriormente, a principios de 1940 los investigadores de Dow produjeron mezclas de polímeros de estireno y butadieno, nombrando a su producto Styralloy 22 [6].

En 1945 se generó la primer patente para sintetizar PS modificado con hule mediante polimerización en suspensión, a pesar de que con el método patentado se obtienen partículas de gel debido al entrecruzamiento del hule. Sin embargo este problema se superó al incluir agitación al medio de reacción durante la prepolimerización [2].

En 1954, Dow perfeccionó la obtención de HIPS al permitir que el medio de reacción alcanzara un 30% de conversión con agitación constante antes de transferirlo a latas metálicas, donde procede la polimerización sin agitación hasta alcanzar una conversión del 100%. Debido al éxito de este proceso, éste se registró en una patente conocida hasta la fecha como la patente de Amos [6].

Actualmente la producción a escala industrial de PS y HIPS se hace en procesos de polimerización continua [7].

2.2. Materiales reforzados con hule: HIPS y MBS

El PS es un polímero barato, sólido, con aspecto vítreo a temperaturas menores de 100°C, tiene buenas propiedades dieléctricas, y es resistente a una gran variedad de sustancias químicas [2]. El polimetil metacrilato (PMMA), es un material vítreo transparente a temperaturas menores de 114°C, de carácter polar, extremadamente resistente a la intemperie, sobre todo a la degradación por calor y por el oxígeno. Debido a su transparencia se utiliza en componentes de pantallas, calaveras de automóviles, entre otros [8]. Y por su biocompatibilidad con el tejido humano, el PMMA es utilizado como cemento óseo y en aplicaciones ópticas [9].

A pesar de sus excelentes características, tanto el PS como el PMMA poseen relativamente baja resistencia al impacto y en pruebas de tensión-deformación poseen bajo desempeño para elongaciones mayores al 3%. Así que para mejorar sus propiedades mecánicas, se puede llevar a cabo el reforzamiento de estos homopolímeros mediante la incorporación de algún elastómero, lo que da lugar a la formación de HIPS y al (MBS) [10].

2.3. Propiedades químicas y físicas de los materiales reforzados

Tanto el PS atáctico como el HIPS son materiales resistentes a los ácidos diluidos, bases y soluciones salinas [2], mientras que el MBS es más resistente a los ácidos, disolventes y grasas, debido a la incorporación del metacrilato de metilo (monómero polar) a la receta de síntesis del HIPS. Esta mejora en propiedades es de gran utilidad en interiores de neveras, envases para alimentos y otros [11]. Los parámetros más relevantes que modifican significativamente las propiedades finales en los materiales reforzados se muestran en la figura 2.1 [2].

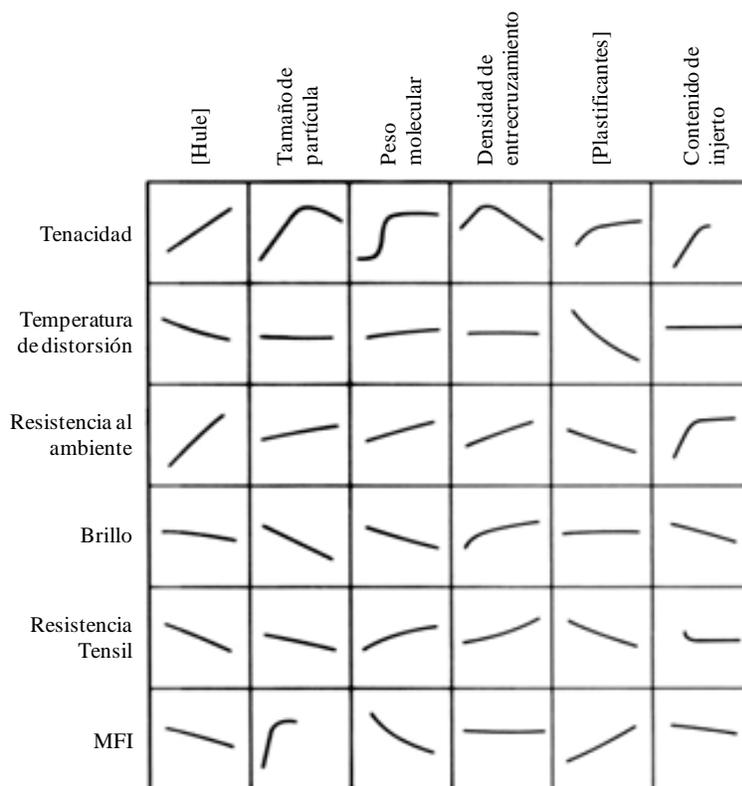


Figura 2.1. Efecto de diferentes parámetros de HIPS comercial producido en masa sobre propiedades finales.

A partir de la figura 2.1 se puede apreciar la importancia de diversas variables de síntesis, las cuales dan como resultado mejoras en el producto final, sin embargo, hasta la fecha, no ha sido estudiado a profundidad el efecto que causa el uso de diferentes tipos de hule en la síntesis de materiales reforzados, sobre todo el uso de PB alto *cis*.

Incluso podemos decir que hoy en día existen únicamente unos cuantos artículos científicos [12, 13, 14] que abordan la síntesis “*in situ*” de HIPS haciendo uso de PB alto *cis*, además de que en dichas referencias no se hace un análisis sistemático del efecto de la modificación de las variables de síntesis. También existe una referencia sobre la obtención de HIPS que contiene PB alto *cis*, sin embargo, este HIPS es obtenido mediante mezclado mecánico de un HIPS comercial con PB *cis* [15]. Además, respecto a la síntesis de MBS haciendo uso de PB alto *cis* no se ha encontrado bibliografía existente.

2.4. Síntesis de HIPS y MBS

En general, los materiales reforzados consisten en una fase hulosa dispersa en la fase continua vítrea, por lo que en este trabajo, comúnmente se hace una analogía de los procesos, reacciones y fenómenos que suceden en el HIPS, respecto a lo que sucede en el MBS.

La obtención de HIPS puede llevarse a cabo de dos maneras: la primera es mediante la polimerización de estireno (St) en presencia de PB, en este proceso se forman “*in situ*” los copolímeros de injerto que actúan como agente interfacial [16] y que estabilizan las partículas de hule en la matriz mediante enlaces covalentes, así como las reacciones de entrecruzamiento que estabilizan la morfología de las partículas. La segunda forma de obtención de HIPS consiste en el mezclado mecánico de PS con PB [17] sintetizados previamente por separado, sin embargo la incompatibilidad de las fases origina que el incremento de las propiedades mecánicas de sea reducido, incluso en ocasiones la misma incompatibilidad entre fases [18], origina su separación (figura 2.2b) [19].

En la figura 2.2 [18] se muestran dos muestras de HIPS obtenidos mediante los procesos descritos.

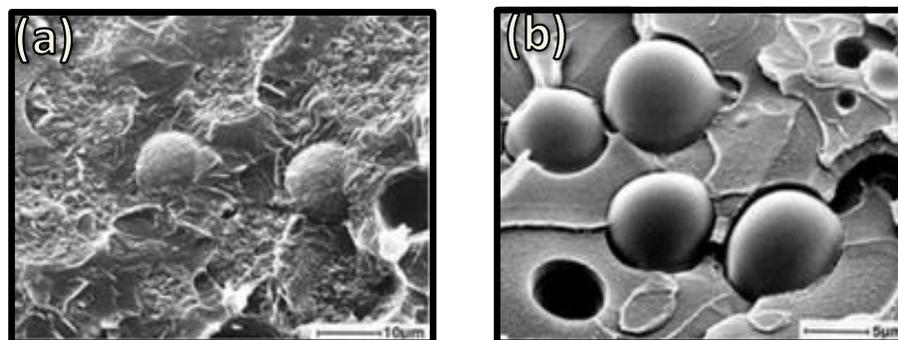


Figura 2.2. Micrografías de HIPS vistas por TEM. En a) se puede apreciar la cohesión existente entre las partículas de hule y la matriz de poliestireno. b) Mezcla mecánica de PS-PB sin compatibilizante.

La síntesis de HIPS y MBS se llevan a cabo por iniciación radicalica que da como resultado la iniciación térmica y la propiciada por la adición de iniciadores químicos [20]. Esta síntesis se lleva a cabo en dos etapas. En la primera etapa o prepolimerización la fase hulsosa adquiere su morfología, mientras que en la segunda etapa, la cual se lleva a cabo a elevadas temperaturas (150-200°C), la morfología se fija mediante las reacciones de entrecruzamiento [18, 21].

La morfología de la fase dispersa está controlada por tres factores: (i) Homopolimerización y copolimerización de injerto, (ii) separación de fases y (iii) agitación y entrecruzamiento [18, 20].

2.4.1. Homopolimerización y copolimerización de injerto

Durante la formación de HIPS y MBS suceden varios procesos, los cuales se muestran en la figura 2.3. En esta figura se puede apreciar que después de la descomposición de los peróxidos (RO-OR), los radicales empiezan a atacar al St (figura 2.3a), al MMA (figura 2.3b.), pero también a las cadenas de PB (figura 2.3c y d). Cuando los iniciadores atacan al hule, los radicales pueden sacar un hidrógeno alílico lábil del PB (figura 2.3c), generando un radical en la cadena de PB, que puede reaccionar con la cadena de PS o PS-PMMA en crecimiento (figura 2.3e), generando así un copolímero de injerto. Sin embargo, los radicales provenientes del iniciador también puede reaccionar con el doble enlace C=C de las unidades 1,2 (figura 2.3d), y una vez que el radical se encuentra en la cadena de PB, éste puede reaccionar con una cadena de PS o PS-PMMA en crecimiento (figura 2.3f), de esa manera los copolímeros de injerto se convierten en largas ramificaciones [18, 22, 23] que actúan como emulsificantes y

compatibilizantes de las fases en el polímero final [18, 20], asimismo promueven la formación de oclusioniones de PS en las partículas hulosas [21].

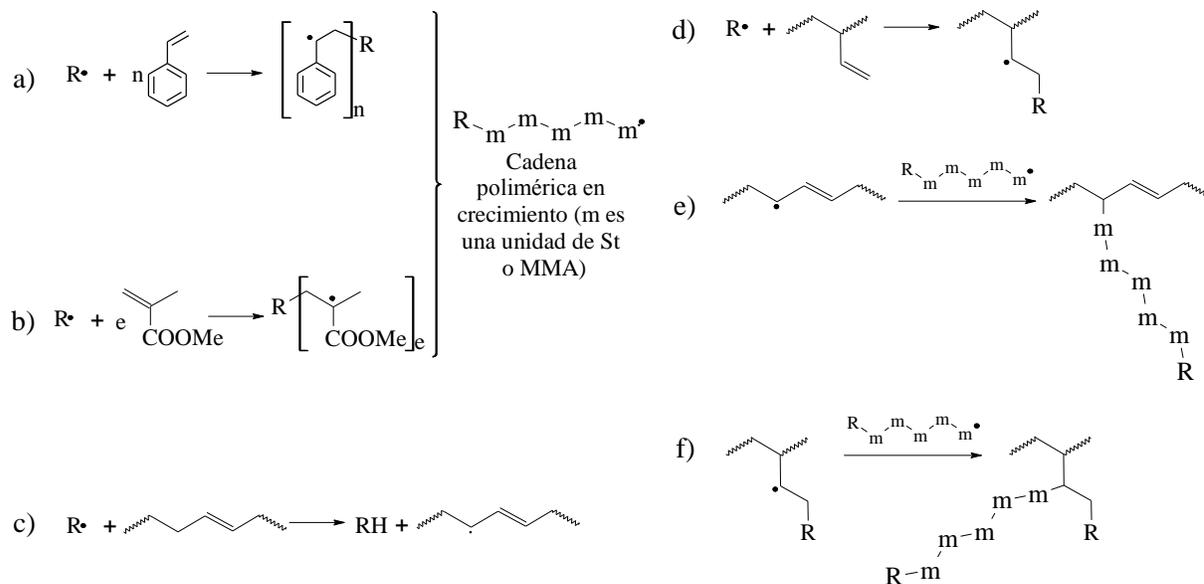


Figura 2.3. Mecanismo de formación del copolímero de injerto para el HIPS y para el MBS, donde R^\bullet es cualquier radical peróxido.

2.4.2. Separación de fases

Durante la síntesis de HIPS sucede una separación de fases por descomposición espinodal antes de que exista la inversión de fases (IF) que da origen a las morfologías que adoptan las partículas de hule [10, 17]. El desplazamiento del sistema hacia la región espinodal en un diagrama de fases, ocurre por la generación del un polímero incompatible con los componentes del sistema [12]. A éste mecanismo se le conoce como separación de fases inducida por reacción (Reaction-Induced RIPS) [24].

En la figura 2.4a se muestra un diagrama de fases de la síntesis de HIPS, la polimerización se indica con la flecha que inicia en la mezcla St/PB (punto 1 ~ 0% conversión) [20], y conforme avanza la reacción (conversión de St cercanas al 2% [25]), el sistema se separa en una fase continua de St/hule (sector I_{PB}) y una discontinua St/PS [20]. La nueva fase contiene todo el PS que se está generado, y conforme avanza la reacción se llega a una co-continuidad (sector II). Posteriormente cuando los volúmenes de PS y PB son iguales sucede la inversión de fases,

donde St/PS ocupa el lugar de la matriz (punto 2, sector I_{PS}). Finalmente, a elevadas conversiones el PB es la fase dispersa en el PS.

La figura 2.4b [17] representa un sistema donde uno o ambos componentes se encuentran al inicio en baja concentración, que correspondería al PB disuelto en el monómero del segundo polímero. Conforme el segundo polímero es sintetizado, su masa alcanza un valor donde el grado de incompatibilidad es crítico y sucede la separación de fases.

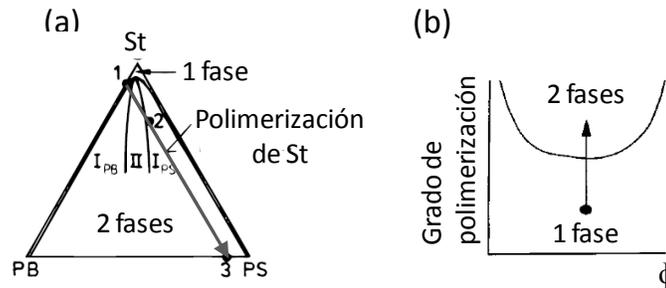


Figura 2.4. Representación de la separación de fases. En (a) se representan el diagrama de fases de la mezcla de PS/PB/St. En la zona II las fases son co-continuas. Mientras que las zonas I_{PB} y I_{PS} , representan las fases predominantes de polibutadieno y poliestireno. La polimerización del estireno se indica por la flecha $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. En (b), uno o ambos componentes del sistema polimeriza, lo que causa la separación de fases cuando se alcanza el grado crítico de polimerización.

2.4.3. Agitación, inversión de fases y entrecruzamiento

El punto crucial para obtención de las diversas morfologías en el HIPS corresponde al paso $1 \rightarrow 2$ de la figura 2.4a, donde tanto la reacción de injerto como la inversión de fases se encuentran en un balance sensible a la agitación [20]. Incluso la fase continua inicial elastomérica podría permanecer como tal si en el medio de reacción no existiera un sistema de agitación [10] debido a la estabilización de la fase hulosa por entrecruzamiento, tal y como se observa en la figura 2.5 [24].

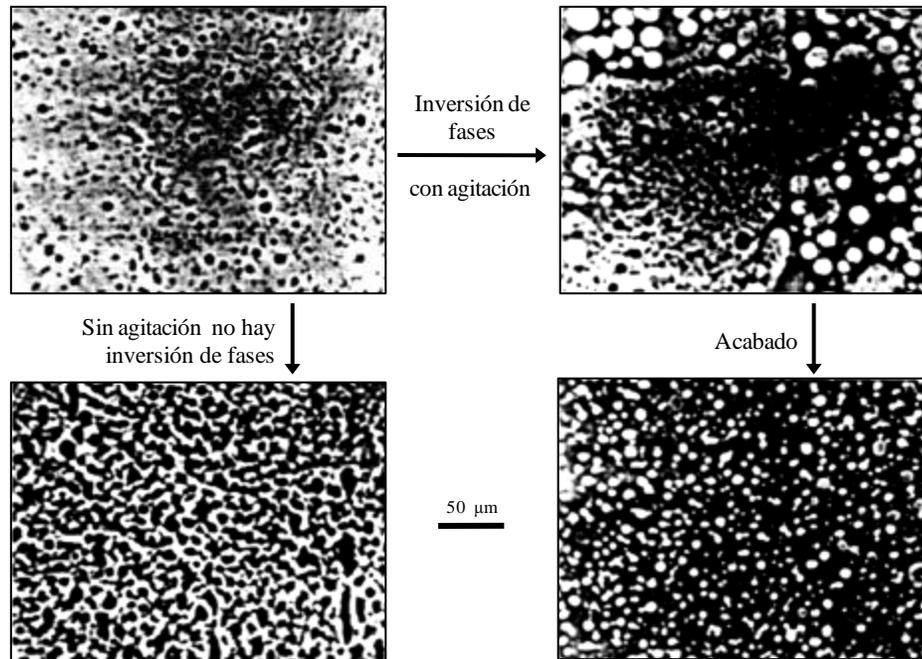


Figura 2.5. Desarrollo de las fases en el HIPS con y sin agitación, tal y como se indica en la conocida patente de Aмос.

La introducción de esfuerzos de corte en el sistema de reacción es conocida desde 1954, cuando DOW Chemical Company patentó el uso de agitación, aunque la patente fue invalidada en Estados Unidos debido a los estándares existentes en esa época [24].

La inversión de fases consiste en un cambio de la composición de la fase continua inicial de PB por la composición de la fase dispersa inicial de PB [26]. Esta IF conlleva un cambio morfológico del medio de reacción a diferentes conversiones tal y como se muestra en la figura 2.6 [18].

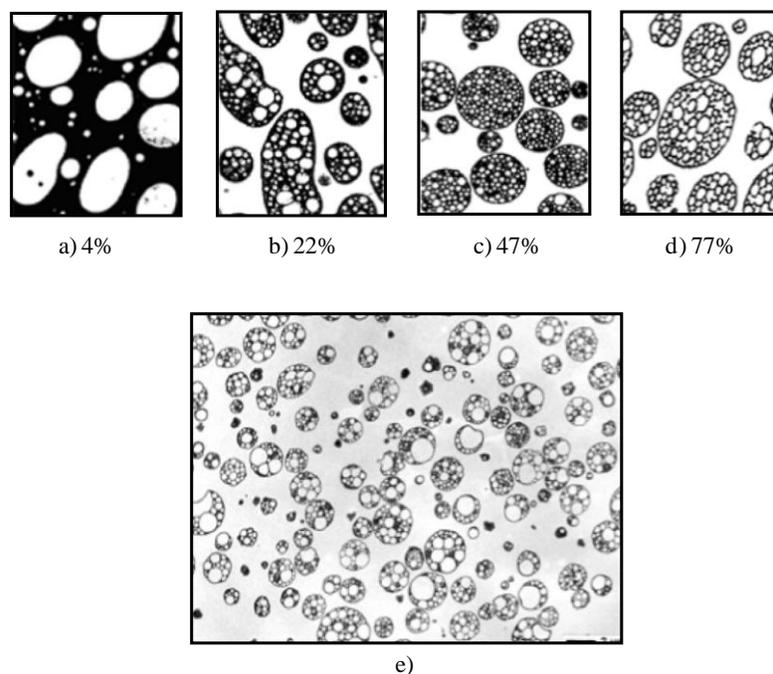


Figura 2.6. Micrografías vistas por TEM de diferentes muestras tomadas durante la formación de HIPS (a-d), los porcentajes corresponden a la conversión. En el inciso e) se muestra el estado final; la region negra corresponde a la fase de PB.

Los copolímeros producidos “*in situ*” se localizan en la interfase actuando como estabilizantes, además influyen en la formación y distribución del tamaño de las partículas dispersas de hule [18], debido al papel que juegan en la actividad interfacial [10].

2.5. Variables de síntesis para el HIPS y el MBS

2.5.1. Iniciación radicalica

El proceso industrial de polimerización de PS, HIPS y MBS se lleva a cabo de forma radicalica mediante la adición de un iniciador, aunque también está presente la autopolimerización [26, 27]. La terminación de manera general ocurre por recombinación, sin embargo cuando se incrementa la temperatura, la terminación por desproporción se ve favorecida [1]. La síntesis de HIPS se pueden realizar con una gran variedad de iniciadores, pero cuando se utiliza un iniciador radicalico no selectivo ocurren de forma simultánea las reacciones de homopolímero de St y las reacciones de injerto de PS en el hule [25].

La selección del iniciador a emplear depende de su tiempo de vida media, pues lo que se quiere es que el iniciador sea una fuente de radicales libres que asegure la polimerización a la temperatura seleccionada [26].

2.5.1.1. Tipos de iniciadores

2.5.1.1.1. Iniciadores azo

Los iniciadores azo más útiles contienen al grupo azo enlazado a carbonos terciarios que además están unidos al grupo nitrilo. Un ejemplo de éste tipo de iniciadores es el 2,2'-azo(bisisobutiromitrilo) (AIBN), como se muestra en la figura 2.7 [28]. Los carbonos radicálicos terciarios reaccionan únicamente con las unidades 1,2-vinílicas, a diferencia de los peróxidos [6]. Los compuestos azo se descomponen en radicales alquilo sustituidos y liberan nitrógeno gaseoso, el cual puede ser un inconveniente porque el polímero sólido final puede contener muchas cavidades diminutas [26].

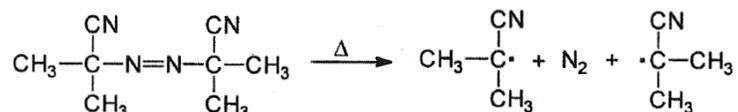


Figura 2.7. Formación de radicales primarios a partir de la descomposición del AIBN.

2.5.1.1.2. Iniciadores peróxidos

Los compuestos peróxidos orgánicos e inorgánicos son ampliamente utilizados porque se solubilizan en disolventes orgánicos como en monómeros, por ello pueden utilizarse en reacciones llevadas a cabo en solución, en masa o en suspensión [26], además, cuando se requiere producir injertos en las cadenas de hule se utilizan peróxidos que producen radicales fenilo, benzoiloxi y tert-butoxi.

En la figura 2.8 se muestra la descomposición progresiva del peróxido de benzoílo (BPO), inicialmente en radicales benzoiloxi (50°C - 80°C), los cuales se unen preferencialmente a los dobles enlaces, y posteriormente al someterse a mayores temperaturas, se generan radiales fenilo que son mas reactivos hacia los hidrógenos alílicos [6, 26].

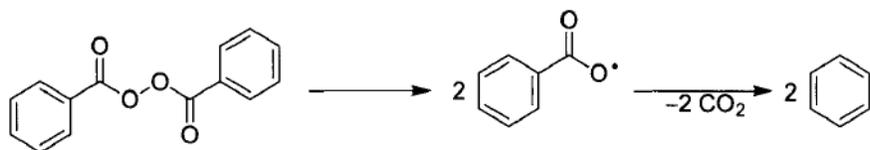


Figura 2.8. Descomposición inicial del BPO en radicales benzoiloxi (50°C - 80°C) y posterior generación de radiales fenilo con la eliminación de CO₂ cuando el iniciador se somete a temperaturas mayores.

Otro iniciador peróxido es el perbenzoato de tert-butilo (PBTB), el cual se descompone formando acetona y radicales metilo y benzoiloxi (figura 2.9 [26]).

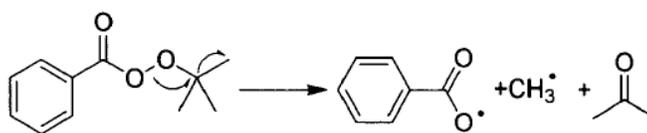


Figura 2.9. Generación de radicales metilo y benzoiloxi a partir de la descomposición del PBTB.

2.5.1.1.3. Iniciadores multifuncionales

El éxito en el uso de iniciadores multifuncionales en la preparación de los copolímeros de injerto reside en la cinética y del mecanismo de formación de los radicales [23, 29].

A nivel industrial, para producir PS o sus copolímeros, los reactores operan a temperaturas entre 90-180°C, así que al utilizar un peróxido que se descompone muy lentamente, la eficiencia total del reactor será baja, pero no es conveniente incrementar la temperatura porque se obtendrían polímeros con bajo peso molecular, así que para solucionar eso se podría cambiar el iniciador por uno de rápida descomposición, pero probablemente ocurrirían reacciones de autoaceleración. Así que una forma de solucionar estos problemas es hacer uso de iniciadores multifuncionales [6].

Al utilizar iniciadores multifuncionales del tipo peróxido en la síntesis de HIPS se puede disminuir del tiempo de prepolimerización e inducir la inversión de fases a menores conversiones, con lo que se reduce el tiempo total de reacción incluso en un 38%, en comparación del uso de iniciadores monofuncionales. Además de que las características moleculares y las propiedades finales del producto no se ven afectadas [16].

Con el uso de iniciadores bifuncionales en la síntesis de HIPS, el porcentaje de injerto es particularmente alto durante la etapa de prepolimerización, esto se debe a que la velocidad de salida del hidrógeno alílico es mayor que la velocidad de homopolimerización de estireno, por lo cual son más efectivas las reacciones de injerto de estireno en el polibutadieno (PB) [30]. Otra característica que se tiene al utilizar iniciadores multifuncionales en lugar de monofuncionales es que se obtienen mayores pesos moleculares de la matriz y de las cadenas injertadas.

En este trabajo el iniciador multifuncional (bifuncional) que se utilizó fue el Luperox 256, cuya estructura se muestra en la figura 2.10 [31].

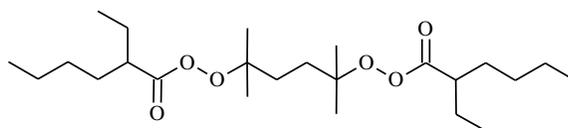


Figura 2.10. Estructura química del iniciador bifuncional Luperox 256.

2.5.1.1.4. Iniciación térmica

La polimerización auto-iniciada por incremento de la temperatura ocurre con el estireno [32] y en algunos monómeros tipo estireno sustituidos. El mecanismo de iniciación del estireno [33] involucra la formación de un dímero tipo Diels-Alder de estireno (figura 2.11a) seguido por una transferencia de un hidrógeno del dímero a la molécula de estireno (figura 2.11b).

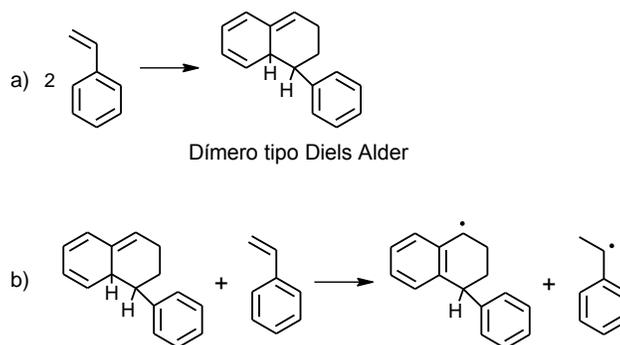


Figura 2.11. Mecanismo de iniciación térmica del St. En a) se observa la formación de un dímero tipo Diels-Alder. b) Transferencia de un hidrógeno del dímero a otra molécula de estireno.

También se ha reportado la auto iniciación térmica del metacrilato de metilo (MMA), cuyo mecanismo involucra la formación de un biradical seguida de una transferencia de hidrógeno, lo que convierte el biradical en monoradical (figura 2.12 [33]).

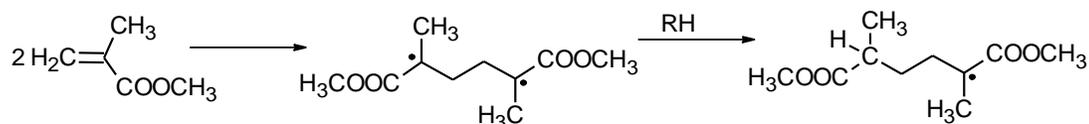


Figura 2.12. Auto iniciación térmica del MMA mediante la formación de un biradical seguida de una transferencia de hidrógeno de otra especie para formar el monoradical.

Estas reacciones son de gran importancia porque debido a las temperaturas de descomposición de los iniciadores, generalmente estarán presentes en el medio de reacción.

2.5.1.2. Concentración del iniciador

DE gorma general, cuando se requiere disminuir el tiempo de reacción en los sistemas tipo batch se incrementa la concentración de iniciador, sin embargo esto disminuye el peso molecular de las cadenas de polímero [6] y se generarán más injertos que compatibilizan mejor las fases por lo que el tamaño de partícula disminuye [7]. Además el tamaño de las partículas hulosas en el HIPS está relacionado con los cambios de peso molecular en la fase dispersa y continua debido a su relación con las propiedades reológicas en fundido, y con la viscosidad de las soluciones.

2.5.2. Hule

Para la síntesis de HIPS se pueden emplear diferentes tipos de elastómeros y la elección del mismo depende de las características finales que se pretendan obtener en el material.

2.5.2.1. Tipos de elastómeros

Existe una gran variedad de elastómeros, algunos provenientes de fuentes naturales como la gutta-percha y el hule natural, algunos otros obtenidos mediante la homopolimerización sintética de isopreno y butadieno, así como una gran variedad de copolímeros de estireno-butadieno, nitrilo-butadieno, etileno-propileno, entre otros [34].

2.5.2.1.1. Hule natural

El hule natural tiene una estructura altamente regular, contiene casi un 100% de configuración *cis*-1,4, por lo que tiende a cristalizar espontáneamente a bajas temperaturas. Este tipo de hule posee una elevada elasticidad, pegajosidad, resistencia tensil, al rasgado y a la abrasión [4].

2.5.2.1.2. Poliisopreno

El poliisopreno sintético tiene un comportamiento muy similar al hule natural, adopta mayoritariamente la configuración *cis*, tiene buena pegajosidad (si no ha sido entrecruzado), resiliencia, alta resistencia tensil y a la rasgadura térmica [4]. El poliisopreno (sintético) y el hule natural comparten la misma química de monómero. Sin embargo entre ellos existen ciertas diferencias [4, 34]:

- 1) El PI es más uniforme y transparente que el hule natural.
- 2) Las propiedades químicas y físicas del PI son más consistentes que las del hule natural, debido al origen de éste último.
- 3) El PI es menos polidisperso, por lo que presenta una menor tendencia a la cristalización inducida por estiramiento.
- 4) El PI es más fácil de procesar porque su peso molecular es menor que el del hule natural.

El PI sintético, al igual que el hule natural requiere protección contra el oxígeno, ozono y luz durante su procesamiento debido a las insaturaciones de la cadena principal.

2.5.2.1.3. Polibutadieno

Inicialmente el polibutadieno se obtuvo por emulsión, pero se comercializó hasta su producción en solución utilizando sistemas aniónicos de butil-litio [2], y con catalizadores Ziegler-Natta, con los cuales se obtiene configuración *cis*-1,4 superior al 93% (PB alto *cis*) [4]

La composición de la microestructura del PB influye en gran manera sus propiedades, en éste caso, las uniones del tipo *cis*-1,4 son muy flexibles, lo que da lugar a valores de Tg bajos (-100°C). Esta elevada flexibilidad le proporciona al PB alto *cis* elevada resistencia a la abrasión, es decir, un PB alto *cis* al ser sometido a deformaciones rápidas no se rompe a

consecuencia de la rápida movilidad de segmentos de cadena, [35] Además, debido a la elevada flexibilidad de las cadenas, la generación y acumulación de calor en el hule bajo condiciones dinámicas es baja [36], así como también presenta una mayor resistencia a la fatiga, al rasgado y mayor resiliencia que el hule natural e incluso que la mayoría de otros hules comerciales [4].

El PB alto *cis* presenta una elevada atracción intermolecular que se ve reflejada en su pegajosidad, además de que también presenta una elevada atracción entre las cadenas y las cargas en caso de ser adicionadas durante el proceso de formulación, lo cual incrementa su tolerancia a aceites y negro de humo [4, 35].

La estructura altamente regular del PB alto *cis* favorece cierto grado de cristalinidad bajo condiciones determinadas, entre ellas se encuentra la temperatura, ya que este hule cristaliza a 3°C, así como también presenta cristalización inducida debido a la aplicación de una deformación uniaxial del hule que genera un ensamblaje temporal de las cadenas poliméricas estiradas y con ello una disminución de la entropía favoreciendo con ello la cristalización del polímero [35, 37].

Además, la cristalización del PB alto *cis* incrementa su resistencia al crecimiento de grietas en los hules entrecruzados [38].

El PB es uno de los hules de propósito de síntesis general más importante. Existen diversas áreas en las que se emplea: producción de llantas [13], modificación de termoplásticos – HIPS [35] y ABS, productos de hule técnicos, como cintas transportadoras, bandas de transmisión, cobertura de mangueras, suelas de zapatos, sellos, cubierta de rodillos y en la cobertura de las pelotas de golf [39] y en la síntesis de copolímeros de estireno-butadieno [25, 40, 41, 42].

Para la síntesis de HIPS, el tipo de polibutadieno a utilizar (contenido de configuración *cis*, *trans* y/o vinilo) tiene un impacto directo en la morfología de las partículas de hule que se forman. Cuando se emplea polibutadieno alto-*cis* (con un 96-98% de isómero 1,4-*cis*), en la preparación de HIPS y MBS, se requiere una gran cantidad de energía para fracturarlos incluso a bajas temperaturas, es decir una elevada resistencia al impacto, así como excelente desempeño en pruebas de tensión. Esta mejoría se debe a que la T_g del PB alto *cis* se encuentra muy por debajo de la temperatura ambiente ($\sim -100^\circ\text{C}$), además, de acuerdo a Rovere *et al.*,

cuando se comparan diversos HIPS sintetizados con diferentes grados de hule, pero con tamaño de partícula promedio y fracción volumen aparente equivalente, se ha encontrado que los HIPS con alto contenido de *cis* necesitan mucha más energía para propagar las microfallas en una prueba de fractura, en comparación con los HIPS sintetizados con PB bajo *cis* [12].

2.5.2.2. Concentración de hule

La cantidad de hule que se puede adicionar en los HIPS comerciales obtenidos por polimerización en masa se limita al 14% en peso, debido a la alta viscosidad del medio, sin embargo esta limitante se compensa con la cantidad de PS ocluido en las partículas hulosas, las cuales pueden aumentar la fracción de volumen de la fase dispersa de 10-40% [22].

Los diferentes grados de HIPS se clasifican por su contenido de PB en: semi-resistentes al impacto (3-6 % PB) y resistentes al impacto (6-10 % PB). Sin embargo el criterio más útil corresponde al contenido de gel (masa del PS ocluido + PS injertado en el PB + PB empleado), el cual se obtiene respecto a la cantidad de hule utilizado, y que por lo general es igual a tres o cuatro veces la cantidad de hule añadido [2].

2.5.3. Agente de transferencia de cadena

En las reacciones de polimerización del tipo radicalica, el proceso de transferencia de cadena ocurre entre un radical en propagación y una molécula no radicalica (X-Y) tal y como se muestra en la figura 2.13 [23]. Cuando el radical está unido a una cadena, la transferencia termina el crecimiento de la misma al mismo tiempo que se forma un radical nuevo (Y·) capaz de iniciar una nueva cadena polimérica.

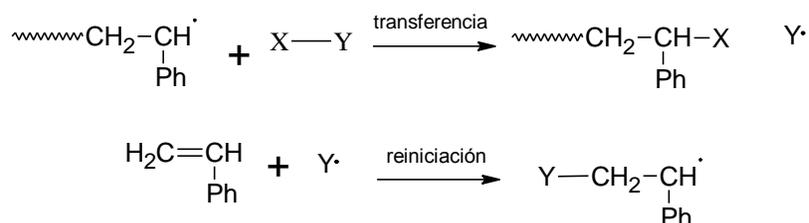


Figura 2.13. Terminación del crecimiento de la cadena por transferencia de cadena a una molécula no radicalica y formación de un nuevo radical.

En un sistema de reacción, prácticamente cualquier sustancia presente puede actuar como agente de transferencia, es decir, el iniciador, monómero, polímero, disolvente e incluso impurezas. Sin embargo, estos agentes también pueden ser moléculas específicas que se añaden deliberadamente al medio de reacción. Un ejemplo de éste tipo de moléculas son los mercaptanos (RSH, donde R=grupo alquilo y S=átomo de azufre) como el tert-dodecil mercaptano (TDM), que da como resultados polímeros con grupos finales del tipo RS- y H-[43].

Los agentes de transferencia se emplean en gran medida tanto en la industria como a nivel laboratorio para controlar:

- 1) El peso molecular de los polímeros.
- 2) La velocidad de polimerización y el carácter exotérmico de la reacción (minimizando el efecto gel o Norris Trommsdorff).
- 3) Los grupos finales del polímero [23].

Debido a que los agentes de transferencia propician la terminación anticipada o prematura de las cadenas de polímero, se provoca una disminución del peso molecular [1], que a su vez disminuye la viscosidad del medio [23], y de acuerdo a Chen *et al.*, la baja viscosidad del medio de reacción en la síntesis de HIPS, es uno de los factores que propician que el tamaño de partícula de hule sea mayor [30].

Además, al utilizar agentes de transferencia de cadena en la síntesis de HIPS, se incrementa el tamaño de las partículas de hule debido a tres factores: las cadenas de PS de bajo peso molecular tienden a acumularse dentro de las oclusiones, un incremento de la tensión interfacial debida a la disminución de la eficiencia de injerto sobre el hule y a la disminución de tamaño del copolímero injertado (longitud de cadena cinética) [44].

2.5.4. Velocidad de agitación

La velocidad de agitación o esfuerzo de corte empleado en el sistema de reacción juega un papel importante en la síntesis de HIPS y MBS ya que la formación y determinación de tamaño de las partículas de hule ocurre únicamente en presencia de esfuerzo de corte durante el intervalo crítico de PI. En ausencia, o con insuficiente esfuerzo de corte se obtienen redes

interpenetradas de PS-hule [10]. Así mismo se ha encontrado que el tamaño de partícula puede controlarse durante el periodo de inversión de fases mediante la velocidad de agitación, y de forma más general, se ha visto que a mayor velocidad de agitación se obtiene un tamaño de partícula menor [30].

2.6. Morfología de las partículas elastoméricas

La tenacidad del HIPS está relacionada con el tamaño y forma de las partículas de hule, los ejemplos más típicos de las diferentes morfologías se muestran en la figura 2.14 [6].

En la síntesis de HIPS, el PS formado dentro de las partículas de hule puede dirigirse hacia la fase continua únicamente a bajas conversiones, por ello conforme avanza la polimerización el PS formado permanece confinado dentro de las partículas, incrementando con ello el volumen efectivo de la fase hulosa y a su vez la resistencia al impacto en el HIPS [24].

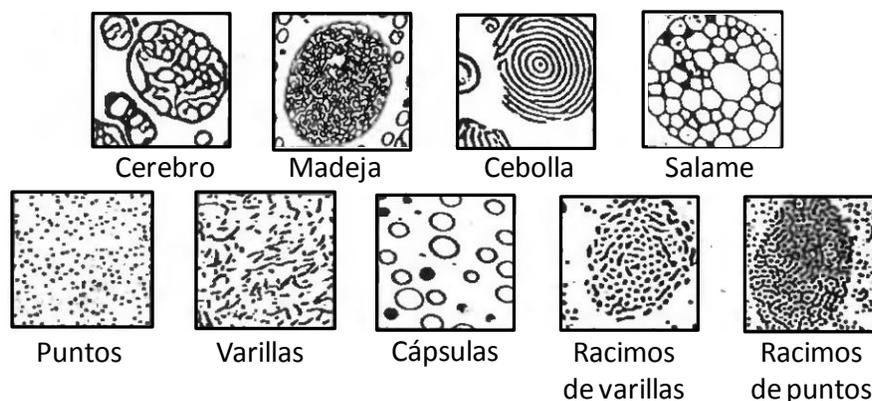


Figura 2.14. Posibles morfologías de las partículas de hule en el HIPS.

2.6.1. Morfología y relación con el comportamiento mecánico del material

La relación entre el tamaño de partícula elastomérica y la respuesta del material en pruebas mecánicas se debe a que las partículas de mayor tamaño, como las tipo salami y tipo cápsulas (core shell) absorben y disipan energía en forma de microfallas, además, éste tipo de morfología contienen oclusiones de PS en su interior que actúan como “relleno duro”, proporcionándoles una componente adicional de absorción de energía mediante un mecanismo de aplamamiento central [19]. A su vez, estas mismas oclusiones de PS, al comportarse como relleno duro de las partículas, incrementan el módulo elástico del polibutadieno [26].

En el extremo contrario se encuentran las morfologías más pequeñas como las de puntos y de varilla incapaces de actuar como concentradores de esfuerzos o de disipar la energía absorbida en forma de microfallas o “crazes” en la matriz de PS durante pruebas de fractura, es decir, no tienen la habilidad de incrementar la deformación plástica en la fase continua de PS [44].

2.7. Respuesta mecánica de los materiales poliméricos multifase

En un HIPS al someterlo a un impacto, las partículas de hule absorben la energía y la disipan hacia la matriz en forma de fluencias locales llamadas microfallas [19] o “crazes”. A mayor tamaño de partícula y/o volumen y menor distancia entre ellas, mayor será su capacidad de extender la deformación de la matriz de PS. En ocasiones la formación de las microfallas se ve reflejada a nivel macroscópico a través de la aparición de una mancha blanca después de que la pieza es golpeada o doblada, éste fenómeno recibe el nombre de stress whitening o blanqueamiento [10].

El mecanismo de deformación involucra tres etapas importantes (ver figura 2.15 [19]):

- I. Deformación elástica. Es el resultado de la concentración de esfuerzos alrededor de las partículas de hule (y en algunos casos) por la cavitación de las partículas.
- II. Deformación plástica por reblandecimiento. Está caracterizado por la cedencia local de la matriz, a través de múltiples microfallas (fibrillas de PS homogéneas) o por una gran fluencia de corte.
- III. Reforzamiento por deformación en la zona de cedencia. Ante un esfuerzo muy grande, se presenta una deformación muy grande de la fase hulosa, lo cual ayuda significativamente sobre todo cuando el contenido de hule es alto. En muestras con muescas o fisuras, las partículas de hule detienen la propagación de la grieta, con lo cual se previene el rompimiento prematuro de la muestra [19].

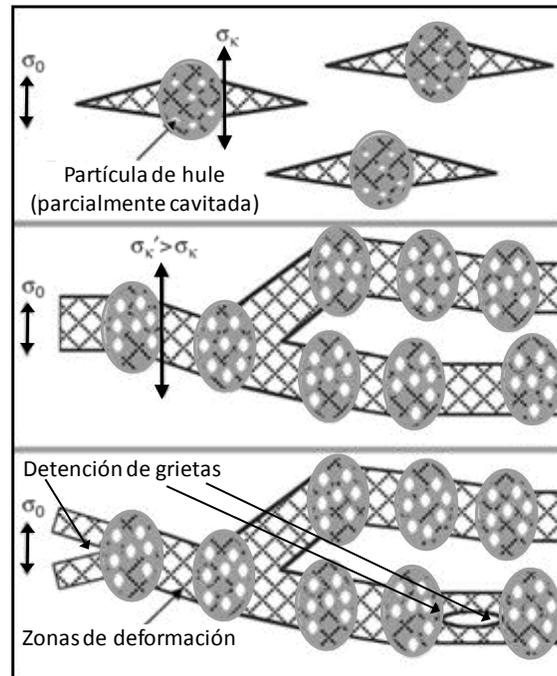


Figura 2.15 Ilustración esquemática del mecanismo de reforzamiento de las partículas de hule (σ_0 esfuerzo aplicado, σ_k concentración de esfuerzo en una sola partícula, σ_k' incremento de la concentración de esfuerzos debido a la superposición de campos de esfuerzos).

Diversos reportes en la literatura [45, 46, 47] indican que la cavitación de las partículas de hule precede a la formación de las microfallas y que los agrupamientos de partículas de hule generan reforzamientos superiores [46, 47]. Mientras que las partículas grandes son las únicas efectivas para detener grietas [19, 48]

Okamoto *et al.* [49] compararon el comportamiento de dos HIPS con población bimodal de tamaños de partícula, concluyendo los siguientes puntos:

- Las microfallas se forman en dirección perpendicular a la dirección de la tensión y son generadas a partir de la superficie de partículas más grandes.
- Un HIPS con población bimodal de tamaño de partículas de hule presenta mejor resistencia al impacto que los HIPS con población unimodal. Debido a que la longitud de las microfallas generadas con el primer tipo de población es mucho mayor la longitud de las microfallas que se forman en el HIPS unimodal.
- A partir de microfallas generadas en las partículas de mayor tamaño se inducen microfallas menores que puentean a las partículas pequeñas de hule vecinas.

- Un HIPS de población bimodal de tamaños de partícula presenta mayor resistencia mecánica a mayor diferencia entre los tamaños de partícula, debido a que se obtiene una mayor absorción de energía [49].

2.7.1. Análisis dinámico-mecánico

Cuando se comparan un material sin modificar con uno reforzado por un elastómero, se observa que la matriz polimérica de los materiales reforzados es más móvil y con mayor tendencia al flujo viscoso a temperatura ambiente. Lo que resulta en una tenacidad incrementada, es decir, el material tiene mayor capacidad para absorber energía por deformación plástica en lugar de agrietarse o fracturarse únicamente [50].

En un DMA de un material reforzado se observan dos picos de pérdida: uno a temperaturas bajas, como consecuencia de la transición vítrea del hule y el otro, a temperaturas elevadas, el cual corresponde a la transición vítrea de la matriz [51].

El área bajo la curva de $\tan \delta$, en la región de transición del hule, corresponde a la tenacidad del material [52]. Así que para poder expresar la tenacidad en función del área bajo la curva de $\tan \delta$, Sacher [53] propuso la siguiente expresión (ecuación 2.1).

$$\text{Tenacidad (lb-in/in}^3\text{)} = (1.606 * 10^4 \text{ área de } \tan \delta - 352) \quad (2.1)$$

La ecuación anterior nos permite relacionar los valores de resistencia al impacto con las áreas bajo las curvas de $\tan \delta$ correspondiente a la T_g del hule, que se obtiene de los análisis dinámico-mecánicos, que a su vez representa la tenacidad del material.

2.7.2. Resistencia al impacto Izod

En general, los ensayos de resistencia al impacto son medidas de la tenacidad o capacidad de una muestra de resistir un golpe, estos ensayos dan una idea aproximada del comportamiento que tendría una pieza hecha del material al someterse a una caída desde una altura determinada o al ser expuesta a un golpe [54]. La norma ASTM D 256 corresponde al método Izod que se utiliza para la determinación del comportamiento de un material a elevadas velocidades de deformación. La determinación de la energía absorbida por las muestras se hace midiendo la altura de elevación del martillo después de impactar una probeta estandarizada

que cuenta con una muesca que concentra los esfuerzos en el área, promoviendo así la fractura y haciendo insignificante la pérdida de energía por deformación de la muestra [55].

Existen reportes que indican que la resistencia al impacto se incrementa principalmente cuando existe una buena adhesión (relacionada con eficiencia de injerto) entre la matriz y las partículas de hule y cuando la fracción volumétrica de partículas elastoméricas es alta [56].

2.8. Aspectos históricos de los sistemas catalíticos

El butadieno y el isopreno son los dienos conjugados más utilizados para la producción de hule sintético. La primer síntesis de polibutadieno (PB) se realizó con sodio metálico en 1930 [57], pero tenía poca resistencia mecánica a bajas temperaturas debido a la diversidad en su conformación [58]. En 1940 mediante los catalizadores Alfin (formados por un cloruro de alquilo, sodio metálico, un alcohol y una olefina) [59, 60] se obtuvieron PB de peso molecular muy alto, por lo que fue necesario utilizar dihidronaftaleno para regular el tamaño de las cadenas [58].

En 1950 se descubrió la polimerización en solución iniciada por un anión metálico, inicialmente proveniente de sodio metálico y posteriormente de butil litio, lo que dio origen a la producción para su comercialización de polibutadienos y poliisoprenos [61].

En 1954 empezó la polimerización con catalizadores tipo Ziegler-Natta, después de que Natta descubrió la polimerización propileno [62], *cis*-1,4-poliisopreno [63], *trans*-1,4-poliisopreno [64], *cis*-1,4 polibutadieno [65] y vinil-1,2 polibutadieno [66]. Estos polímeros fueron sintetizados empleando TiCl_4 , el TiCl_3 o $\text{Ti}(\text{OR})_4$ y alquilaluminios [67].

En 1960 empezó la explotación de los catalizadores preparados con base en lantánidos y actínidos que permiten generar polímeros con elevada regularidad configuracional cuando las unidades monoméricas contienen sitios de estereoisomerismo (los dobles enlaces internos y ocasionalmente los átomos de carbono terciarios) [58].

Incluso con los catalizadores de estos metales se obtienen polímeros con mayor contenido de unidades *cis*-1,4 que con los catalizadores de metales que se encuentran en el bloque *d* de la tabla periódica como el Ti y Co. Los catalizadores de cerio (Ce), neodimio (Nd) y uranio (U) son altamente efectivos, sin embargo los catalizadores de U, dejan residuos radiactivos en el

polímero [68]. Por otra parte, en 1964 la Union Carbide Corporation (UCC) mostró la superioridad de un sistema catalítico terciario formado por Ce, un alquilaluminio y un donador de halógenos, sobre un sistema binario también con base en un lantánido [39]. Sin embargo los residuos del catalizador de Ce afectan negativamente el desempeño del PB virgen y vulcanizado, debido a que aceleran su oxidación [69].

A mediados de 1970 la Azienda Nazionale Idrogenazione Combustibili (Roma Italia) se enfocó en el uso de alcoholatos de Nd, y poco después Bayer se enfocó en el uso de carboxilatos de Nd. Este interés se basa en: i) los catalizadores de Nd no generan residuos radioactivos (como los de uranio), ii) no catalizan la oxidación de los hules obtenidos (como los catalizadores de cerio), iii) los precios de los precursores de Nd son menores, iv) los catalizadores de Nd son los más activos dentro de la serie de lantánidos [39] y v) los catalizadores de Nd se encuentran entre los mejores sistemas para la síntesis de polibutadieno y poliisopreno con un contenido de configuración *cis*-1,4 mayor al 98% [70].

Entre los diversos PB's que existen a la fecha, los producidos con sistemas catalíticos a base de Nd son los más amigables con el medio ambiente [71], además, debido a su baja o nula toxicidad, pueden ser empleados libremente en el campo médico y en la industria farmacéutica [71, 72]. Con los catalizadores de Nd no se obtienen oligómeros, las cadenas de polibutadieno tienen elevada regularidad en su estructura, lo cual les proporciona buenas propiedades de proceso y de servicio [73]. Los catalizadores de Nd combinan exitosamente su alta efectividad y las excelentes características tecnológicas y fisicomecánicas de los polímeros producidos.

2.9. Catalizadores Ziegler-Natta con neodimio como especie activa

De forma general, podemos decir que los catalizadores de coordinación más comúnmente empleados para la polimerización de dienos conjugados son una combinación de compuestos de metales de los grupos 4 a 8 de la tabla periódica (grupo 3d) o de la serie de los lantánidos y los actínidos (grupo 4f), en combinación con alquilaluminios o hidruros de alquilaluminios. Cabe mencionar que en general, los dienos que no pueden ser sometidos a coordinación bidentada no polimerizan con catalizadores de lantánidos [58].

En las polimerizaciones como la de butadieno, la eficiencia del catalizador depende de la magnitud de la alquilación del compuesto de Nd, que a su vez está determinada por la

naturaleza del cocatalizador de alquil aluminio, de la relación molar $[Nd]/[Al]$, así como de la estabilidad de los enlaces Nd-C, los cuales dependen de la temperatura [5].

2.9.1. Funciones básicas de los activadores o cocatalizadores

Los cocatalizadores desempeñan tres funciones básicas: activación del precursor de Nd para formar la especie activa, controlar la masa molar del polímero y servir como scavenger. A continuación se da una explicación de cada una de estas funciones.

2.9.1.1. Formación de la especie activa del catalizador de neodimio

Los alquilaluminios actúan como ácidos de Lewis que eliminan halógenos o grupos alquilo del Nd, dejando sitios de coordinación libres en el metal. La longitud de la cadena del alquil-Al tiene gran impacto en su actividad, es decir, conforme aumenta el número de carbonos en la cadena del alquilaluminio se incrementaría la actividad, sin embargo las cadenas alquílicas con un número de carbonos mayor a 4 no la mejoran debido a la formación de agregados [74, 75, 76]. Incluso hay reportes que indican que los sustituyentes metilo y etilo no proveen suficiente solubilidad a las especies activas en disolventes no polares. Sin embargo, un aumento de la temperatura puede reducir la asociación de los alquilaluminios, y dar como resultado un mayor poder de alquilación del cocatalizador [76].

2.9.1.2. Control de la masa molar

Las variaciones en la cantidad de cocatalizador se expresan generalmente como relación molar n_{Al}/n_{Nd} . Y esta variación puede generar reacciones de terminación prematura o transferencia de cadena entre la cadena en crecimiento y el alquil aluminio utilizado. Por ello, si se incrementa la cantidad del cocatalizador, el equilibrio en el medio de reacción se ve favorecido en dirección de las reacciones de terminación, por lo que se obtienen polímeros con pesos moleculares menores. Esta reacción es el principal proceso de terminación en los procesos de polimerización de polibutadieno con catalizadores como $Nd(OOCR)_3-AlEt_2Cl-Al(i-Bu)_3$ [77, 78]. La reacción de terminación por transferencia de los sistemas catalíticos Ziegler-Natta puede ser representada como sigue (figura 2.16) [79]:

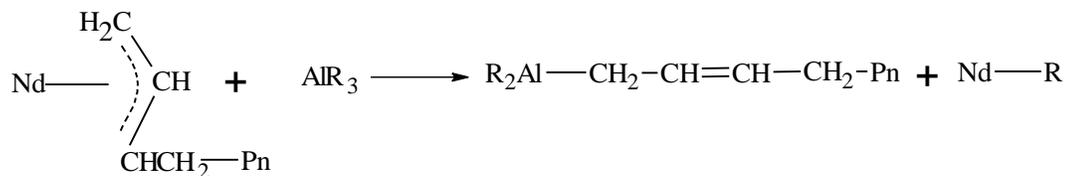


Figura 2.16. Reacción de terminación por transferencia al alquilaluminio, la cual se ve favorecida o desplazada a los productos cuando la relación Al/Nd es incrementada.

2.9.1.3. Scavenger

Los alquilaluminios son compuestos que además de activar al catalizador de Nd, reaccionan con impurezas, humedad y exceso de ácidos carboxílicos del medio de reacción debido a elevada reactividad, evitando con ello el envenenamiento del catalizador [80].

2.9.2. Microestructura y composición química del sistema catalítico

La microestructura del polímero se puede controlar mediante la composición química del catalizador y/o del cocatalizador. A continuación se presentan los puntos más representativos a tomar en cuenta.

- i) Si la especie de Nd contienen cloros (por ejemplo NdCl_3), se obtiene microestructura tipo *cis*-1,4, y de forma contraria, si la especie de Nd no contiene cloros en su estructura, (por ejemplo $\text{Nd}(\text{OCOR})_3$ o $\text{Nd}(\text{OR})_3$ y AlR_3 , donde R=cadena hidrocarbonada) se generan polibutadienos de unidades *trans*-1,4 [81].
- ii) Si se emplea un alquilaluminio (AlR_3 o AlR_2H), el polímero tendrá microestructura *cis*-1,4, mientras que al utilizar alquilmagnesios el sistemas catalíticos produce polímero altamente *trans*-1,4, incluso en un 95% a pesar de que el Nd tenga cloros en su esfera de coordinación [82].
- iii) El contenido de *cis*-1,4 aumenta conforme disminuye la longitud del alquilo debido a la disminución del impedimento estérico que genera un grupo pequeño, es decir, se permite un mayor control en la inserción *cis*-1,4 [83].

iv) El contenido de *cis*-1,4 disminuye cuando la relación molar Al/Nd incrementa. A mayor concentración de organoaluminio, se produce una excesiva alquilación o reducción del centro activo (Nd), disminuyendo con ello la cantidad de unidades *cis*-1,4 [83].

2.9.3. Adición de un donador de electrones al sistema catalítico

Debido a que la solubilidad del catalizador juega un papel muy importante en la microestructura del polímero y que los catalizadores del tipo NdX_3 son insolubles en los disolventes hidrocarbonados, comúnmente se les adiciona un donador de electrones (D), el cual mejora su solubilidad y con ello se mejora también la actividad, sin disminuir el contenido de *cis*-1,4 [39].

2.9.4. Selección del disolvente como medio de reacción

Cuando se realiza una polimerización por coordinación de dienos conjugados, es preferible utilizar hidrocarburos alifáticos saturados, pues se debe tomar en cuenta que al utilizar disolventes aromáticos se genera una coordinación competitiva por el centro activo de Nd entre los electrones del disolvente y los electrones del dieno [84].

Los catalizadores de Nd son activos en un amplio intervalo de temperaturas (-70°C a 130°C), aunque existe una disminución del contenido de unidades *cis*-1,4 conforme la temperatura de polimerización se incrementa. A nivel industrial, representa una gran ventaja que el catalizador permanezca activo en un intervalo de entre 25 - 50°C , ya que en comparación con otros procesos de polimerización con catalizadores Ziegler-Natta de Ti-, Co- y Ni-, éstos deben llevarse a cabo a temperaturas menores [78].

2.9.5. Microestructura y mecanismo de reacción por coordinación con metales con orbitales *f*

Los hules provenientes de monómeros diénicos tienen diversos isómeros, los cuales dependen del modo de adición de los mismos en la cadena polimérica. En la figura 2.17 [85] se muestran los posibles isómeros, donde el grupo "R" puede ser algún átomo como Cl (en el hule cloropreno), CH_3 en el poliisopreno, en el hule natural y en la gutta-percha, o H para el polibutadieno.

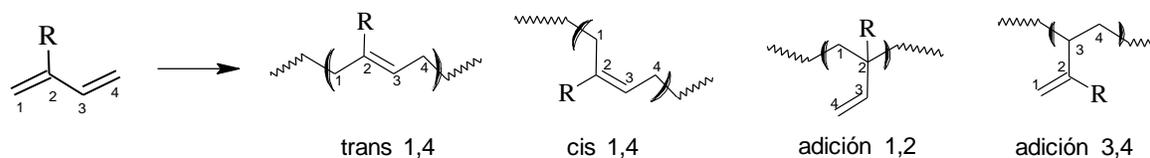


Figura 2.17. Microestructura de los elastómeros diénicos.

A partir de la figura 2.17 se deduce que el poliisopreno tener 4 diferentes isómeros, mientras que el polibutadieno, debido a su mayor simetría, únicamente pueden formar tres tipos: configuración *cis*, *trans* y del tipo vinílico lateral, éste último formado en la adición del monómero por los carbonos 1,2, la cual sería equivalente a la adición 3,4 (figura 2.18 [85]).

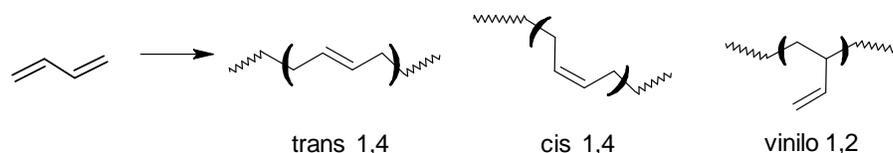


Figura 2.18. Estructuras de las unidades base del polibutadieno.

La estereoregularidad en la polimerización de dienos depende del tipo de catalizador, de los ligantes e incluso del volumen de los sustituyentes que contenga el dieno. La formación de estructuras *cis* y *trans* están determinadas por la estructura anti y syn de la última unidad monomérica que se une al catalizador y por lo tanto a la cadena en crecimiento. Un esquema posible de la formación de las unidades monoméricas *cis*-1,4 y *trans*-1,4 para la polimerización de butadieno se muestra a continuación (figura 2.19) [58].

La forma *anti* del grupo η^3 -butenil da lugar a la formación de las unidades monoméricas *cis*-1,4, mientras que la forma *syn* origina las unidades *trans*-1,4, por ello la apariencia del grupo η^3 -butenil en la forma anti o *syn* está relacionado con el modo en que el monómero se coordina al átomo de metal de la especie catalítica.

Los dienos conjugados pueden coordinarse al metal de transición (Mt) mediante un doble enlace como en caso *trans*- η^2 , o a través de dos dobles enlaces como en los casos *cis*- η^4 y *trans*- η^4 . Un monómero con configuración *trans* (como el ligante *trans*- η^2 y *trans*- η^4) se inserta entre el enlace metal-carbono, y la unidad de monómero insertada gira alrededor de su eje central para aceptar la estructura η^3 -*syn* alílica en el crecimiento de la cadena. Por otro

lado, cuando un monómero se coordina con configuración *cis* (como ligante *cis*- η^4) se forma una estructura η^3 -anti alílica.

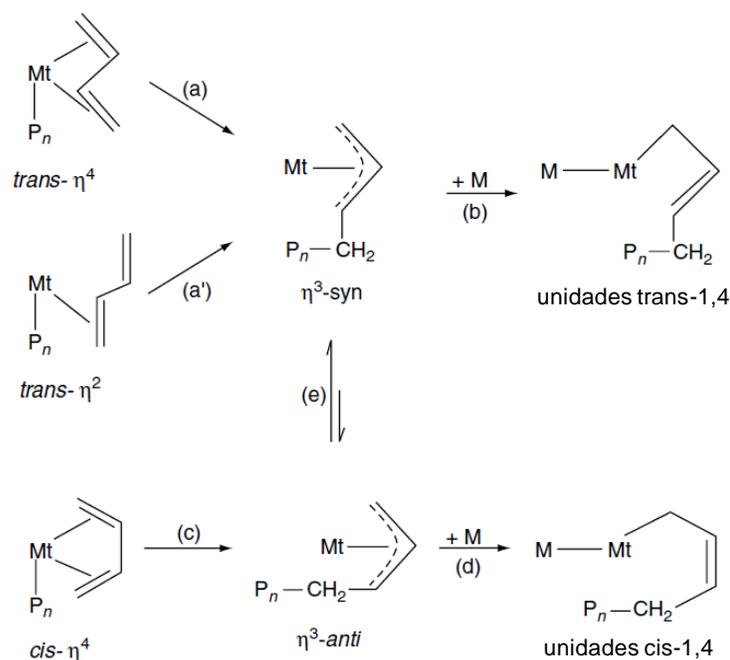


Figura 2.19. Mecanismo de formación de las unidades *cis*-1,4 y *trans*-1,4. La letra M representa una molécula de monómero, P_n representa la cadena de polímero ya formada y Mt representa al metal de transición.

Las formas *anti* y *syn* de los ligantes π -alílicos se encuentran en equilibrio, cuando no hay sustituyentes voluminosos en el C_2 del dieno, el equilibrio a temperatura ambiente se desplaza completamente hacia la forma *syn* (e), la cual es termodinámicamente más estable que la forma *anti*. Por lo tanto, las unidades monoméricas *trans*-1,4 se generan a través de la coordinación de cualquiera de las dos configuraciones, la *trans* (figura 2.19 ruta a \rightarrow b y ruta a \rightarrow b') o la *cis* (figura 2.19 ruta c \rightarrow e \rightarrow b), siempre y cuando la velocidad de isomerización (e) se mayor que la velocidad de inserción. Cuando la velocidad de isomerización es menor a la de inserción, las unidades monoméricas *cis*-1,4 se obtienen a partir de la configuración *cis* en el monómero (figura 2.19 ruta c \rightarrow d) [58].

En la figura 2.19 se observa que al adicionar un donador de electrones (base de Lewis), éste ocupa un sitio de coordinación, por lo que el monómero únicamente puede coordinarse mediante un solo doble enlace, y la coordinación bidentada resulta imposible. Por lo tanto, si se tiene un sistema catalítico que genera polímero *cis* y se le adiciona algún donador de

electrones, el contenido de *cis* disminuirá. De forma contraria, cuando se adicionan aceptores (ácidos de Lewis) de electrones se favorece la coordinación con los dos dobles enlaces del dieno. Y si una forma *anti* predomina al final de la cadena en crecimiento, el contenido de *cis* incrementa [86]. Este comportamiento ha sido observado en la síntesis de polibutadieno con elevado contenido *cis* cuando se utilizan catalizadores de Nd, ya que al haber una deficiencia de electrones en el metal, éste tiene la capacidad de coordinar al mismo tiempo los dos dobles enlaces del dieno [73].

2.9.5.1. Mecanismo de polimerización con sistemas catalíticos de neodimio

Para que se lleve a cabo la polimerización es necesaria la alquilación del átomo de Nd (figura 2.20a) y posteriormente sucede la iniciación mediante la formación del complejo del metal de transición con el sistema π -alilo (figura 2.20b) [73].

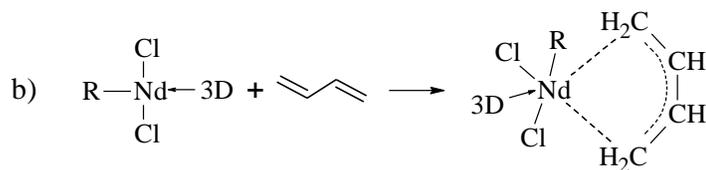
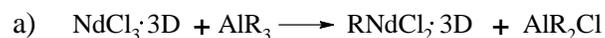


Figura 2.20. Mecanismo de polimerización con sistemas catalíticos de Nd. a) Alquilación del metal de transición seguido de b) paso de iniciación mediante la formación del complejo Nd-sistema π alilo. La letra D representa una molécula donadora de electrones y R es un radical del alquilaluminio, por ejemplo un radical alquilo.

El átomo de Nd puede formar un gran número de enlaces de coordinación debido a los lugares disponibles que existen en su orbital 4f, la ocupación de éste orbital permite que el compuesto organometálico no se descomponga, incluso hace posible el paso de propagación de la cadena, el cual corresponde al segundo paso en la reacción representado en la figura 2.21 [73].

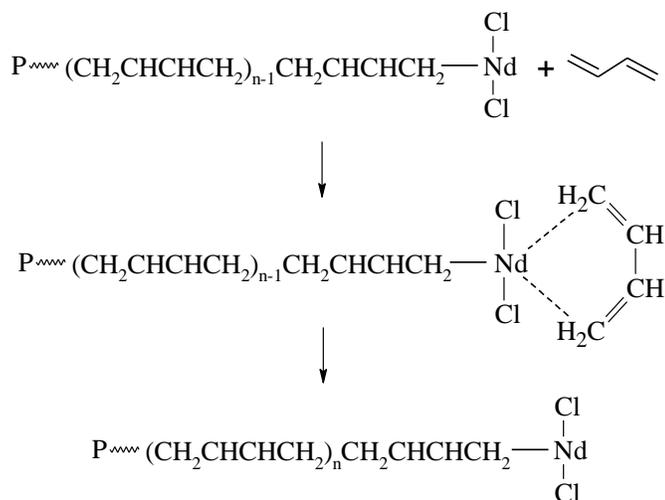


Figura 2.21. Segundo paso, propagación de la cadena donde P es la cadena de polibutadieno. En las ecuaciones no se encuentran indicadas las tres moléculas donadoras de electrones (D), pero se debe tener en mente que siempre están coordinadas al átomo de Nd proporcionándole estabilidad, al aumentar su solubilidad en el medio.

Durante la reacción de polimerización también suceden reacciones de transferencia de cadena, que a su vez están compuestas por dos reacciones espontáneas, figura 2.22 [73].

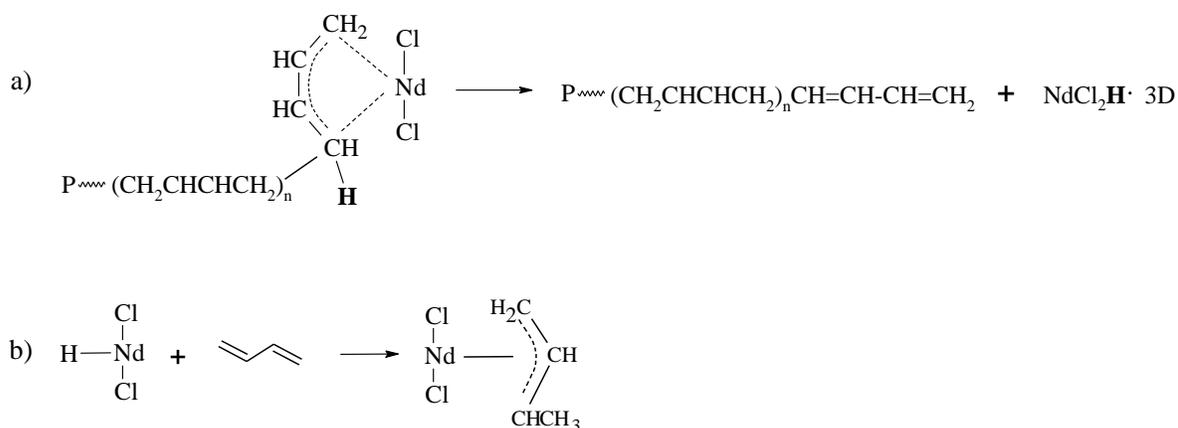


Figura 2.22. En a) se muestra la formación del complejo NdCl_2H por la salida de un hidrógeno de la cadena polimérica, así como la regeneración de los dobles enlaces conjugados al final de la cadena, mientras que en b) se representa la regeneración del sitio activo en la especie NdCl_2H mediante la propagación de una nueva cadena.

Ambas reacciones (figura 2.22) son pasos sucesivos de la transferencia de cadena espontánea en lugar de la transferencia de cadena al monómero. No obstante, la transferencia de cadena al monómero se considerará únicamente por generalidad (ver figura 2.23) [73]:

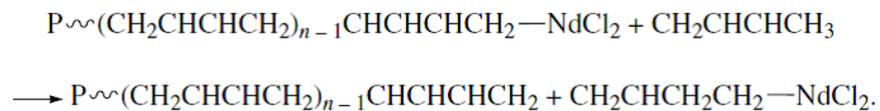


Figura 2.23. Reacción de transferencia de cadena al monómero.

Las reacciones de transferencia de cadena al disolvente son despreciables porque de antemano se escoge un disolvente alifático saturado, con el fin de evitar la coordinación competitiva con el monómero por el sitio activo del catalizador [73].

III. Hipótesis

- Se puede obtener poliestireno de alto impacto con propiedades mecánicas superiores a las del HIPS convencional (sintetizado con PB obtenido mediante polimerización aniónica) mediante el uso de PB alto *cis*, debido a que las cadenas de éste tipo de hule son altamente flexibles y su elevada movilidad disminuye su ruptura al ser sometidas a deformaciones rápidas. Además el PB alto *cis* es altamente regular y posee una gran atracción intermolecular que favorece cierto grado de cristalinidad, que como consecuencia incrementa su resistencia al crecimiento de grietas entre las cadenas de hules entrecruzadas.
- Es posible preparar un MBS de alto impacto con partículas de hule multiocluidas dispersas en una matriz de poli(estireno-metil metacrilato), empleando la técnica de polimerización en masa con agitación para una mezcla de estireno y metilmetacrilato que contiene cadenas de polibutadieno alto *cis* dispersas en ella. El PB alto *cis* permitirán la obtención de un material polimérico con bajo contenido porcentual de hule y elevada fracción volumen de partículas hulosas, las cuales mejorarán las propiedades mecánicas del producto sin incrementar su costo ni la complejidad del proceso de síntesis.
- Se sintetizará PB alto *cis* empleando el sistema catalítico $\text{NdCl}_3 \cdot 3[2\text{-etil hexanol}] / \text{TIBA}$, así como las condiciones y procedimientos que se utilizan ordinariamente en la empresa Dynasol Elastómeros S. A. de C. V., tomando en cuenta que complejo catalítico es altamente eficaz en la obtención de poliisopreno por lo que su comportamiento será similar en la síntesis de polibutadieno.
- Tomando en cuenta que sistema catalítico $\text{NdCl}_3 \cdot 3[2\text{-etil hexanol}] / \text{TEA}$ es altamente eficaz en la obtención de poliisopreno según lo reportado en la literatura, se utilizará el complejo $\text{NdCl}_3 \cdot 3[2\text{-etil hexanol}]$ junto con TIBA para la síntesis de PB alto *cis* a nivel laboratorio y posteriormente se probará su eficacia empleando las condiciones y procedimientos que se utilizan ordinariamente en la empresa Dynasol Elastómeros S. A. de C. V.,

IV. Objetivos

4.1. Objetivo general

Aprovechar las excelentes propiedades del PB alto *cis* mediante su síntesis y empleo en la obtención de HIPS y MBS, así como el estudio de forma sistemática de estos materiales con la finalidad de conocer el efecto que este hule les confiere.

4.2. Objetivos particulares

- 1) Sintetizar y evaluar diversos HIPS's y MBS's con un PB alto *cis* comercial, mediante la variación de los principales parámetros de síntesis, tales como concentración y tipo de iniciador, concentración de hule, empleo de agente de transferencia de cadena y velocidad de agitación.
- 2) Establecer una relación entre síntesis-estructura-propiedades en el HIPS y MBS sintetizados con PB alto *cis*, con la finalidad de adquirir el conocimiento del efecto aislado que genera este tipo de hule en los materiales reforzados.
- 3) Determinar las mejores condiciones de síntesis para HIPS y MBS con las cuales se obtengan materiales con resistencia al impacto elevada.
- 4) Obtener un sistema catalítico de elevada actividad basado en neodimio, el cual sea de síntesis sencilla y que permita polimerizar butadieno.
- 5) Sintetizar polibutadieno con el sistema catalítico basado en neodimio y obtener elevado contenido de unidades *cis* mediante la modificación de las principales variables de síntesis tales como cantidad de disolvente, concentración de neodimio, aluminio y cloro.
- 6) Establecer la relación entre las condiciones de síntesis y las características de los PB's sintetizados con el catalizador de neodimio.
- 7) Sintetizar HIPS y MBS empleando el PB *cis* obtenido con los criterios del objetivo 6.

V. Desarrollo experimental

La parte experimental consiste prácticamente en dos secciones. El primero indica la síntesis de un catalizador de Nd, que posteriormente se utilizará en la polimerización de dienos para la obtención de hules con alto contenido *cis*-1,4. La segunda sección consiste en obtener y evaluar el desempeño de HIPS y de MBS reforzados con polibutadieno alto *cis*-1,4.

5.1. Metodología

En la figura 5.1 se muestra la metodología experimental empleada en la síntesis del catalizador, así como la síntesis y caracterización de los hules obtenidos.

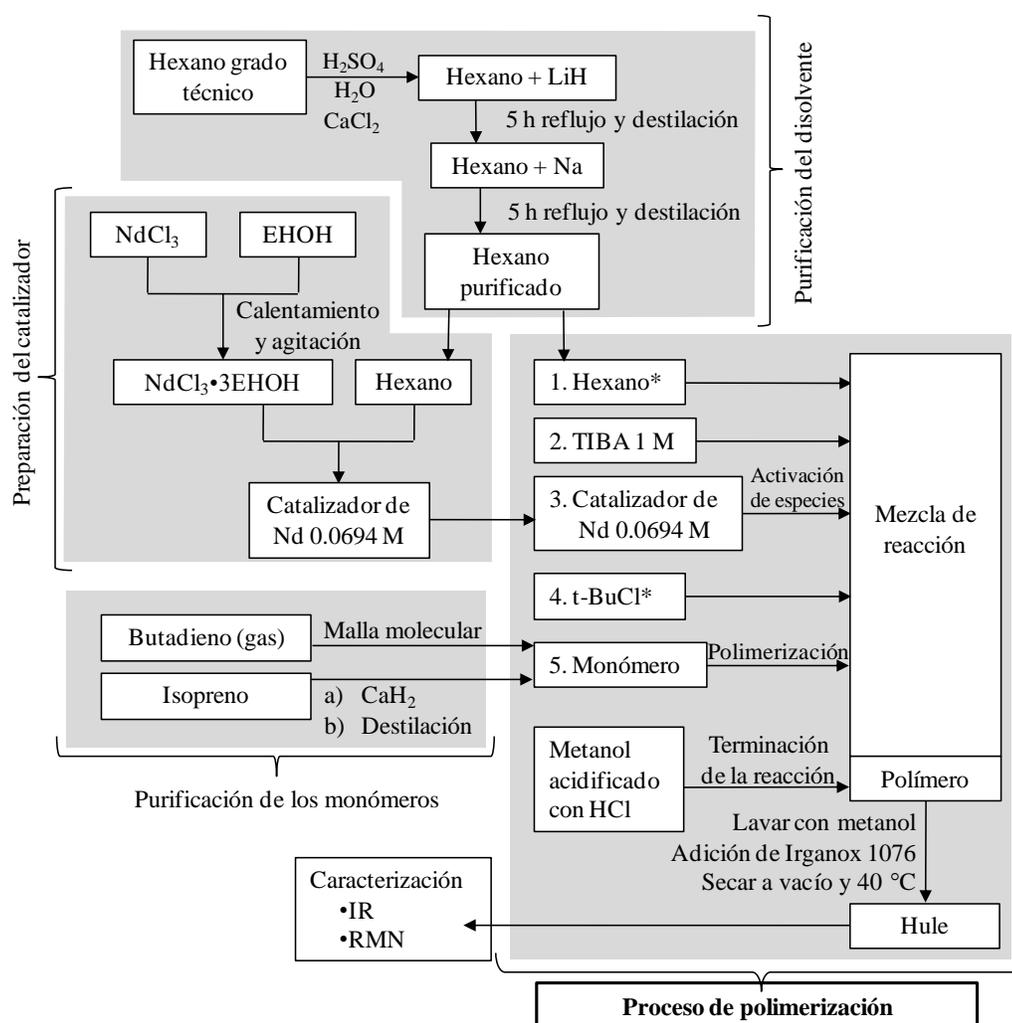


Figura 5.1. Metodología experimental para la obtención de los diversos hules.

Durante el proceso de polimerización, descrito en la figura 5.1 se encuentra marcado con un asterisco el hexano (1.) y el t-BuCl (4.), esto se debe a que alguna de las dos sustancias o ambas no se adicionaron en todas las reacciones llevadas a cabo, sin embargo, en caso de que si estén presentes, ese es el orden en que fueron añadidas. La figura 5.2 ilustra la metodología llevada a cabo para la obtención y caracterización de los materiales reforzados con PB alto *cis*.

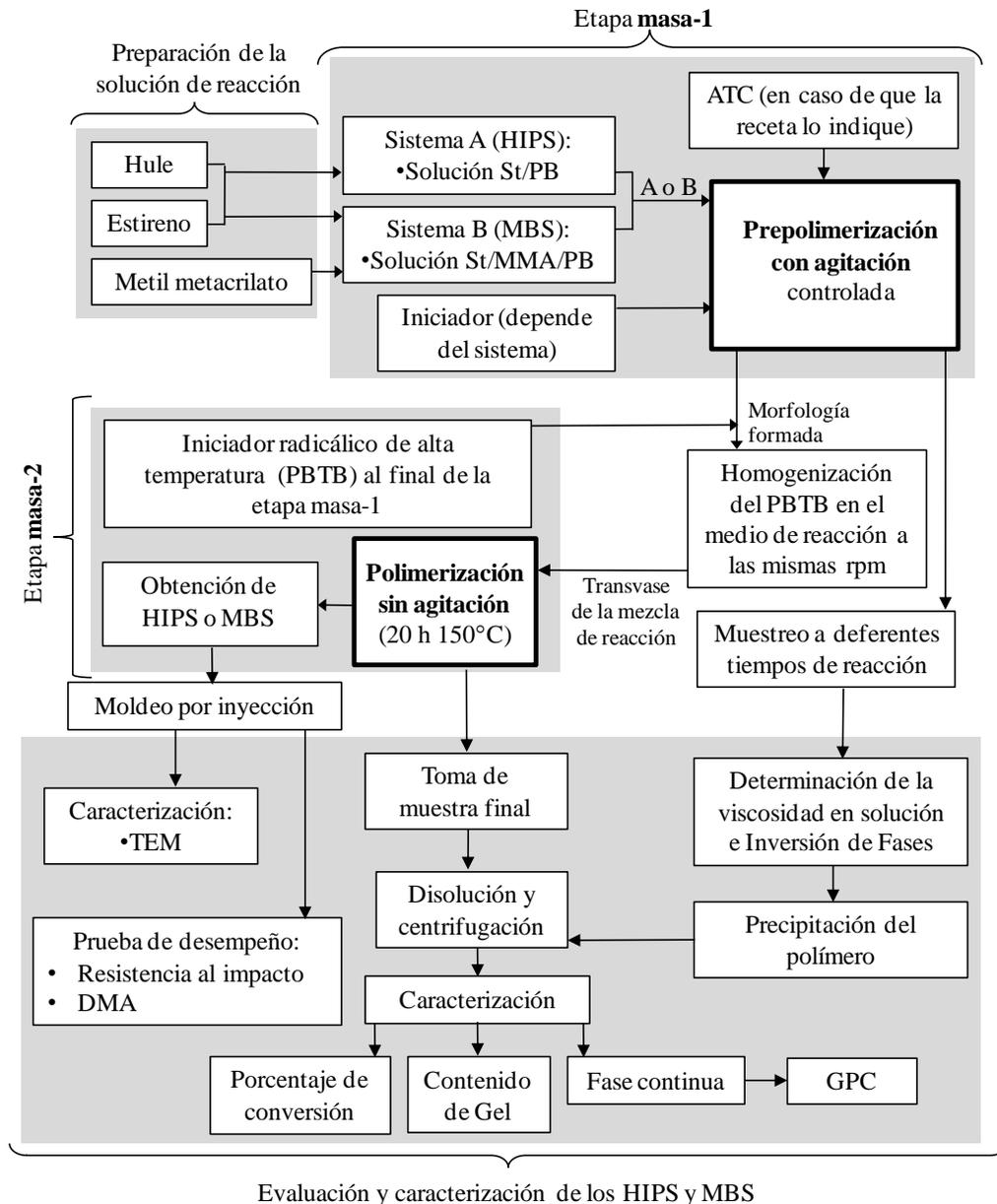


Figura 5.2. Metodología empleada para la obtención y caracterización de HIPS y MBS reforzados con PB alto *cis*.

5.2. Materias primas

Se emplearon diversas materias primas durante la realización de este trabajo. A continuación se describen las características principales de dichas materias, así como la purificación de aquellos reactivos que lo necesitaron.

5.2.1. Reactivos para la síntesis del catalizador

Para la síntesis del catalizador se empleo una sal clorada anhidra (color violeta) de neodimio, NdCl_3 , y un donador de electrones para mejorar la solubilidad de la sal inorgánica. Como donador de electrones se empleo 2-etil hexanol, el cual se purifico añadiéndole sodio metálico, dejándolo en agitación toda la noche y posteriormente destilándolo a presión reducida.

5.2.2. Reactivos para la obtención de hules

Para la síntesis de los elastómeros se necesitó catalizador, cocatalizador, especie donadora de halógenos, monómeros butadieno e isopreno, según fuera el caso y el disolvente. En CIQA el disolvente empleado fue hexano, mientras que en Dynasol Elastómeros S.A. de C. V. se empleo ciclohexano.

El cocatalizador o activador empleado es triisobutil aluminio (TIBA), al cual no se le realizó ninguna purificación previa, es decir, se empleo tal y como lo vende Sigma-Aldrich. Para su uso únicamente se preparó una solución en hexano de concentración 1 M.

Como donador de halógenos se utilizó t-BuCl, en solución, ésta solución se preparó disolviendo 1.5 g del reactivo en 40 mL de hexano (0.189 M).

El isopreno utilizado se purificó poniéndolo en contacto con hidruro de calcio para eliminar cualquier rastro de humedad que pudiera contener y posteriormente se destiló a presión reducida.

El butadieno que se empleo en CIQA fue en estado gaseoso, y para purificarlo se paso a través de una columna empacada con tamiz molecular.

El hexano empleado durante las reacciones de polimerización se purificó para eliminar cualquier rastro de impureza y humedad que pudiera contener, y el procedimiento se llevo a

cabo en varios pasos. Inicialmente el hexano se agitó con H₂SO₄ concentrado para remover hidrocarburos insaturados, alcoholes o éteres [87] que pudiera contener. Después, para eliminar los restos de ácido que quedaron en el hexano, se agitó varias veces con agua destilada hasta alcanzar su pH; a continuación el hexano se puso en contacto con cloruro de calcio durante 12 horas para secarlo. Posteriormente el hexano se separó del cloruro de calcio por decantación y se colocó en un matraz, al cual se le agregó hidruro de litio y se puso a reflujo durante 5 horas. A continuación se destiló en otro matraz, se le adicionó sodio metálico, se puso a reflujo durante 4 horas y finalmente se destiló para su uso.

En Dynasol Elastómeros S. A. de C. V., el ciclohexano y el butadieno lo purifican haciéndolos pasar a través de dos camas empacadas con alúmina activada para adsorber la humedad e impurezas. Y como parte complementaria del control de calidad del ciclohexano, hacen uso de un Turbidímetro portátil (modelo 2100P) que mide la turbidez por el método nefelométrico. La turbidez o no transparencia del ciclohexano se debe generalmente por la presencia de sólidos en suspensión no disueltos.

5.2.3. Reactivos para la obtención de materiales reforzados (HIPS y MBS)

El estireno utilizado fue grado industrial, cuyo proveedor es Poliformas Plásticas, Monterrey, México. El metacrilato de metilo, fue adquirido de Sigma-Aldrich.

El hule empleado es polibutadieno alto *cis* comercial proporcionado por Resirene S. A. de C. V., que contiene un 96% de *cis* y un 4 % *trans* y un Mw de 470000 g/mol.

Se emplearon 4 iniciadores radicalicos, tres de baja temperatura y de uno de alta temperatura, todos fueron grado analítico y se utilizaron sin purificación previa. Los iniciadores radicalicos de baja temperatura son el Luperox 256, el BPO y el AIBN, los cuales tienen un tiempo de vida media de una hora a las temperaturas de 91°C [31], 91°C y 81°C [43] respectivamente. Y el PBTB con un tiempo de vida media de una hora a una temperatura de 125°C [43], éste último se utilizó en todos los casos en la segunda etapa, donde se fija la morfología obtenida en la prepolimerización, procurando que la concentración fuera del 0.1% en relación al material que contenía el reactor al momento de su adición.

En cuanto al agente de transferencia de cadena, únicamente se utilizó ter-dodecil mercaptano (TDM), el cual fue de grado analítico de Aldrich.

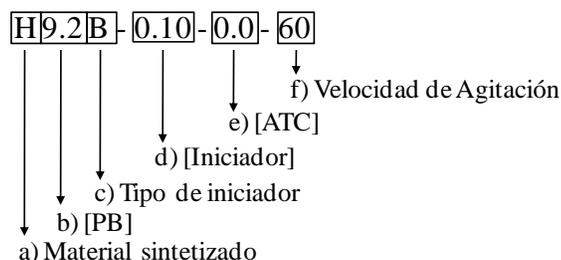
5.3. Estrategia experimental

La parte experimental comprende la obtención de diversos materiales, algunos obtenidos por polimerización por coordinación y otros mediante polimerización radicalica.

La parte correspondiente a la polimerización radicalica para la síntesis de HIPS y MBS con polibutadieno alto *cis* comercial se llevo a cabo en polimerización masa-masa. Las variables de síntesis utilizadas fueron: el tipo y concentración de iniciador, concentración de hule, incorporación de agente de transferencia de cadena, así como diferentes velocidades de agitación. De esta forma se modifica la morfología y matriz de cada sistema obtenido.

En la Tabla 5.1, se presentan las formulaciones empleadas para la obtención de HIPS y MBS, así como la velocidad de agitación empleada durante la prepolimerización (rpm = revoluciones por minuto). En esta tabla se indica el tipo de iniciador empleado en la primera etapa de la reacción (en la prepolimerización), sin embargo no se indica el uso de PBTB en la segunda etapa, esto es porque la adición de este segundo iniciador al sistema es una constante que se mantuvo en todas las reacciones.

El significado de la clave empleada para nombrar cada reacción es el siguiente. Por ejemplo, para la primera clave tenemos:



Donde:

- Material sintetizado: H = HIPS; M = MBS.
- [PB]: 7.2 y 9.2 = 7.2 % y 9.2% de polibutadieno en peso respecto a la mezcla total.
- Tipo de iniciador: B = BPO; P = PBTB; A = AIBN; T = térmica; L = Luperox 256.
- [Iniciador]: 0.10 = 0.10% en peso; 0.05 = 0.05% en peso respecto a la mezcla total.
- [ATC]: 0.0 = sin ATC; 0.1 = 0.1 % en peso de ATC respecto a la mezcla total.
- Velocidad de agitación: 60 = 60 rpm; 120 = 120 rpm.

Tabla 5.1. Formulaciones y velocidades de agitación empleadas para la obtención de HIPS y MBS.

Material	Clave de síntesis	[PB] (% P/P)	[St] (% P/P)	[MMA] (% P/P)	Iniciador	[I] (% P/P)	[ATC] (% P/P)	Vel. de agitación (rpm)
H1	H9.2B-0.05-0.0-60	9.2	90.8	0	BPO	0.05	0.0	60
H2	H9.2B-0.10-0.0-60	9.2	90.8	0	BPO	0.10	0.0	60
H3	H9.2P-0.05-0.0-60	9.2	90.8	0	PBTB	0.05	0.0	60
H4	H9.2A-0.05-0.0-60	9.2	90.8	0	AIBN	0.05	0.0	60
H5	H9.2T-0.00-0.0-60	9.2	90.8	0	Térmica	0.05	0.0	60
H6	H9.2L-0.05-0.0-60	9.2	90.8	0	Luperox 256	0.05	0.0	60
H7	H9.2B-0.10-0.1-60	9.2	90.8	0	BPO	0.10	0.1	60
H8	H9.2B-0.05-0.0-120	9.2	90.8	0	BPO	0.05	0.0	120
H9	H7.2B-0.05-0.0-60	7.2	92.8	0	BPO	0.05	0.0	60
M1	M9.2B-0.05-0.0-60	9.2	53.3	37.5	BPO	0.05	0.0	60
M2	M9.2B-0.10-0.0-60	9.2	53.3	37.5	BPO	0.10	0.0	60
M3	M9.2P-0.05-0.0-60	9.2	53.3	37.5	PBTB	0.05	0.0	60
M4	M9.2A-0.05-0.0-60	9.2	53.3	37.5	AIBN	0.05	0.0	60
M5	M9.2T-0.00-0.0-60	9.2	53.3	37.5	Térmica	0.05	0.0	60
M6	M9.2L-0.05-0.0-60	9.2	53.3	37.5	Luperox 256	0.05	0.0	60
M7	M9.2B-0.10-0.1-60	9.2	53.3	37.5	BPO	0.10	0.1	60
M8	M9.2B-0.05-0.0-120	9.2	53.3	37.5	BPO	0.05	0.0	120
M9	M7.2B-0.05-0.0-60	7.2	54.5	38.3	BPO	0.05	0.0	60

La parte experimental que corresponde a la polimerización por coordinación comenzó con la preparación del catalizador tipo Ziegler-Natta con base de Nd, una vez que es obtenido el catalizador, se comenzó con la fase exploratoria de las condiciones de polimerización para la preparación de hules, empleando dicho catalizador y como monómero diénico al isopreno en

lugar del butadieno, presuponiendo que por sus estructuras químicas, la reactividad de ambos monómeros es similar.

Si bien el objetivo de este trabajo es la utilización de PB *cis* en la síntesis de polímeros modificados con hule, las primeras reacciones se llevaron a cabo con isopreno, dado que no se contaba inicialmente con la infraestructura para polimerizar butadieno. Además, el uso de isopreno en la etapa exploratoria permite un mejor manejo y control de las reacciones porque se encuentra en estado líquido, en comparación con el butadieno en estado gaseoso con el que se contaba.

Una vez encontradas las condiciones de reacción para la polimerización de isopreno, éstas se extrapolaron para la polimerización de butadieno, el cual fue sintetizado en las instalaciones de CIQA a nivel laboratorio y posteriormente el procedimiento se escaló para llevarlo a cabo en los reactores de banco de la empresa Dynasol Elastómeros S.A. de C.V., donde se probó la eficacia del sistema catalítico haciendo uso de las condiciones que generalmente se emplean en la empresa.

En las Tablas 5.2, 5.3 y 5.4 se encuentran concentradas las condiciones de reacción así como las variaciones de las recetas de síntesis empleadas para la obtención de poliisoprenos y polibutadienos.

Tabla 5.2. Reacciones llevadas a cabo en solución utilizando isopreno.

Reacción	Hexano (mL)	t-BuCl (mL)	TIBA (mL)	Temperatura y tiempo de curado	Catalizador de Nd (mL)	Temperatura y tiempo de envejecimiento	Isopreno (mL)	relación molar [Al]/[Nd]	Temperatura y tiempo de reacción
PI 1	160	-	5	40°C, 40'	3.6	-	6	20	50°C, 140'
PI 2	160	-	2.5	40°C, 40'	3.6	-	6	10	50°C, 140'
PI 3	160	-	7.5	40°C, 40'	3.6	-	6	30	50°C, 140'
PI 4	160	-	10	40°C, 40'	3.6	-	6	40	50°C, 140'
PI 5	160	5	2.5	40°C, 40'	3.6	40°C, 10'	6	10	50°C, 140'
PI 6	160	1.3	2.5	40°C, 40'	3.6	40°C, 10'	6	10	50°C, 140'

Tabla 5.3. Reacciones llevadas a cabo en masa utilizando isopreno.

Reacción	t-BuCl (mL)	TIBA (mL)	Tiempo de curado (min)	Catalizador de Nd (mL)	Tiempo de envejecimiento (min)	relación molar [Al]/[Nd]	Tiempo de reacción (min)
PI 11	0.6	2.5	40	3.6	300	10	10
PI 12	0.3	2.5	40	3.6	300	10	9
PI 13	-	2.5	40	3.6	300	10	9
PI 14	-	1.5	3	2.16	150	10	2
PI 15	-	0.5	3	0.72	150	10	2
PI 16	-	3.0	3	2.16	150	20	2
PI 17	-	4.5	3	2.16	150	30	2
PI 18	-	6.0	3	2.16	150	40	2
PI 19	-	1.0	3	0.72	150	20	2
PI 20	-	1.5	3	0.72	150	30	2
PI 21	-	2.0	3	0.72	150	40	2

En todas las reacciones se utilizaron 6 mL de isopreno, el proceso de curado del reactor, el envejecimiento del sistema catalítico, así como la reacción de polimerización se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

Tabla 5.4. Reacciones llevadas a cabo en solución utilizando butadieno gaseoso.

Reacción	Hexano (mL)	Catalizador de Nd (mL)	relación molar [Al]/[Nd]	Tiempo de reacción (min)
PB 1	30	3.6	60	17
PB 2	90	3.6	60	5
PB 3	150	3.6	60	30
PB 4	150	1.8	120	30
PB 6	150	0.9	240	30

En todas las reacciones la alimentación del monómero fué constante durante toda la reacción a 20 psi de presión. Así como la cantidad de TIBA (15 mL) empleada se mantuvo también constante en todas las reacciones. Se empleó una temperatura y tiempo de curado de: 50°C por 60'; una temperatura y tiempo de envejecimiento de: 45' a temperatura ambiente; y las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente en todos los casos.

En la empresa Dynasol Elastómeros S.A. de C.V. se realizó una reacción utilizando el butadieno en forma líquida tal y como habitualmente se utiliza en la empresa. Además, las condiciones empleadas fueron las siguientes: tiempo y temperatura de curado = 30' a 50°C; tiempo y temperatura de envejecimiento = 45' a temperatura ambiente; tiempo y temperatura de reacción = 60' a temperatura ambiente; relación molar [Al]/[Nd] = 60; moles de Al = 2.772×10^{-2} ; moles de Nd = 4.6151×10^{-4} y 180 mL de ciclohexano como disolvente.

5.4. Síntesis

5.4.1. Síntesis del catalizador

La sal de NdCl_3 es prácticamente insoluble en hexano, por lo que se hace reaccionar con 2-etil hexanol, para coordinar alcoholatos a la sal, generándole a la esfera de coordinación un carácter más afín con el medio de reacción.

El procedimiento que se realizó es el siguiente. En un matraz schlenk se adicionan 6.1 g de NdCl_3 (anhidro) y 54.8 mL de 2-etil hexanol, esta mezcla se pone en agitación en un baño de aceite a 140°C durante 17 horas. En este paso lo que se pretende es que la especie donadora de electrones (2-etil hexanol), se inserte en la esfera de coordinación del Nd. Transcurrido ese tiempo, se disminuye la temperatura del baño hasta 85°C , posteriormente se coloca una trampa para líquidos entre el matraz y la bomba de vacío y se empieza a hacer vacío al matraz para eliminar el exceso de alcohol, es decir, el que no está coordinado con el Nd. Con la eliminación del alcohol excedente se observó que la viscosidad de la mezcla incrementa drásticamente. Posteriormente, se apagó el calentamiento y una vez que el catalizador $\text{NdCl}_3 \cdot 3[2\text{-etil hexanol}]$ se encontraba a temperatura ambiente se le adicionó hexano para preparar una solución de concentración 0.0694 M. La síntesis de éste catalizador fue hecha tomando en cuenta lo reportado por Ren *et al.* [5], por lo que a pesar de carecer del análisis que nos respalde que obtuvimos el catalizador reportado en la literatura, a partir de los resultados obtenidos de las polimerizaciones realizadas vemos que su comportamiento corresponde a lo esperado, por lo cual creemos que efectivamente obtuvimos el catalizador.

Todos los procedimientos que involucraron el manejo del monómero, disolvente, así como preparación y manejo del catalizador se llevaron a cabo en caja de guantes y atmosfera inerte de argón.

5.4.2. Síntesis de hules

La obtención de hules se inició encontrando las condiciones óptimas a nivel laboratorio y extrapolables para realizarlas en los reactores de banco de Dynasol Elastómeros S.A. de C.V.

5.4.2.1. Síntesis a nivel laboratorio en CIQA

Las polimerizaciones realizadas en CIQA fueron llevadas a cabo básicamente de dos maneras, en masa y en solución. El primer tipo de reacciones se llevaron a cabo en matraces schlenk con agitadores magnéticos; mientras que las reacciones llevadas a cabo en solución se hicieron en un reactor Parr de vaso de vidrio de 600 mL.

Cuando se llevaron a cabo las reacciones en las instalaciones de CIQA, haciendo uso de del reactor Parr con vaso de vidrio, hubieron aspectos que permanecieron constantes en todas las reacciones: la velocidad de agitación siempre se mantuvo a 500 rpm y siempre se adicionó primero el hexano y después el cocatalizador. Este orden de adición se hizo porque el TIBA, además de participar como cocatalizador, también sirve como scavenger, ayudando con ello a mantener libre de impurezas al medio de reacción. Además, el monómero siempre se adicionó al final y en una cantidad constante en todas las síntesis, es decir, siempre se adicionaron 6 mL de isopreno o se realizó la alimentación constante del gas butadieno a 20 psi de presión.

En todas las reacciones hechas en solución adicionó dentro del reactor de 5 mL de metanol acidificado con HCl (al 5%) al final de cada reacción para propiciar la hidrólisis del catalizador presente en el medio de reacción. Para eliminar el metanol acidificado el polímero se lavó únicamente con metanol. Para proteger y estabilizar al polímero, se preparó una solución de antioxidante (Irganox 1076 en acetona, 1mg/1mL), en la cual se sumergió el polímero y se dejó toda la noche, permitiendo con ello que la acetona se evaporara. Al día siguiente, al polímero se secó a 40°C a presión reducida, hasta peso constante.

Cabe hacer mención que se deben tener ciertos cuidados para llevar a cabo las polimerizaciones con el catalizador preparado, ya que las impurezas o la humedad, incluso del medio ambiente, pueden competir por la especie activa. Para evitar esto, todo el material (propelas, vaso del reactor, agujas, jeringas, matraces) permanece en la estufa hasta instantes previos de su utilización. Y de forma general, en el laboratorio siempre se procuró mantener disolvente y todo el material lo más seco posible, así como el curado del reactor con el cocatalizador.

5.4.2.2. Síntesis en Dynasol Elastómeros S.A. de C.V.

En cuanto a la síntesis del polibutadieno en Dynasol Elastómeros S. A. de C. V., básicamente el procedimiento es el mismo: adición del disolvente (procurando que la relación monómero:disolvente sea al menos 1:8), cocatalizador, catalizador, y monómero, aunque éste último lo emplean en estado líquido y no en forma gaseosa como en CIQA. Otra diferencia radica en que en la empresa nunca precipitan el producto en el interior del reactor, puesto que para extraerlo sería necesario abrir el reactor y posteriormente volverlo a preparar para polimerizaciones subsecuentes. Estos pasos no son factibles porque implicaría detener la producción por mucho tiempo. En éste sentido se siguió el procedimiento que generalmente usaría la empresa, es decir, una vez que la reacción se ha terminado, adicionar la cantidad mínima necesaria de ciclohexano con isopropanol al reactor, para que reaccione con las especies que estén activas, y posteriormente desalojar del reactor la solución de polímero.

Una vez que el polímero en solución se encuentra fuera del reactor, se toma una muestra para conocer el contenido de sólidos y con ello hacer los cálculos de la cantidad de Irganox 1520 a adicionar para tener una relación de 1g de estabilizador por cada 100 g de hule.

Después que el hule ha sido estabilizado, es necesario separarlo del ciclohexano, lo cual se puede hacer de dos maneras, por bandeado o por coagulación. Por bandeado se va a adicionando la solución de polímero a unos rodillos calientes que van evaporando el disolvente y permiten que quede únicamente hule, sin embargo, en este procedimiento las temperaturas que se emplean son muy elevadas, cercanas a los 150 °C. Esta temperatura puede afectar al polímero obtenido, por ello se optó por el proceso de coagulación.

El sistema de coagulación cuenta con un vaso de vidrio con tapa, una propela, un condensador, un embudo de adición, un termopar, una manta de calentamiento y un controlador de temperatura. El vaso se encuentra rodeado por la mata de calentamiento, y la tapa cuenta con varias bocas, por las cuales se conecta el embudo de adición con la solución de polímero, el condensador, el termopar y la propela. Al vaso se adiciona agua desmineralizada, Tamol y calcio suficiente para tener una solución saturada.

Una vez que se tiene el medio de coagulación en el vaso, en el controlador de temperatura se fijan 85°C y se prende la agitación. A continuación se va adicionando muy lentamente la

solución del polímero al medio, donde el ciclohexano se evapora de forma inmediata, llegando así al condensador donde se enfría y sale del sistema. Es importante que la adición se haga lentamente para que la temperatura se mantenga al menos a 81°C, de lo contrario se detendría la evaporación del ciclohexano, y su presencia en el medio originaría la formación de un aglomerado pegajoso en lugar del polímero bien coagulado.

5.4.3. Síntesis de materiales reforzados (HIPS y MBS)

Para la síntesis del HIPS y del MBS, se utilizó un reactor Parr de acero inoxidable de capacidad de un galón, el cual cuenta con un sistema de agitación de ancla y propela. El procedimiento consiste en adicionar al reactor el PB cortado en pequeños trozos y el monómero o monómeros a utilizar, dependiendo de la receta de síntesis. Posteriormente, se coloca la tapa al reactor y a través de las válvulas con las que cuenta la tapa se desplaza el oxígeno con una corriente de nitrógeno, se cierra el reactor y se enciende la agitación por 30 minutos a unas 40-50 rpm. Posteriormente se apaga la agitación y se deja cerrado el reactor durante toda la noche para permitir que el hule se disuelva en el monómero(s).

Al día siguiente se abre el reactor y se le adicionan el iniciador (con excepción de las reacciones HIPS5 y MBS5, las cuales son iniciadas térmicamente), el ATC (únicamente en las reacciones HIPS7 y MBS7), se cierra de nuevo el reactor y se vuelve a desplazar el aire con una corriente de nitrógeno. Una vez que se hizo esto, se inicia el calentamiento hasta alcanzar la temperatura de descomposición del iniciador o hasta lograr la iniciación térmica del estireno, según sea el caso. En la Tabla 5.5 se muestran las temperaturas empleadas para cada iniciador y la temperatura a la cual se trabajó cuando la iniciación del estireno fue térmica.

Tabla 5.5. Temperaturas de reacción utilizadas dependiendo del iniciador empleado.

Iniciador	Temperatura de reacción (°C)
AIBN	70
BPO	90
Luperox 256	90
PBTB	115
Iniciación térmica	120

Una vez que el reactor, y por consiguiente la mezcla de reacción alcanzan la temperatura necesaria, se prosigue con la toma de muestras a determinados tiempos para llevar a cabo el seguimiento de la prepolimerización.

Cuando finaliza la primera etapa (masa-1), se agrega y homogeniza el PBTB con agitación, procurando mantener las mismas revoluciones a las que se llevo a cabo la primera etapa, después de esto, la mezcla de reacción está lista para fijar la morfología.

En la segunda etapa (masa-2), la viscosidad de la mezcla de reacción es muy alta y sigue en aumento, a tal grado que es imposible llevar a cabo el proceso en el reactor de la misma manera en que se empezó. Por ello la mezcla se transfiere a recipientes pequeños, se limpia el reactor (con tolueno), se retira el sistema de agitación y ahí mismo se introducen los recipientes con el material. Subsecuentemente los recipientes son cubiertos con agua destilada y de nuevo se desplaza el aire con una corriente de nitrógeno, procurando dejar una presión de aproximadamente 30 psi, la cual mantiene el material dentro de los recipientes, incluso al reblandecerse por el calentamiento del reactor.

En la segunda etapa calentamiento el reactor se ajusta a 150°C, una vez que el reactor alcanzó la temperatura se deja así por 22 horas para alcanzar la conversión total del monómero(s), una vez transcurrido el tiempo, se enfría el reactor y se saca el polímero de los recipientes.

5.5. Procesamiento de HIPS y MBS

El procesamiento de los materiales reforzados se realizó mediante moldeo por inyección, para obtener las probetas utilizar en pruebas posteriores de desempeño.

5.5.1. Moldeo por inyección

Tanto los HIPS como los MBS obtenidos del proceso masa-masa fueron llevados a un menor tamaño en un molino de aspas hasta obtener un tamaño similar al de pellets, los cuales se procesaron en una Inyectora FU CHUN SHIN Hi-Tech Modelo HT-150, para obtener probetas estándar que permitieron realizar pruebas mecánicas de resistencia al impacto, Análisis Dinámico Mecánico y análisis morfológico. Las condiciones de trabajo empleadas en la inyectora se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Condiciones empleadas en el moldeo por inyección de HIPS y MBS.

Condición o parámetro del equipo	Magnitud
Perfil de temperaturas	240/220/200 (°C)
Temperatura de inyección o de boquilla	240 °C
Presiones de inyección	70/80/110 (bar)
Presión de sostenimiento	55/2, 35/0.45, 30/30 (bar/seg)
Velocidad de inyección	20/35/30 (%)
Tiempo de inyección	1.73 seg
Tiempo de enfriamiento	19 seg
Tamaño de carga o disparo	23.5 mm
Velocidad de tornillo	35 %
Modo de inyección	Por posición

Cabe hacer la aclaración respecto ciertos parámetros, dos de ellos son la velocidad de inyección y velocidad de tornillo, las cuales se encuentran expresadas en porcentajes debido a cuestiones de operación y programación del software en la inyectora empleada. Sin embargo de forma experimental se determinaron las velocidades reales del equipo para ambos parámetros, las cuales son: Velocidad de inyección máxima = 95 mm/s, por lo tanto, las velocidades de inyección reales son 19/33.25/28.5 (mm/s). Y respecto a la velocidad del tornillo, el 35% es equivalente a 90 rpm.

En cuanto al tamaño de carga o disparo expresado en mm (23.5 mm), se refiere a la distancia que se desplaza el tornillo cuando está entrando el material al barril desde la tolva. Así que para calcular el volumen de la carga se utilizó el diámetro interno del barril (44 mm), por lo que el tamaño de la carga es de 35.73 cm³ de material.

5.6. Caracterización de materiales obtenidos

5.6.1. Caracterización de los hules

La caracterización de los hules se realizó mediante espectroscopia infrarroja y por resonancia magnética nuclear de ¹H, con la finalidad de conocer el contenido de microestructura *cis* alcanzado.

5.6.1.1. Resonancia magnética nuclear de protón

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN de ^1H) se obtuvieron en un equipo Jeol operado a 300 MHz. La solución del polímero se preparó disolviendo 5 mg de hule en 0.7 ml de benceno deuterado y la obtención de los espectros se hizo a 75°C a 100 scan.

Para la caracterización de los poliisoprenos se utilizó el procedimiento Kongkaewa y Wootthikanokkhana (figura 5.3), quienes proponen las ecuaciones 5.1 y 5.2 para conocer el contenido de unidades totales 1-4 (*cis* + *trans*) y las de adición-3,4[88].

$$\% \text{ poliisopreno } - 1,4 = \left[\frac{2m}{2m+n} \right] * 100 \quad (5.1)$$

$$\% \text{ poliisopreno } - 3,4 = \left[\frac{n}{2m+n} \right] * 100 \quad (5.2)$$

Donde:

m = Integral de la señal que se encuentra en $\delta = 5.05 - 5.40$ ppm.

n = Integral de la señal que se encuentra en $\delta = 4.60 - 4.80$ ppm.

En la tabla 5.7 se encuentra la asignación de las señales correspondientes a los protones de las configuraciones *cis* y *trans*-1,4, adición-3,4 y adición-1,2 del poliisopreno [89].

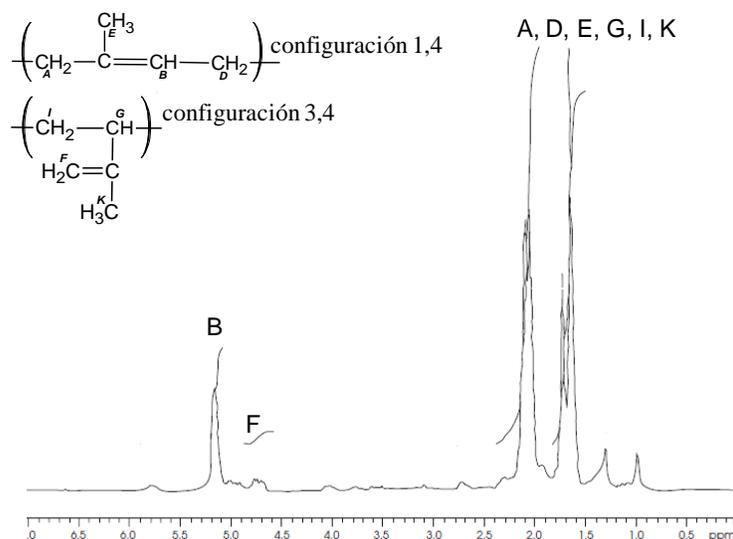


Figura 5.3. Espectro de RMN de ^1H de poliisopreno asignado por Kongkaewa y Wootthikanokkhana

Tabla 5.7. Asignación de señales correspondientes a las diferentes configuraciones del poliisopreno mediante RMN de ^1H .

Configuración	Tipo de átomo de carbono	Carbono	Desplazamiento (ppm)	Estructura
1,4	$-\text{CH}_2-$	C_A	1.99 - 2.05	$\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{E}}{\text{C}}} = \underset{\text{B}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right)$
	$=\text{CH}-$	C_B	5.05 - 5.40	
	$-\text{CH}_2-$	C_D	1.99 - 2.05	
	$-\text{CH}_3$	C_E	1.60	
3,4	$=\text{CH}_2$	C_F	4.60 - 4.80	$\left(\overset{\text{I}}{\text{CH}_2} - \overset{\text{G}}{\text{CH}} \right)$ $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
	$-\text{HC}-$	C_G	2.02	
	$-\text{CH}_2-$	C_I	1.90	
	$-\text{CH}_3$	C_K	1.60	
1,2	$-\text{CH}_2-$	C_L	1.25 - 1.30	$\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \right)$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \text{R} \end{array}$
	$-\text{CH}_3$	C_O	0.95	
	$=\text{CH}-$	C_P	5.70 - 5.87	
	$=\text{CH}_2$	C_R	4.80 - 5.05	

A partir de la tabla 5.7 podemos ver que las ecuaciones 5.1 y 5.2 involucran únicamente los desplazamientos correspondientes a los protones unidos a los carbonos C_B para la configuración 1,4 y C_F correspondiente a la configuración 3,4. Por lo cual, para hacer válido el uso de éstas ecuaciones es necesario verificar la ausencia de las unidades vinilo.

Una forma de corroborar la eficiencia del procedimiento Kongkaewa y Wootthikanokkhana es verificar la ausencia de la señal correspondiente al protón unidos al doble enlace de la configuración 1,2, la cual se presenta entre 5.7 y 5.87 ppm en los espectros de RMN de ^1H . Además, es posible hacer uso de los espectros de IR de los poliisoprenos, para analizar la zona en 965 cm^{-1} ($\pm 5 \text{ cm}^{-1}$), y analizar la magnitud de la banda correspondiente únicamente a la vibración del doble enlace de la configuración *trans*, de acuerdo a la National Bureau of Standars (nombre previo del actual National Institute of Standars and Technology -NISF- de Estados Unidos) [90, 91].

5.6.1.2. Espectroscopía infrarroja

Para la obtención de los espectros de infrarrojo, cada hule se disolvió en disulfuro de carbono (CS_2), y dichas soluciones (2mg/ml) se depositaron en ventanas de KBr. Después de que el CS_2 se volatilizó por completo, los espectros se obtuvieron en un espectrofotómetro Nicolet,

con 32 scans, resolución de 4 y ganancia de 8, además, a los espectros se les aplico una corrección automática de la línea base.

Para la caracterización de los polibutadienos se aplicó el método Morero, el cual es ampliamente utilizado a la fecha por empresas fabricantes de instrumentos para laboratorio, especializadas en análisis por espectroscopía, como la Shimadzu Corporation; en la industria de fabricación de pelotas de golf; así como también está avalado por la Comisión de Caracterización y Propiedades de Polímeros, concerniente a la IUPAC [92, 93, 94].

El método Morero utiliza los picos posicionados en el espectro de infrarrojo en 967, 911 y 737 cm^{-1} , tal y como se muestra en la figura 5.4 [92].

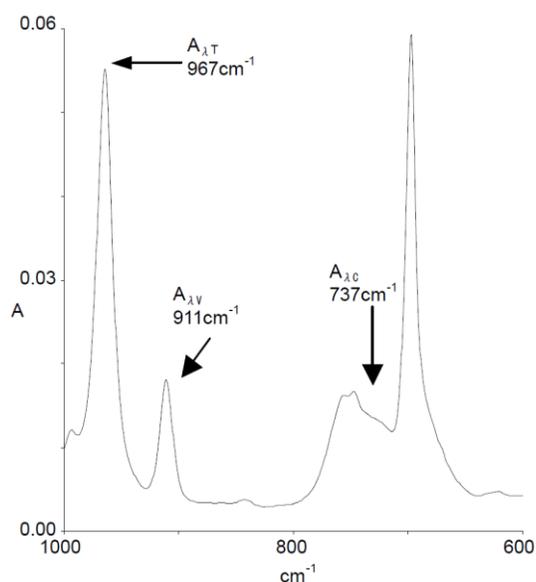


Figura 5.4. Posiciones de los picos utilizados para el método Morero.

En la figura 5.4 se observan las letras C, V y T, las cuales denotan la contribución de las conformación de *cis*-1,4, vinil-1,2 y *trans*-1,4 respectivamente. Estas cantidades se calculan con las siguientes ecuaciones (5.3-5.5):

$$C = (1.7455 A_C - 0.0151 A_V) \quad (5.3)$$

$$V = (0.3746 A_V - 0.0070 A_C) \quad (5.4)$$

$$T = (0.4292 A_T - 0.0129 A_V - 0.045 A_C) \quad (5.5)$$

Donde A es la absorbancia existente en los números de onda 737, 911 y 967 cm^{-1} para las conformaciones *cis*-1,4, *vinil*-1,2 y *trans*-1,4 respectivamente. Además, los segundos y tercer términos de las ecuaciones 5.3-5.5, reducen la contribución correspondiente a las otras conformaciones.

Posteriormente, con las ecuaciones 5.6-5.8 se determina el porcentaje total de cada una de las posibles configuraciones presentes en la muestra [92].

$$\% \text{ cis} - 1,4 = \left(\frac{C}{C+V+T} \right) * 100 \quad (5.6)$$

$$\% \text{ vinil} - 1,2 = \left(\frac{V}{C+V+T} \right) * 100 \quad (5.7)$$

$$\% \text{ trans} - 1,4 = \left(\frac{T}{C+V+T} \right) * 100 \quad (5.8)$$

Otro método para conocer el porcentaje de microestructura *cis* en el poliisopreno consiste en el uso de la curva de calibración obtenida y reportada por Tsurugi *et. al* (Figura 5.5) [95]. A partir del análisis por espectroscopía infrarroja de mezclas de PI *cis* y PI *trans* de composición porcentual conocida, Tsurugi obtuvo una curva de calibración asumiendo que en 843 cm^{-1} se encuentra una banda cuya intensidad depende de la relación *cis/trans* y que en 815 cm^{-1} se encuentra la intersección entre las bandas correspondientes a las unidades 1,4 (*cis* y *trans*).

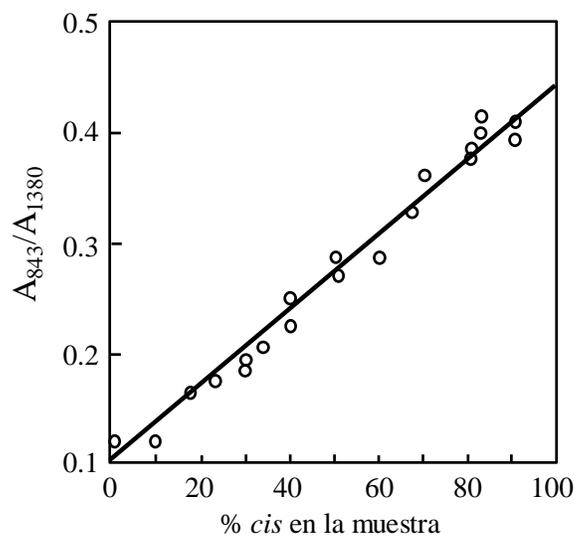


Figura 5.5. Relación entre la medición de absorción por espectroscopía infrarroja y el porcentaje de componente *cis* en una mezcla que contiene cantidades conocidas de hule hevea (*cis*) y gutta percha (*trans*).

La absorbancia a 843 cm^{-1} se obtiene con la ecuación 5.9 utilizando el método de línea base ilustrado en la Figura 5.6.

$$A_{843} = \log(I_0/I) \quad (5.9)$$

Donde I_0 e I corresponden a las intensidades de las bandas en 815 cm^{-1} y 843 cm^{-1} respectivamente.

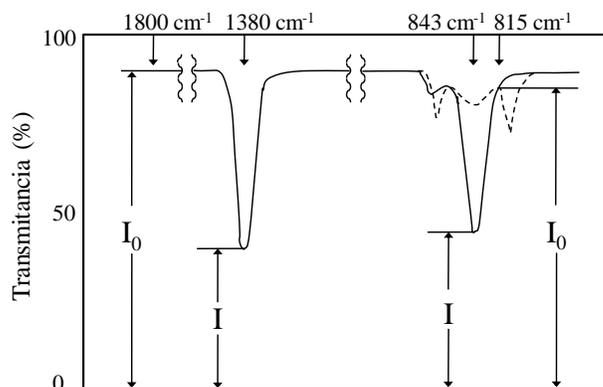


Figura 5.6. Método de línea base para determinar la absorción de infrarrojo.

Para eliminar el efecto de la concentración de polímero de la ventana de KBr, Tsurugi seleccionó como banda estándar aquella que se encuentra en 1380 cm^{-1} es debida a las flexiones de los enlaces C-H de todos los grupos CH_3 presentes en la muestra. Y de forma análoga a lo anterior, la absorbancia a 1380 cm^{-1} se obtiene con la ecuación 5.10.

$$A_{1380} = \log(I_0/I) \quad (5.10)$$

Donde I_0 e I corresponden a las intensidades a 1800 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} respectivamente.

Una vez que se tienen los valores de A_{843} y A_{1380} , la relación A_{843}/A_{1380} se grafica contra el porcentaje de *cis* presente en las muestras preparadas con diferentes porcentajes de PI *cis* y PI *trans*.

Sin embargo, con el método de Tsurugi únicamente es posible conocer el porcentaje de unidades *cis* y *trans*, por consiguiente es necesario complementarlo tomando en cuenta la contribución de las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces de las configuraciones faltantes (adición 3,4 y vinilo).

A partir del espectro de absorbancia se obtienen las áreas bajo las curvas de las señales en 910 cm^{-1} , 887 cm^{-1} y 843 cm^{-1} , que corresponden a la contribución de las unidades vinilo, de adición 3,4 y a las unidades 1,4 totales (cis y trans) respectivamente.

Una vez que se conocen las áreas se sustituyen en las ecuaciones 5.11 – 5.14, así como el porcentaje de concentración de *cis* obtenido del método Tsurugi se sustituye en las ecuaciones 5.13 y 5.14

$$\% \text{ vinilo} = \frac{100 \times A}{A+B+C} \quad (5.11)$$

$$\% 3,4 = \frac{100 \times B}{A+B+C} \quad (5.12)$$

$$\% \text{ cis} - 1,4 \text{ real} = \frac{\% \text{cis Tsurugi} \times C}{A+B+C} \quad (5.13)$$

$$\% \text{ trans} - 1,4 = \frac{(100 - \% \text{cis Tsurugi}) \times C}{A+B+C} \quad (5.14)$$

Donde:

A = área bajo la curva en 910 cm^{-1} (vinilo-1,2)

B = área bajo la curva en 887 cm^{-1} (adición-3.4)

C = área bajo la curva en 843 cm^{-1} (cis-1,4 + trans-1,4)

% cis Tsurugi = porcentaje de cis obtenido de la curva de calibración reportada por Tsurugi

De esta manera es posible conocer el porcentaje correspondiente a las cuatro tipos de configuraciones que pueden estar presentes en las cadenas de poliisopreno.

5.6.2. Caracterización del HIPS y del MBS

La caracterización de los materiales reforzados se hizo correlacionando los resultados obtenidos a partir de análisis fisicoquímicos, de las morfologías de los materiales, de la correlación de las tendencias de los valores de la viscosidad de la mezcla de reacción durante la polimerización, así como de las pruebas de desempeño mecánico realizadas por DMA.

Los análisis del porcentaje de conversión y de la viscosidad únicamente se realizaron a las muestras tomadas durante la prepolimerización. El DSC y del TEM se utilizaron para las muestras finales de la polimerización masa₁-masa₂. Mientras que los análisis de contenido de gel, masa molecular de la fase continua libre y la determinación de las relaciones de injerto en la fase dispersa se realizaron tanto a las muestras obtenidas durante la prepolimerización como a las muestras finales del proceso masa₁-masa₂.

5.6.2.1. Porcentaje de conversión

El porcentaje de conversión es una de las características más importantes a evaluar en los materiales de HIPS y de MBS sintetizados. Para ello se pesaron 10 g de muestra a distintos tiempos de reacción y del final de la etapa masa-2, y se disolvieron en 100 mL de tolueno, después, a ésta solución se le agregó metanol para precipitar el polímero. El polímero precipitado es filtrado y secado a temperatura ambiente durante toda la noche, posteriormente se introduce a la estufa hasta obtener peso constante. El porcentaje de conversión se obtiene mediante la siguiente ecuación (ecuación 5.15) [25].

$$\% \text{ Conversion} = \left(\frac{\text{Peso del polímero precipitado} - PB_0}{\text{Peso de muestra} - PB_0} \right) * 100 \quad (5.15)$$

Donde:

PB_0 = Peso del polibutadieno en la muestra

5.6.2.2. Viscosidad

Esta parte de la caracterización involucra el análisis de las muestras tomadas durante la prepolimerización para hacer un seguimiento de la reacción y a partir de los datos obtenidos se estima el momento en que ocurre la inversión de fases (IF).

En cada toma de muestra, la conversión se detiene disminuyendo su temperatura con la adición del tolueno con el que se prepara la solución. La IF se manifiesta como un cambio en la tendencia de los valores de la viscosidad del medio de reacción, lo cual se ve reflejado mediante la presencia de un máximo y un mínimo de la viscosidad del conjunto de soluciones preparadas con las muestras tomadas durante la reacción [96].

Con cada una de las muestras se prepara una solución con tolueno con una relación disolvente:muestra de 10:1. Todas las soluciones se acondicionan manteniéndose en un baño de agua en recirculación a una temperatura de 25°C durante 2 h. Las muestras se sacan del baño hasta unos instantes previos a la medición de la viscosidad. El equipo empleado es un Viscosímetro Brookfield que cuenta con un husillo número 1 que rota a 60 rpm.

5.6.2.3. Morfología vista por microscopía de transmisión de electrones

El producto final de los HIPS y MBS obtenidos del proceso masa₁-masa₂ fueron analizados por TEM para observar las correspondientes morfologías. Para ello se utilizó un microscopio modelo JSM-7401F de JEOL. Las muestras observadas se obtuvieron de las probetas inyectadas, las cuales fueron previamente cortadas criogénicamente utilizando un ultramicrotomo marca LEICA con cuchilla de diamante, procurando que la muestra se encontrara a -120 °C para evitar la deformación de la morfología de la fase dispersa durante el corte. Los cortes se obtuvieron con un espesor aproximado de 70 nm y posteriormente fueron expuestos a tetraóxido de osmio para teñirlas y hacer contrastar las fases.

A partir de las micrografías obtenidas por TEM y con el uso del software analizador de imágenes *Image Processing and Analysis in Java ImageJ 1.37c* se determinaron el diámetro promedio de partícula (D_p) así como la fracción volumen (ϕ) de la fase dispersa.

5.6.2.3.1. Diámetro promedio de partícula

El diámetro promedio de partícula (D_p) representa un valor promedio de los diversos tamaños de diámetro de las partículas de hule que se encuentran en cada tipo de material obtenido.

Para calcular el diámetro promedio de las partículas de hule se utilizó la fórmula Ramanujan [97] para obtener el perímetro de una elipse (ecuación 5.16), debido a que con esta ecuación se obtiene una muy buena aproximación del valor real. Sin embargo, debido a que nosotros requerimos el valor del diámetro de las elipses, la ecuación 5.16 se dividió entre la constante π , lo que da como resultado la ecuación 5.17, que posteriormente se sustituye en la ecuación 5.18 [12].

$$P \approx \pi \left[3(a + b) - \sqrt{(3a + b)(a + 3b)} \right] \quad (5.16)$$

$$D_i = 3(a + b) - \sqrt{(3a + b)(a + 3b)} \quad (5.17)$$

$$D_p = \frac{\sum_{i=1}^n (n_i D_i)}{\sum_{i=1}^n (n_i)} \quad (5.18)$$

Donde:

P = perímetro de la elipse

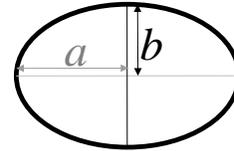
D_i = diámetro de cada partícula

D_p = diámetro promedio de las partículas en la micrografía

a = eje mayor de la elipse entre 2

b = eje menor de la elipse entre 2

n_i = número de partículas (elipses)



5.6.2.3.2. Fracción volumen

La fracción volumen (ϕ) representa a la fase dispersa, la cual está constituida por el hule y el PS ocluido.

Para calcular la fracción volumen de las partículas de hule es necesario conocer el área de todas las partículas presentes en la micrografía y posteriormente relacionarla con el área total de la micrografía, para ello se emplea la ecuación 5.19 [98], y su resultado se sustituye posteriormente en la ecuación (5.20) [12].

$$A_i = (\pi)(a)(b) \quad (5.19)$$

$$\phi = \frac{\sum_{i=1}^n (n_i A_i)}{A_{total}} \quad (5.20)$$

Donde:

A_i = área de cada partícula.

a = eje mayor de la elipse entre 2

b = eje menor de la elipse entre 2

n_i = número de partículas.

A_{Total} = área de la micrografía.

5.6.2.4. Contenido de gel

El contenido de gel (fracción insoluble) corresponde a la suma de PS o PS-PMMA, formado y confinado (ocluido) en las partículas de hule, más el PS o PS-PMMA injertado y el PB correspondiente al porcentaje en la muestra según la receta de síntesis ($PF_{ocluido} + PF_{injertado} + PB$). A partir del contenido de insolubles fue posible estimar el contenido de PS injertado durante la reacción y el producto final, mediante el siguiente procedimiento.

Se pesan 0.5 g de muestra y se adicionan 25 mL de una mezcla de metil-etil-cetona/tolueno cuya relación es 1:1 en volumen. La mezcla se mantiene con agitación durante varias horas y después se mete a la centrífuga (modelo Allegra 64R de Beckman Coulter) utilizando las siguientes condiciones: 20,000 rpm a -15 °C por 90 minutos. Una vez que las muestras fueron centrifugadas, se separa el gel y el sobrenadante mediante decantación, donde la fracción insoluble y sedimentada corresponde al gel. Al sobrenadante se le adiciona metanol para precipitar la fase continua (PF_{libre}) y después se filtra. Una vez que se tienen por separado las dos fracciones, se secan hasta peso constante y se calcula con ellas el contenido de gel.

Durante éste análisis se empleó metil-etil-cetona para suspender las partículas de hule ya que existen reportes que indican que el usar esta sustancia, el hinchamiento de la fase hulosa es relativamente imperceptible [7].

5.6.2.5. Peso molecular de la fase continua libre

La masa molecular en número de la fase continua (la matriz) de cada muestra se determinó por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) empleando un cromatógrafo Hewlett Packard, partiendo de soluciones preparadas a una concentración de 1mg muestra/1mL disolvente y filtradas por un tamaño de poro de 0.2 μm . Para realizar la curva de calibración se emplearon estándares de PS lineal (580-390000 g/mol). Las muestras se separaron a una temperatura de 40 °C a través de tres columnas Ultrastyrogel (10^5 , 10^4 , 10^3 Å), aplicando una velocidad de flujo de 1mL/min, empleando THF (grado HPLC) como eluyente y haciendo uso de un detector de índice de refracción.

5.6.2.6. Determinación de las relaciones de injerto en la fase dispersa

Mediante el análisis fisicoquímico y del peso molecular promedio en número de las muestras tomadas durante la etapa de prepolimerización así como de la etapa final de la reacción se pueden conocer diversas características tanto del HIPS como del MBS, entre ellas están el polímero formado total, el polímero formado injertado, el polímero formado libre, el grado de injerto, la densidad de injerto y la eficiencia de injerto. A continuación se describen a detalle estos parámetros.

EL polímero formado libre (PF_{libre}) se refiere las cadenas de PS o de PS-PMMS (del HIPS o del MBS respectivamente) que se formaron pero que no se encuentran enlazadas a las cadenas de hule, es decir, que no son ramificaciones. Además, se puede decir que prácticamente todo el PF_{libre} se encuentra en la matriz en el polímero final, ya que a pesar de que existe PF_{libre} dentro de las oclusiones de hule, esta cantidad es mínima en comparación con el resto.

El polímero formado injertado ($PF_{\text{injertado}}$) concierne únicamente a las cadenas de polímero (PS o PS-PMMS) que se forman durante la síntesis como cadenas injertadas (como ramificaciones) en el polibutadieno. Este parámetro no se puede conocer mediante una medición directa del mismo porque se encuentra unido químicamente al PB, por ello se calcula conforme a la ecuación 5.21 [40].

$$PF_{\text{injertado}} = PF_{\text{total}} - PF_{\text{libre}} \quad (5.21)$$

El polímero formado total (PF_{total}) se refiere a todo el PS o PS-PMMA, que se forma durante la reacción de forma libre o como injerto en las cadenas de hule, por lo que es igual a PF_{libre} con el $PF_{\text{injertado}}$. Se puede calcular a partir de las muestras obtenidas para calcular la conversión, lo que se hace es restar el peso correspondiente al porcentaje de hule utilizado al peso del polímero precipitado.

El grado de injerto (GI), está definido como la fracción en peso del $PF_{\text{injertado}}$ con respecto al contenido inicial de hule, expresado en porcentaje (ecuación 5.22) [40].

$$GI = \left(\frac{PF_{\text{injertado}}}{PB} \right) * 100 \quad (5.22)$$

La eficiencia de injerto (EI) es la fracción en peso del $PF_{\text{injertado}}$ respecto al PF_{total} , expresado en porcentaje (ecuación 5.23) [16].

$$EI = \left(\frac{PF_{\text{injertado}}}{PF_{\text{total}}} \right) * 100 \quad (5.23)$$

Donde, para las ecuaciones 5.21-5.23, se tiene lo siguiente:

PF_{total} = PS o PS-PMMA total teórico en el HIPS o en el MBS, respectivamente.

PF_{libre} = PS o PS-PMMA que se encuentra en el HIPS o en el MBS, y que no forma parte de las ramificaciones en el PB.

$PF_{\text{injertado}}$ = PS o PS-PMMS que se encuentra unido al PB del HIPS o en el MBS.

PB = Fracción original de hule presente adicionada según lo indicado por la receta de síntesis.

5.7. Pruebas de desempeño de los materiales reforzados

5.7.1. Resistencia al impacto

Los HIPS y MBS sintetizados se sometieron a moldeo por inyección para obtener probetas de dimensiones establecidas según la norma ASTM D256. Para evaluar la resistencia al impacto. Estas pruebas se realizaron en un equipo CSI modelo 137.

5.7.2. Análisis dinámico-mecánico

Para la evaluación se empleó un Analizador Dinámico Mecánico Q800 de TA Instruments. Las muestras se analizaron en un intervalo de temperaturas de -120 °C a 150 °C, con la configuración de cantilever simple, utilizando una frecuencia de 1 Hz y una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

VI. Presentación y discusión de resultados

6.1. Discusión de resultados de sobre los materiales reforzados

Cabe mencionar que los datos que se presentan a continuación son el resultado de una sola reacción, es decir, no se realizaron repeticiones de los experimentos, por lo que no podemos conocer la magnitud de desviación de los resultados. Lo anterior debe ser tomado en cuenta durante la lectura e interpretación de los resultados.

En este apartado se pretende evaluar en la síntesis de HIPS y MBS el efecto aislado que producen ciertas variables con respecto a la conversión, la viscosidad, grado de injerto, y peso molecular del material, lo cual repercute directamente en la morfología de los materiales sintetizados.

El orden en el que se fueron evaluando las variables de síntesis es el siguiente:

- Concentración del iniciador. El intervalo utilizado es de 0.05% y 0.1% debido a que corresponde al intervalo generalmente empleado para exploración de efectos.
- Tipo de iniciador o sistema de iniciación. En este punto, se decidió emplear para todos los sistemas de reacción la concentración de 0.05% de iniciador, debido a que con mayor cantidad las reacciones se llevarían a cabo muy rápido, e incluso, durante la toma de muestras podríamos perder la muestra que nos indique la composición que da lugar a la IF. Otro punto a resaltar son las temperaturas empleadas con cada iniciador o sistema de iniciación. Esto se debe a que, con cada temperatura seleccionada se espera que el tiempo de vida media de todos los iniciadores sea de una hora, según lo reportado en la literatura. Cabe señalar que la cantidad de radicales presentes en los sistemas de iniciación no es la misma, sin embargo, aún así podemos apreciar que mediante el uso de diferentes iniciadores las morfologías que se obtienen difieren en gran medida.
- Concentración de hule. Cuando se evalúa la variación del contenido de hule en los sistemas de reacción, se emplean 2 concentraciones, una de 9.2% en peso porque corresponde a la concentración que se utiliza en la industria, y otra concentración de hule de 7.2% en peso con la finalidad de evaluar el efecto de la disminución del contenido del PB en el medio de reacción. En estas reacciones se empleó una concentración de iniciador de 0.05%, porque

con una concentración mayor la reacción se llevaría a cabo muy rápidamente, e incluso se podría hacer un muestreo erróneo, en donde se dejara pasar el punto de IF. Aunado a esto, al utilizar una mayor concentración de iniciador, la viscosidad del medio incrementaría muy rápidamente debido a una gran cantidad de polímero formado, lo cual disminuiría la morfología de las partículas. Y respecto a la selección del iniciador, se empleó BPO para la etapa masa-1, porque con este iniciador existen varios estudios previos, lo cual permite tener una idea aproximada de lo que se espera obtener, a pesar de que los estudios existente corresponden a la síntesis de HIPS con PB aniónico.

- Agente de transferencia de cadena. En estas reacciones también se pretende evaluar el efecto aislado que genera la presencia de ATC en el medio de reacción. Para estas reacciones se seleccionó BPO como iniciador a una concentración 0.1% porque de antemano se sabe que la adición de ATC la etapa masa-1 puede prolongarla a un intervalo de tiempo de entre 5 a 7 horas. Así que se optó por el uso de una concentración mayor de iniciador, lo cual generaría un balance en el tiempo de reacción respecto al uso de ATC. En cuanto al iniciador utilizado, se empleó BPO porque con este iniciador ya se había evaluado su efecto a la concentración de 0.1%
- Velocidad de agitación. Para todas las reacciones anteriores se empleo una velocidad de agitación de 60 rpm, debido a que existen reportes de que a esa velocidad se obtienen buenos resultados en la síntesis de HIPS con PB aniónico. La selección de BPO como iniciador a una concentración 0.05% se debe a que con esas condiciones ya se habían hecho otras reacciones, así que hasta cierto punto podríamos evaluar el efecto aislado que genera una mayor velocidad de agitación, debido a que los efectos de las otras variables de síntesis empleadas ya se conocían de antemano.

6.1.1. Comentarios pertinentes sobre la inversión de fases y la síntesis de HIPS y MBS

Durante la síntesis de HIPS, generalmente se hace un seguimiento de la tendencia que va presentando la viscosidad del sistema, ya que conforme aumenta la conversión, la viscosidad aumenta hasta que llega a un punto en que la viscosidad disminuye y posteriormente vuelve a incrementar. Este cambio de tendencia indica que se ha alcanzado la inversión de fases.

La explicación del cambio en la tendencia de la viscosidad se atribuye a que al inicio de la primera etapa o prepolimerización, la viscosidad se debe al hule presente en el monómero, a las reacciones de injerto y de homopolimerización, por lo cual, conforme avanza la reacción y existe más polímero en la mezcla de reacción, la viscosidad aumenta. Sin embargo, la reacción llega a un punto donde los volúmenes de las fases son iguales y se presenta una co-continuidad, cuya viscosidad es menor, la cual incrementa inmediatamente después ocurre la inversión de fases (IF), la cual es asistida por el esfuerzo de corte proveniente de la agitación. Una vez que ha sucedido la IF, prosigue la transformación de monómero a homopolímero, y en ese momento la viscosidad está regida principalmente por la fase de PS, la cual seguirá incrementando hasta alcanzar el 100% de conversión [25] (figura 6.1).

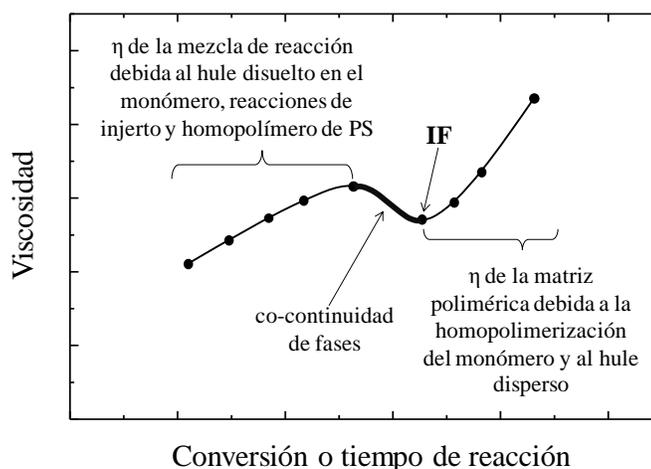


Figura 6.1. Cambio en la tendencia de la viscosidad a causa de la variación de la composición del medio de reacción.

Las morfologías del HIPS y del MBS dependen del grado de injerto, de la viscosidad del medio y de la temperatura empleada, así que para correlacionar las morfologías obtenidas con el grado de injerto alcanzado, en cada una de las reacciones se analizó la muestra correspondiente al punto anterior a la co-continuidad. Debido a que esta muestra ya contiene la composición del sistema que dará lugar a la formación de la morfología, es decir, contiene la cantidad y distribución de injertos que darán lugar a la estructura de las partículas de hule.

Sin embargo, para el análisis y relación del grado de injerto con la morfología obtenida debemos ser cautelosos, debido a que la mezcla de reacción empleada (MEC/tolueno), para algunos de los materiales no es la más adecuada, es decir, probablemente estos disolventes

tienen la capacidad de dispersar en ellos parte del hule, en lugar de separar únicamente el material correspondiente a la matriz y el material ocluido. Este fenómeno se observó principalmente en las morfologías de menor tamaño, las tipos puntos, varillas y core shell de menor tamaño obtenidas.

6.1.1.1. Efecto de la concentración del iniciador en la síntesis de HIPS y MBS

En las primeras reacciones que se llevaron a cabo (H1 y H2, así como M1 y M2), se hizo el comparativo de la concentración de BPO como iniciador. La elección de este iniciador para las primeras reacciones exploratorias se debe a que se conoce el efecto que genera en la síntesis de HIPS con PB aniónico, además, de que de forma general su comportamiento durante las polimerizaciones se encuentra ampliamente reportado, por lo que se puede tener una idea aproximada del efecto que se generará en el polímero.

Cuando se incrementa la concentración de iniciador, se espera que el tamaño de partícula disminuya por la generación de una cantidad mayor de injertos, lo cual disminuye la tensión interfacial.

En las gráficas de la figura 6.2 se muestra el efecto que se obtiene al incrementar la concentración de iniciador tanto en la síntesis de HIPS (figura 6.2 a y b) y de MBS (figura 6.2 c y d). Cuando analizamos la conversión, podemos ver que tanto en el HIPS como en el MBS, al aumentar la concentración de iniciador de 0.05% a 0.10%, la velocidad de polimerización incrementa. Este comportamiento se debe a que la velocidad de propagación está relacionada con la concentración de éstos ($[R^*]$) en el sistema. Este efecto concuerda con lo encontrado por Scheirs, quien observó una disminución del tiempo de la reacción en los sistemas tipo batch conforme aumentaba la concentración de iniciador, debido a que hay una mayor producción de polímero [6].

El incremento de la concentración de iniciador también genera cierto efecto en la viscosidad del medio de reacción. En el HIPS (figura 6.2 a y b), vemos que al incrementar la concentración de iniciador, la viscosidad aumenta, mientras que en el sistema de MBS (figura 6.2 c y d), al aumentar la concentración de iniciador, la viscosidad disminuye. Podemos apreciar que la viscosidad está regida por dos factores distintos en cada reacción, ya que no presentan la misma tendencia.

En el HIPS, el incremento de la viscosidad se debe al incremento en la cantidad de polímero formado como consecuencia del mayor número de radicales presentes. Mientras que en el MBS, la disminución de la viscosidad puede estar regida por la mayor cantidad de cadenas injertadas que se forman durante los primeros minutos de reacción, las cuales actúan como ramificaciones que disminuyen la viscosidad.

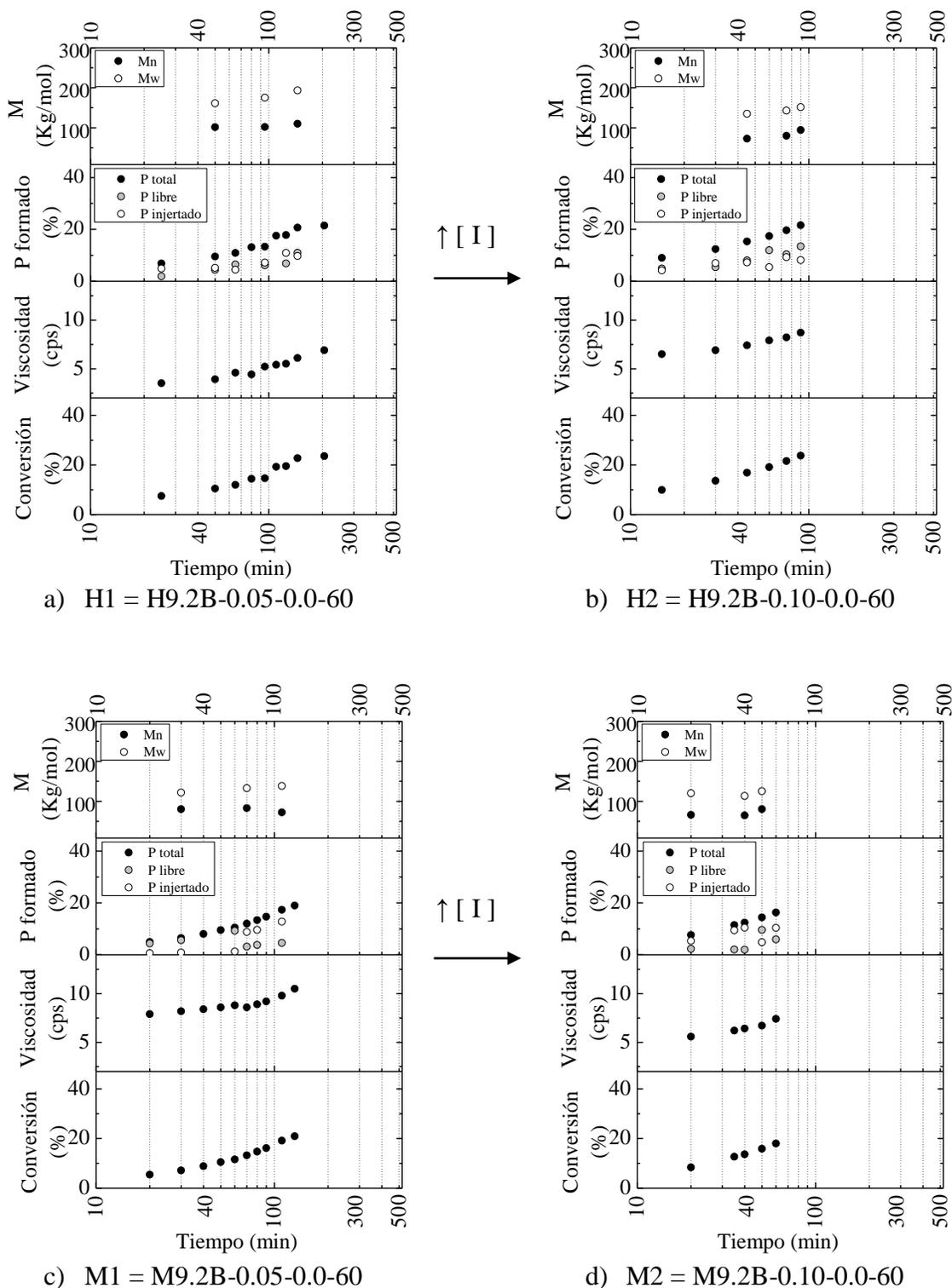


Figura 6.2. Efecto de la concentración del iniciador en la síntesis de HIPS (a y b) y de MBS (c y d). En a y c se muestra el efecto cuando se utiliza un 0.05% de iniciador y en b y d se observa el efecto al utilizar el 0.10% de iniciador.

La disminución de la viscosidad de los polímeros conforme aumenta su número de ramificaciones se debe a la disminución del volumen hidrodinámico. Inclusive, al comparar dos polímeros de peso molecular similar, uno lineal y uno ramificado, se observa que el polímero ramificado tiene menor volumen hidrodinámico [99], debido a que las ramificaciones se localizan como una multiplicidad de extremos, reduciendo con ello su radio de giro [100] y como consecuencia disminuye su viscosidad.

Al analizar el peso molecular, vemos una disminución en el HIPS y el MBS obtenidos con mayor concentración de iniciador, debido al incremento de radicales en el medio que propicia una terminación anticipada del crecimiento de las cadenas [6, 101].

A partir de los datos de la Tabla 6.1, podemos comparar la conversión en la que sucede la IF, en las reacciones con mayor (H2 y M2), y menor (H1 y M1) concentración de iniciador. Observamos que tanto en el HIPS como para el MBS, cuando existe una mayor cantidad de radicales, se producen más injertos, los cuales le proporcionan mayor estabilidad al sistema. Esta estabilidad hace necesaria una mayor cantidad de PS que incompatibilice las fases para dar lugar a su separación y posterior inversión de fases, lo cual se logra a conversiones mayores. Es decir, a mayor concentración de iniciador, la inversión de fases se desplaza a conversiones mayores. Este fenómeno concuerda con lo observado y reportado en la literatura para sistemas similares [16].

Tabla 6.1. Efecto de la variación de la concentración de iniciador en la síntesis de HIPS y de MBS respecto a la conversión e inversión de fases.

Material	Clave de síntesis	Inversión de fases	
		Tiempo (min)	Conversión (%)
H1	H9.2B-0.05-0.0-60	65	12.01
H2	H9.2B-0.10-0.0-60	60	19.40
M1	M9.2B-0.05-0.0-60	60	11.56
M2	M9.2B-0.10-0.0-60	50	15.87

En la figura 6.3 se muestran las micrografías de los HIPS y MBS sintetizados con menor (figura 6.3 a y c) y mayor (figura 6.3 b y d) concentración de iniciador. Se observa que cuando se utiliza la concentración de iniciador mayor, existe una mejor compatibilización entre el hule y el homopolímero de estireno o copolímero de estireno y metacrilato de metilo (dando un

menor tamaño de partícula), debido a la mayor cantidad de copolímero de injerto generado en las cadenas de hule. Incluso en el MBS (figura 6.3d) se observa una morfología de hule extendida, donde no se pueden distinguir claramente una diferencia entre las fases. En cambio en el HIPS con la concentración de iniciador mayor (figura 6.3b), si se observa una buena compatibilidad entre fases, pero no es tanta como la que se observa en el MBS sintetizado con la misma concentración de iniciador. Esto concuerda con el análisis hecho respecto a la mayor cantidad de injertos presentes en el MBS, es decir, es muy probable que tanto la viscosidad, como la morfología de hule extendida se deban a la gran cantidad de injertos generados por la elevada concentración de iniciador y por la naturaleza de los monómeros presentes en el medio de reacción.

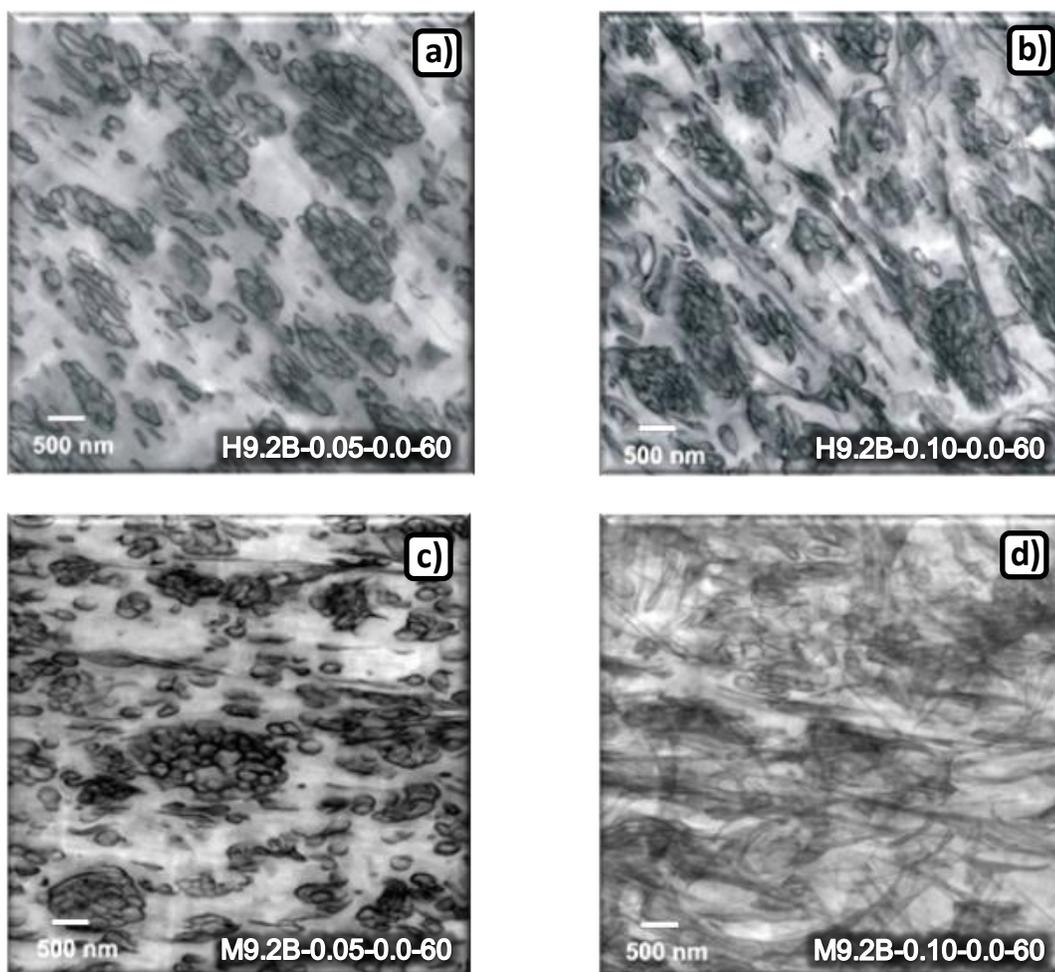


Figura 6.3. Efecto de la variación de la concentración de iniciador en la morfología de: a) HIPS con 0.05 %, b) HIPS con 0.10%, c) MBS con 0.05% y d) con 0.10% de iniciador.

Una de las finalidades de la síntesis de HIPS y de MBS es obtener morfologías que pueden disipar la energía externa en forma de microfallas, o actuar como concentradores de esfuerzos, las cuales corresponden a morfologías con oclusiones múltiples o tipo core shell. Tomando en cuenta lo anterior, las morfologías de los materiales sintetizados con menor concentración de iniciador, las cuales corresponden a las reacciones H1 y M1 (figura 6.3 a y c) cumplen con dicho objetivo. Además, cuando se utiliza la concentración mayor de iniciador (0.1%), las partículas de hule que se forman no se encuentran bien definidas, sobre todo las de MBS, lo cual nos podría indicar que es mejor el uso de la concentración de iniciador menor.

6.1.1.2. Efecto del tipo de iniciador o sistema de iniciación en la síntesis de HIPS y de MBS

Partiendo de los resultados obtenidos de las diferentes concentraciones de iniciador empleadas (0.05% y 0.1%), se seleccionó la concentración de 0.05 % en peso, debido a que con esta concentración, el tipo de partículas que se obtienen están mejor definidas y que de acuerdo con los mecanismos de deformación ya establecidos en la literatura, generarían un mejor reforzamiento del material, sobre todo para el caso del MBS.

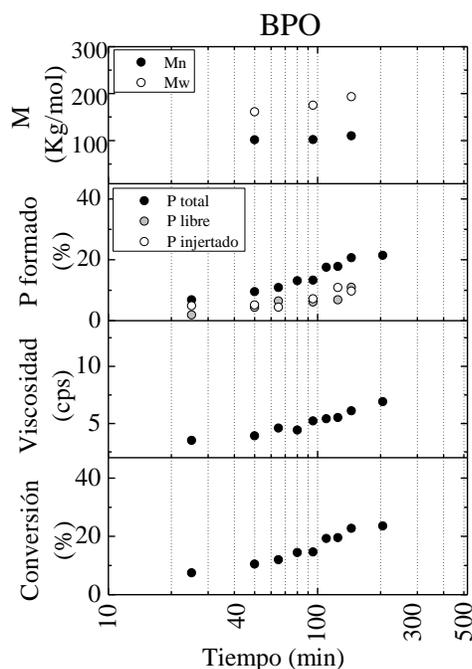
El empleo de diferentes iniciadores se realizó con la finalidad de conocer y comparar el efecto que causa cada uno de ellos. En las reacciones siguientes se hace uso de BPO, PBTB, AIBN, iniciación térmica y Luperox 256 para sintetizar HIPS como MBS. Al utilizar estos iniciadores se procuró que a la temperatura empleada con cada iniciador diera lugar a una hora como tiempo de vida media del iniciador.

Además, la elección de los iniciadores se hizo tomando en cuenta lo siguiente. El BPO como el AIBN son iniciadores que ya ha sido ampliamente utilizado en la síntesis de HIPS con PB aniónico, por lo cual, se tiene una idea aproximada de las características del material a obtener. En cuanto al uso de PBTB, al ser un iniciador de alta temperatura, se esperaría que se redujera el tiempo de reacción, mejorando con ello la productividad del sistema. El Luperox 256, al ser un iniciador bifuncional, se espera que sea una buena fuente de radicales sin emplear una temperatura tan elevada. Y finalmente la iniciación térmica se utilizó porque el efecto de la autoiniciación de los monómeros debido a la temperatura está implícito en todas las reacciones, por lo que es conveniente observar su efecto aislado.

A continuación, en la figura 6.4 (HIPS) y 6.5 (MBS) se muestra el seguimiento de las reacciones realizadas con cada iniciador. Podemos comparar a partir de los gráficos de conversión que la velocidad de polimerización es diferente en todos los casos.

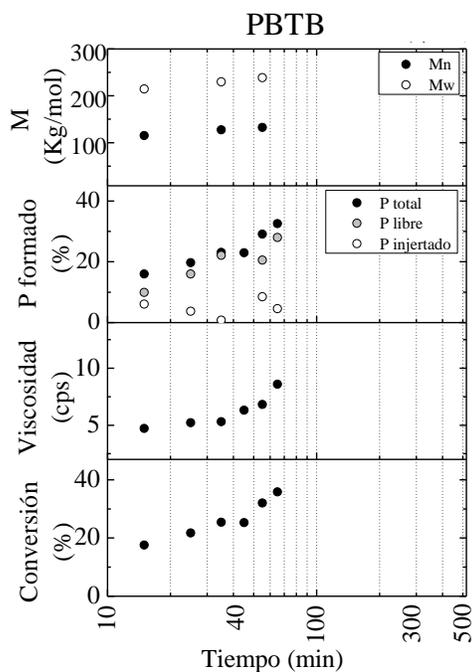
Para facilitar la comparación de los sistemas, vamos a tomar como punto de referencia 60 minutos de reacción. Cuando se emplea AIBN como iniciador (60 min), vemos que tanto en el HIPS (figura 6.4 c) como en el MBS (figura 6.5 c) se obtienen muy bajas conversiones. Este efecto se debe a la baja temperatura utilizada (70°C), a la cual se promueve únicamente la formación de radicales a partir del iniciador, es decir, no se genera la autoiniciación térmica del monómero(s). Este efecto provocado por el AIBN también fue visto por Lee cuando hizo una comparación de varios sistemas utilizando diferentes iniciadores [7].

Cuando analizamos la viscosidad alcanzada al utilizar AIBN podemos ver que es muy baja en ambos sistemas (HIPS y MBS), como consecuencia de una baja conversión y bajo peso molecular. A los 60 min no se realizó el análisis del peso molecular, sin embargo, con la tendencia de los peso moleculares con los que se cuenta (para HIPS y MBS) podemos ver que a los 60 minutos (M_w) no alcanzaría los 100,000 g/mol, lo cual difiere con los demás sistemas, los cuales sobrepasan dicho valor en todos los casos.

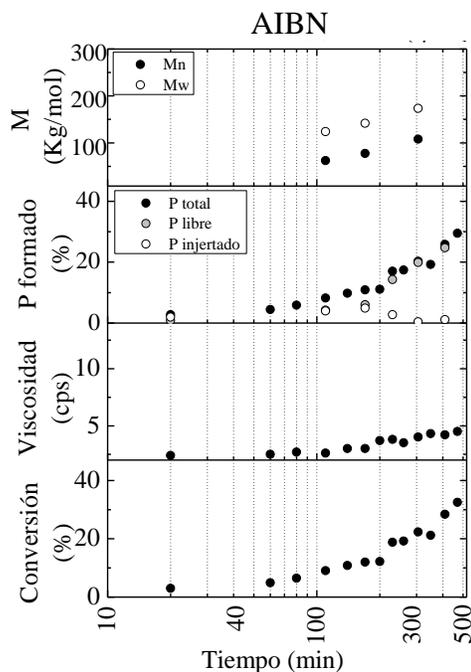


a) H1 = H9.2B-0.05-0.0-60

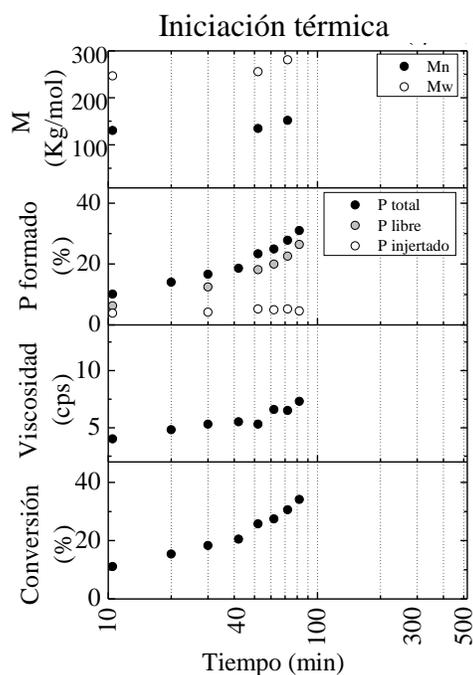
Figura 6.4 Efecto del tipo de iniciador o sistema de iniciador en la síntesis de HIPS.



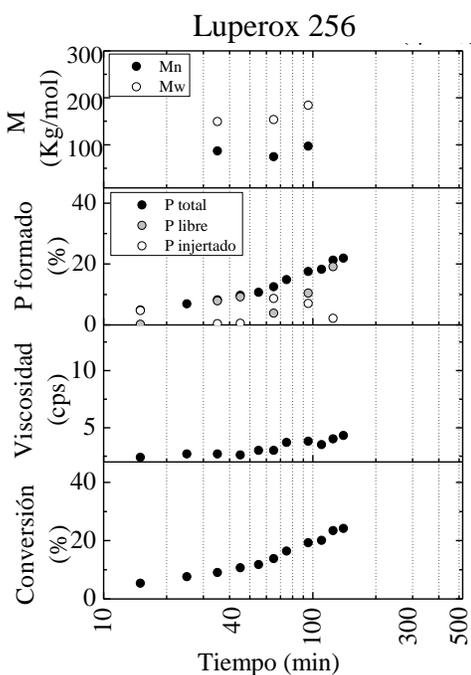
b) H3 = H9.2P-0.05-0.0-60



c) H4 = H9.2A-0.05-0.0-60

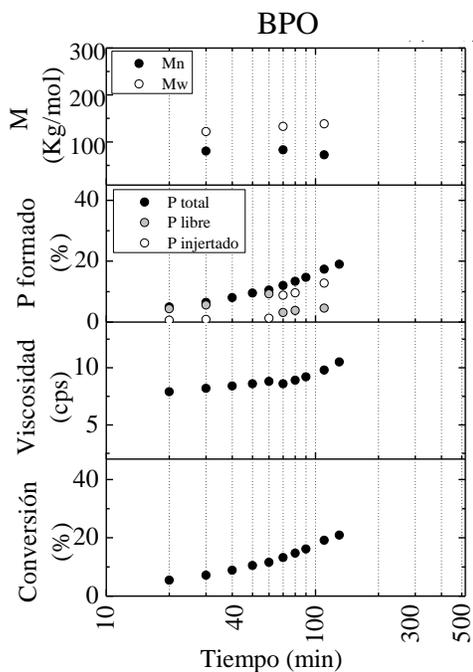


d) H5 = H9.2T-0.00-0.0-60

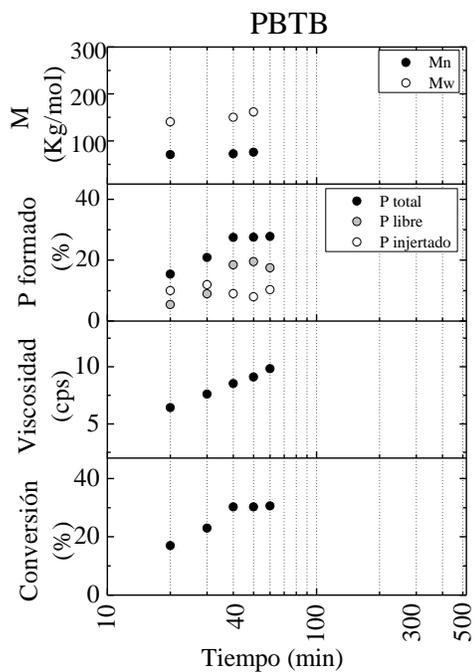


e) H6 = H9.2L-0.05-0.0-60

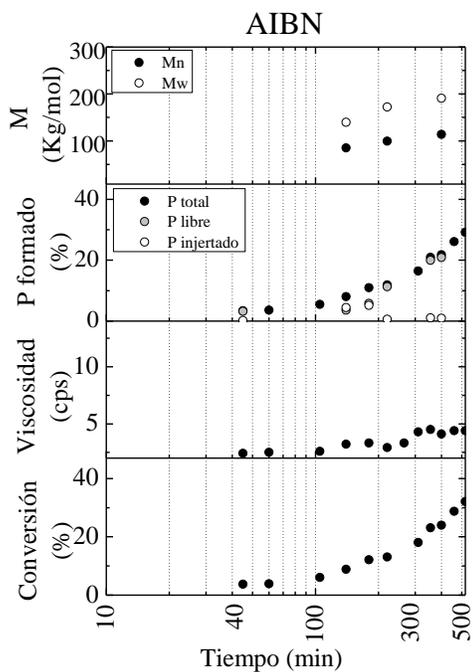
Figura 6.4. (Continuación) Efecto del tipo de iniciador o sistema de iniciador en la síntesis de HIPS.



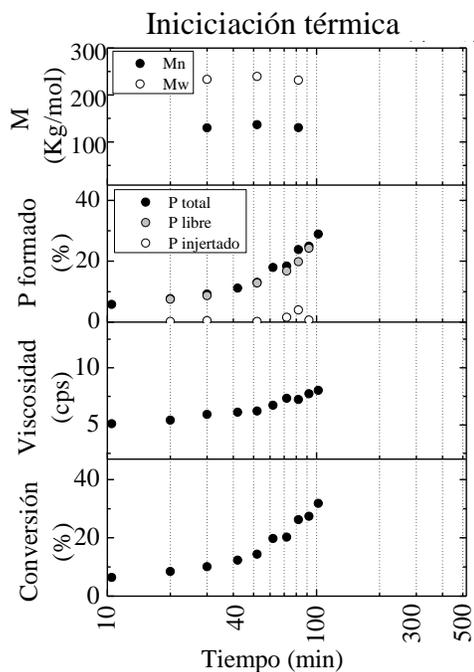
a) M1 = M9.2B-0.05-0.0-60



b) M3 = M9.2P-0.05-0.0-60

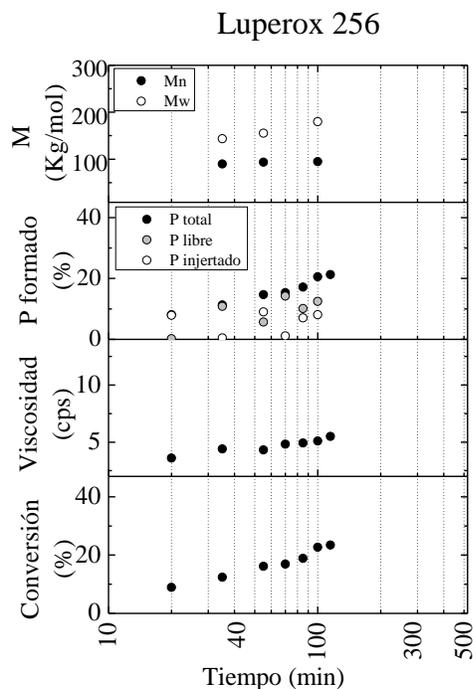


c) M4 = M9.2A-0.05-0.0-60



d) M5 = M9.2T-0.00-0.0-60

Figura 6.5. Efecto del tipo de iniciador o sistema de iniciador en la síntesis de MBS.



e) M9.2L-0.05-0.0-60

Figura 6.5. (Continuación) Efecto del tipo de iniciador o sistema de iniciador en la síntesis de MBS.

Al usar AIBN, la IF ocurre a conversiones muy bajas, de 12.22% y 13.10% para el HIPS y para el MBS respectivamente (Tabla 6.2), incluso, nuevamente estas conversiones son las más bajas de los cinco sistemas de iniciación empleados, lo cual indica que la incompatibilidad y separación de fases sucedió muy rápidamente, debido a que el AIBN no es un buen iniciador para formar copolímeros de injerto [6, 102] que ayuden a disminuir la tensión interfacial en el sistema. Debido a lo anterior la IF se presenta a bajas conversiones.

Las figuras 6.6c y 6.7c, corresponden a las micrografías de HIPS y de MBS respectivamente sintetizados con AIBN, en ellas se observa que se obtienen los tamaños de partícula más grandes en relación con los demás sistemas. A partir de ambas micrografías podemos darnos cuenta nuevamente de la baja estabilidad de los sistemas ocasionada por una elevada tensión interfacial, la cual actúa como una fuerza que se opone al aumento de la interfase, es decir, tiende a minimizar el área de la superficie, aumentando los tamaños de partícula para lograrlo [103].

Ahora analizaremos las gráficas de las figuras 6.4b y 6.5b que contienen el efecto que se genera al utilizar PBTB como iniciador a una temperatura de 115°C. Al comparar la

conversión, podemos apreciar que se obtiene la mayor velocidad de polimerización tanto para el HIPS (figura 6.4 b) como para el MBS (figura 6.5 b) a los 60 min de reacción. Lo cual puede ser el resultado de dos fenómenos: la disociación del iniciador y la autoiniciación térmica de los monómeros, particularmente del estireno [32]. La reacción con éste iniciador se lleva a cabo a 115°C, y para llegar a dicha temperatura es necesario que el sistema se someta a una rampa de calentamiento, durante la cual puede existir la formación de una cantidad importante de radicales provenientes de la autoiniciación del estireno, el cual alcanza una velocidad considerable de autopolimerización desde los 100°C [104] sin embargo hay reportes que indican que desde los 80 °C empieza a haber una conversión ligera, aunque casi imperceptible [104, 105].

Cuando analizamos la viscosidad alcanzada al utilizar PBTB (figuras 6.4b y 6.5b) se observa que ésta aumenta rápidamente en comparación con los demás sistemas, lo cual podría ser el resultado de la gran cantidad de radicales que son capaces de generar una gran cantidad de polímero en un corto periodo de tiempo, concordando así con la elevada velocidad de polimerización.

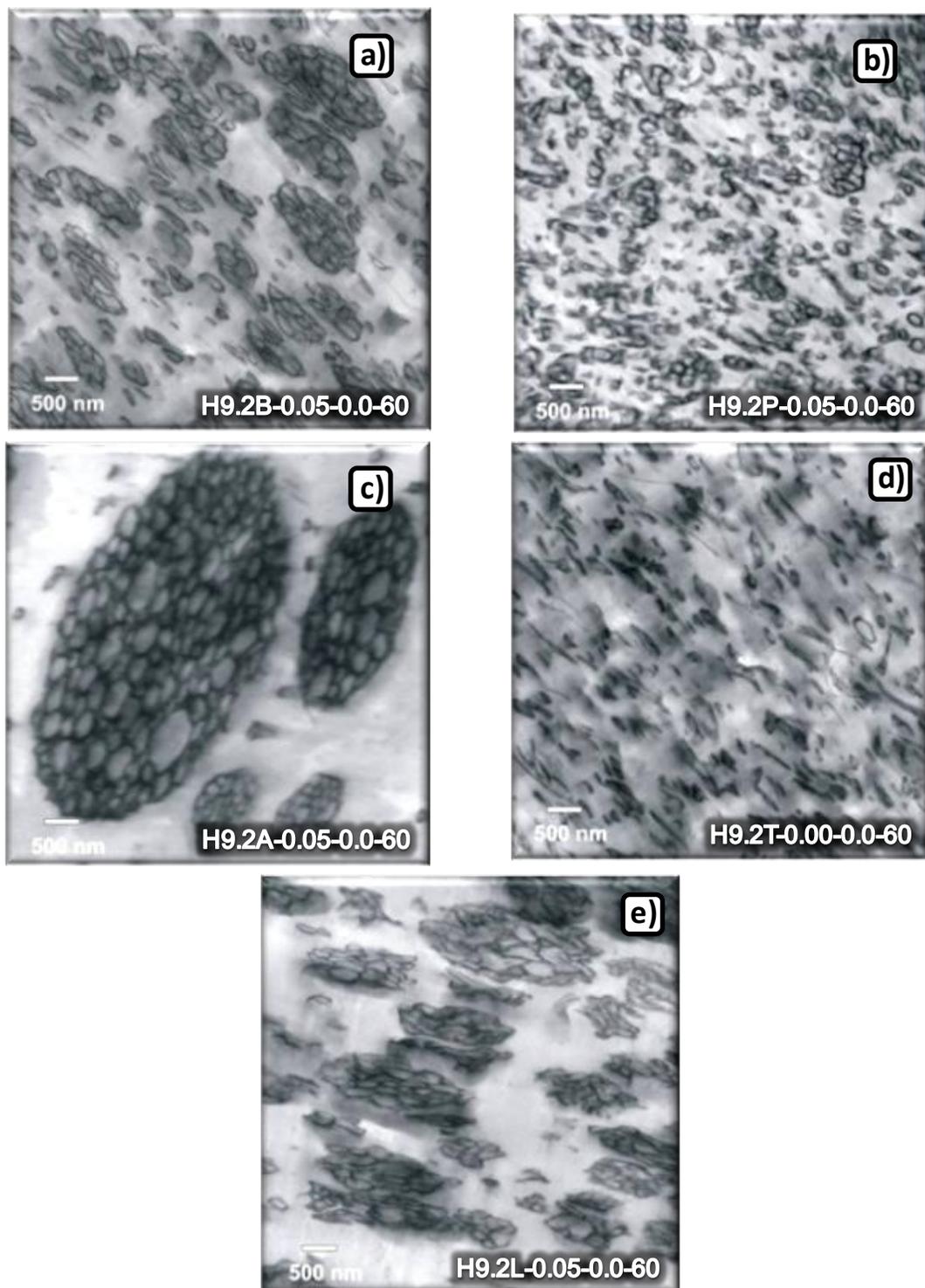


Figura 6.6. Efecto de la morfología obtenida debido al tipo de iniciador o sistema de iniciación en la síntesis de HIPS.

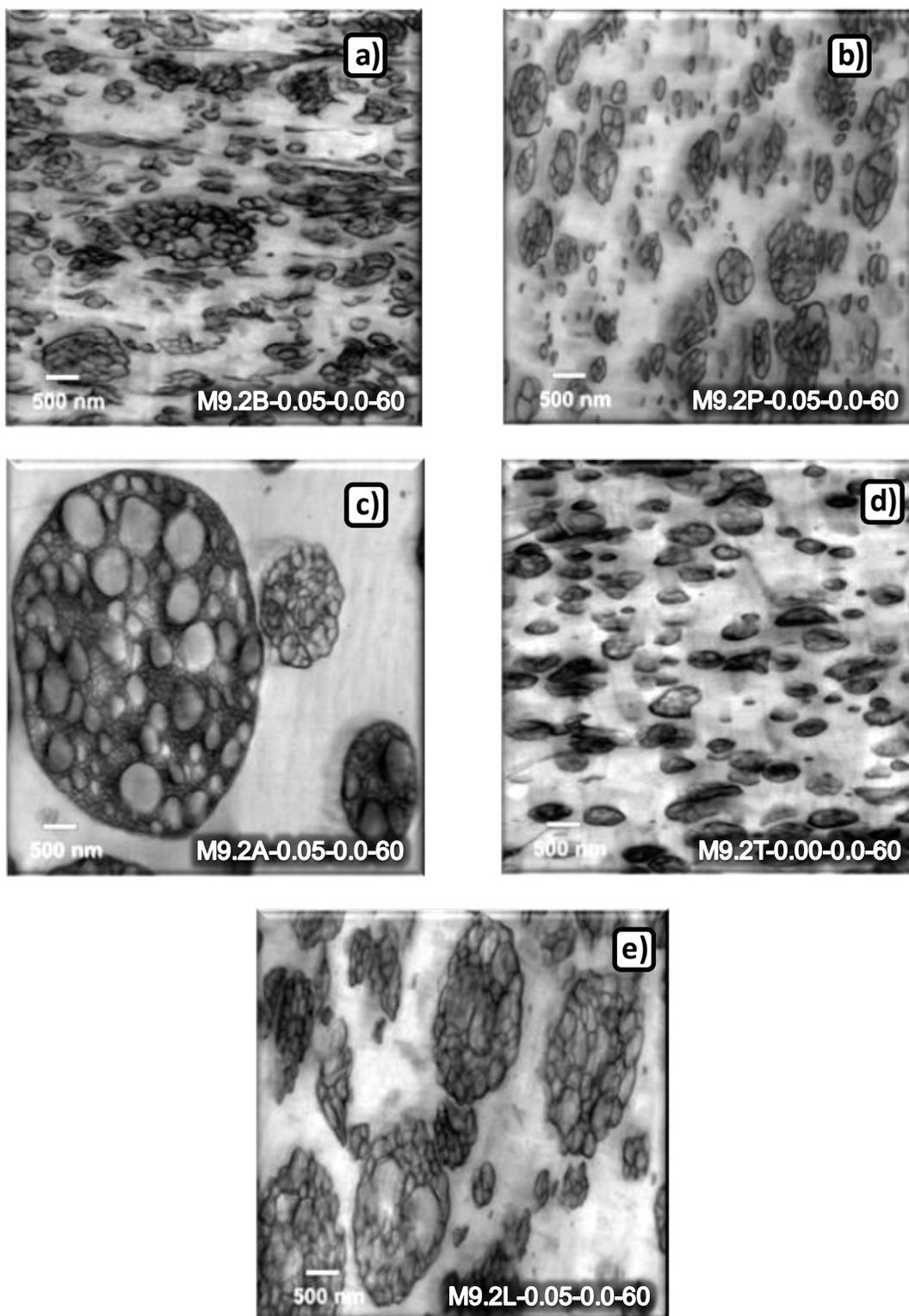


Figura 6.7. Efecto de la morfología obtenida debido al tipo de iniciador o sistema de iniciación en la síntesis de MBS.

Cuando empleamos PBTB como iniciador, la IF sucede a conversiones altas en comparación con los demás sistemas de iniciación tanto en el HIPS como en el MBS, con excepción de la iniciación térmica (Tablas 6.2 y 6.3). Este desplazamiento de la IF a conversiones mayores puede explicarse si tomamos en cuenta que en el medio existe una cantidad de radicales capaces de generar injertos que compatibilizan las fases, por lo que para que en el medio de reacción exista una cantidad mayor de PS libre es necesario que la conversión aumente y se alcance la incompatibilidad entre las fases, es decir, que supere la estabilidad generada por la gran cantidad de copolímero de injerto, dando como resultado un desplazamiento de la IF a conversiones mayores.

Al analizar las morfologías de la figura 6.6b y 6.7b correspondientes al HIPS y al MBS sintetizados con PBTB, podemos ver que en ambos casos se formaron oclusiones múltiples, además en ambos materiales los tamaños de partícula son pequeños, incluso algunos son cercanos a los 100 nm. Los tamaños pequeños de partícula se obtienen cuando se genera una gran cantidad de injertos. En el MBS (figura 6.7b) incluso existen partículas tipo varilla, lo cual nos corrobora la presencia de una gran cantidad de injertos.

Hasta este punto no hemos analizado las características del polímero formado respecto a los valores de polímero injertado tanto en el HIPS (figura 6.4b) como en el MBS (figura 6.5b). Si analizamos los datos de las gráficas de polímero total (P_{total}) vs tiempo, nos damos cuenta que si existe cierta cantidad de injerto tanto en el HIPS como en el MBS, sin embargo en proporción a la conversión obtenida, podemos deducir que la cantidad de injerto es muy alta, lo cual se refleja en las morfologías obtenidas. Incluso, la cantidad de injerto en el MBS es mayor que el HIPS, lo cual concuerda con las morfologías tipo varilla observadas en el MBS y no en el HIPS.

En la síntesis iniciada térmicamente, llevada a cabo a 120°C, podemos ver que a los 60 min de reacción existe una conversión del 28% para el HIPS (figura 6.4d) y del 20 % para el MBS (figura 6.5d). Esta conversión es de las más elevadas con respecto a los otros sistemas de iniciación empleados (con excepción del uso de PBTB). Si tomamos en cuenta nuevamente el efecto que puede ocasionar la rampa de calentamiento previa a la reacción (a 120°C), podemos pensar que en este sistema ocurre un efecto similar que cuando se utiliza PBTB, es decir, que

durante la rampa de calentamiento se forma una gran cantidad de radicales, solo que en este caso provenientes únicamente del estireno o del estireno y del metacrilato de metilo.

Este efecto de disminución de tamaño de partícula con el incremento de la temperatura de reacción, es similar al reportado en la literatura por Soto *et al.*, quienes combinaron temperatura elevada con un iniciador, durante la etapa de prepolimerización [106].

Cuando analizamos los valores de viscosidad obtenidos con la iniciación térmica, vemos que no son muy altos a pesar de que el peso molecular es mayor a 240000 g/mol tanto para el HIPS como para el MBS, debido a la formación de una gran cantidad de injertos que forman ramificaciones, las cuales disminuyen la viscosidad del material (de acuerdo a lo explicado anteriormente). La baja viscosidad con respecto a un peso molecular grande puede ser un indicio más de que existe una gran cantidad de injertos en las cadenas de hule, lo cual es consistente con las morfologías del HIPS (figura 6.5d) y del MBS (figura 6.7d) obtenidas. Es decir, los tamaños de partícula pequeños se deben a una baja tensión interfacial, que se logra por la estabilización generada con la presencia de una gran cantidad de copolímero de injerto, incluso, la morfología tipo varilla y punto (figura 6.6d) del HIPS, y morfología multiocluida de menor tamaño del MBS (figura 6.7d), permiten el acomodo de una mayor cantidad de copolímero en la interfase.

Al retomar el análisis del peso molecular de las reacciones iniciadas térmicamente, podemos notar que se tiene pesos moleculares muy altos desde los primeros muestreos, lo cual corresponde a una polimerización llevada a cabo durante la rampa de calentamiento, además, la polidispersidad en estas reacciones es muy grande, lo cual podría explicar también la baja viscosidad, ya que las cadenas pequeñas facilitarían el movimiento de las cadenas grandes en el medio de reacción.

Cabe mencionar que si analizamos los valores de injerto de la gráfica de (P_{total}) vs tiempo, los valores nos indican que casi no existe polímero injertado, sin embargo, el análisis de los demás características del material nos indican lo contrario. En cuanto al análisis de la IF con relación a la conversión, podemos ver que en ambos casos (H5 Tabla 6.2 y M5 Tabla 6.3) la IF se encuentra a conversiones altas con respecto a los otros sistemas de iniciación, es decir de 27.44% para el HIPS y del 26.23% para el MBS, lo cual es un nuevo indicio de que la

cantidad de injertos en los materiales debe ser muy alta, puesto que es necesario que la reacción prosiga a conversiones mayores para presentar inestabilidad y posterior separación e inversión de fases.

Tabla 6.2. Efecto del tipo de iniciador o sistema de iniciación en la inversión de fases durante la síntesis de HIPS.

Material	Clave de síntesis	T de reacción (°C)	Inversión de fases	
			Tiempo (min)	Conversión (%)
H1	H9.2B-0.05-0.0-60	90	65	12.01
H3	H9.2P-0.05-0.0-60	115	45	25.25
H4	H9.2A-0.05-0.0-60	70	200	12.22
H5	H9.2T-0.00-0.0-60	120	62	27.44
H6	H9.2L-0.05-0.0-60	90	75	16.39

Tabla 6.3. Efecto del tipo de iniciador o sistema de iniciación en la inversión de fases durante la síntesis de MBS.

Material	Clave de síntesis	Temperatura de reacción (°C)	Inversión de fases	
			Tiempo (min)	Conversión (%)
M1	M9.2B-0.05-0.0-60	90	60	11.56
M3	M9.2P-0.05-0.0-60	115	40	30.24
M4	M9.2A-0.05-0.0-60	70	220	13.10
M5	M9.2T-0.00-0.0-60	120	92	26.23
M6	M9.2L-0.05-0.0-60	90	70	16.87

Finalmente, vamos a comparar el efecto que ocasionan tanto el BPO como el Luperox 256, que aunque no son iguales, sus reacciones se llevaron a cabo a la misma temperatura (90°C), por lo que podemos usar eso como referencia de comparación.

En las figuras 6.4a y 6.5a podemos observar que cuando se utiliza BPO como iniciador se obtienen menores conversiones que cuando se utiliza Luperox 256 (figura 6.4e y 6.5e) tanto para el HIPS como en el MBS, lo cual se atribuye al carácter bifuncional del Luperox 256, es decir, éste tipo de iniciadores son una fuente rica de radicales, en comparación con el BPO.

Al analizar la tendencia que tienen los pesos moleculares podemos ver que cuando se utiliza BPO en el HIPS y en el MBS (figuras 6.4a y 6.5a), el incremento es de forma gradual, en

comparación con el incremento que existe cuando se utiliza Luperox 256, donde se observa una pendiente diferente entre los primeros dos valores y los últimos dos de peso molecular en ambas reacciones. Este cambio de pendiente podría deberse al carácter multifuncional del iniciador, que es capaz de incrementar bruscamente el peso molecular del material, pues se ha reportado que éste tipo de iniciadores pueden contener especies temporalmente inactivas (especies del iniciador bifuncional que no se han descompuesto) que tienen la capacidad de reiniciar la polimerización [16].

En cuanto a la cantidad de injertos que se forman, se puede observar que con el Luperox 256 existe una mayor cantidad desde el inicio en comparación con el BPO, tal y como se ha reportado en la literatura [16]. Además, esto concuerda con la IF de ambos sistemas de iniciación tanto para el HIPS como para el MBS. Pues se observa que a pesar de que con estos dos iniciadores se utiliza la misma temperatura de polimerización, la inversión de fases se encuentra a conversiones mayores para los sistemas iniciados con Luperox 256, lo que indica que una mayor cantidad de injertos estabiliza más el sistema y es necesaria una mayor conversión para lograr una incompatibilidad de fases.

Cuando comparamos las viscosidades de los sistemas, podemos ver que cuando se utiliza Luperox 256, la viscosidad es mucho menor que cuando se utiliza BPO, esto se debe a la mayor la cantidad de injertos presentes. Además, una baja viscosidad favorece la formación de partículas grandes [30], lo cual explicaría la diferencia morfológica observada entre los diferentes HIPS (figura 6.6a y e) y MBS (figura 6.7a y e) sintetizados con BPO y Luperox 256.

A partir de los resultados anteriores podemos darnos cuenta que al emplear el mismo iniciador o sistema de iniciación en la síntesis de HIPS o de MBS, se obtiene una morfología y tamaño de partícula similar en ambos materiales. Además se observó otro efecto estrechamente relacionado con la temperatura empleada en el sistema de reacción, es decir, cuando se emplean temperaturas de reacción elevadas, el tamaño de partícula que se obtiene es menor en comparación con el tamaño de partícula obtenido a bajas temperaturas. El casos más marcados son los de el uso de AIBN y la iniciación térmica, donde se emplean 70 y 120°C respectivamente, y precisamente, se obtuvieron los mayores tamaños de partículas con AIBN

y con la iniciación térmica se obtuvieron los tamaños de partícula menor para el MBS, y el segundo menor para el HIPS.

6.1.1.3. Efecto del contenido de hule en la síntesis de HIPS y de MBS

La concentración de hule es un parámetro muy importante, debido a que a mayor contenido de hule, se espera que la tenacidad de los materiales sea mayor, sin embargo, a nivel industrial y comercial, lo que se busca es disminuir los costos de los materiales, por lo que idealmente se pretende obtener un elevado reforzamiento de los materiales vítreos (PS y PMMA) con la mínima cantidad de hule. Para lograrlo es necesario encontrar las demás condiciones de síntesis que den lugar a esto. En las reacciones siguiente emplearemos 0.05 % en peso de iniciador porque con 0.1 % las reacciones se llevarían a cabo muy rápido y probablemente no se podría hacer el seguimiento adecuado de la reacción.

En la figura 6.8 se muestran las conversiones de los sistemas con 7.2% y 9.2% de hule, podemos ver que tanto para HIPS como para MBS, a menor concentración de hule empleada (figura 6.8a y c), se obtienen mayores conversiones y por ende velocidades de polimerización mayores (tiempo de referencia 60 min) en comparación a las reacciones en donde se emplea 9.2% de hule (figura 6.8b y d). Esto se explica tomando en cuenta que la variación de hule es en forma porcentual y por ello la cantidad de monómero también se modifica. Tomando como ejemplo 100 g de medio de reacción, podemos ver el cambio de la composición al variar la concentración de hule. En la Tabla 6.4 podemos ver que cuando se tienen un contenido de hule menor (7.2%), tenemos una cantidad mayor de monómero para la misma cantidad de iniciador, por lo tanto la velocidad de polimerización tiende a incrementar, ya que la velocidad de polimerización es directamente proporcional a la concentración de monómero.

Tabla 6.4. Variación de la composición del medio de reacción respecto al contenido porcentual de hule empleado.

[hule] (%)	Hule (g)	Monómero(s) (g)	Iniciador (g)	Relación en peso $\frac{\text{mon ómero}}{\text{iniciador}}$	Reacciones
7.2	7.2	92.8	0.05	1856	H9 y M9
9.2	9.2	90.8	0.05	1816	H1 y M1

Ahora, cuando comparamos la viscosidad (figura 6.8) tanto para HIPS como para MBS, observamos que la viscosidad está regida por el contenido de hule, debido a que a menor contenido de hule menor viscosidad del medio, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura, ya que incluso a nivel industrial, la viscosidad del medio de reacción es el factor que limita la cantidad de hule a adicionar [22]. El efecto de la variación de la viscosidad es más contrastante en la comparación de las reacciones de MBS (figura 6.8 c y d), que en las de HIPS (figura 6.8 a y b).

La distribución del PS formado entre PS libre y PS injertado respecto a la variación de la cantidad de hule empleada se aprecia mejor al comparar las reacciones de HIPS (figura 6.8 a y b), y no tanto en la comparación de las reacciones de MBS (figura 6.8 c y d). Al comparar las reacciones de HIPS, podemos ver que a mayor concentración de hule empleada, mayor es la cantidad de injertos obtenidos durante los primeros minutos de la reacción, lo cual encuentra explicación en el hecho de que las reacciones de injerto se llevan a cabo en las cadenas de hule, por lo que a mayor cantidad de hule, mayor probabilidad de que los radicales encuentren una cadena y reaccionen con ella. Al comparar las reacciones de MBS llevadas a cabo con diferente concentración de hule (figura 6.8 c y d) pareciera que no existe diferencia en el grado de injerto, ya que en ambas reacciones los valores correspondientes a la cantidad de injertos es muy bajos, la magnitud de estos valores se deben nuevamente a la técnica de separación empleada. Estos valores de injerto no concuerdan con las morfologías obtenidas para HIPS (figura 6.9 a y b) ni para MBS (figura 6.9 c y d), pues se sabe que cuando las cadenas de hule presentan pocos injertos, las partículas de hule que se forman son grandes para minimizar el área y la tensión interfacial, sin embargo, el diámetro promedio de las partículas de HIPS y de MBS no sobrepasa los 600 nm, lo cual nos indica que deben contener una cantidad de injertos considerable para poder estabilizar partículas de dicho tamaño.

En cuanto al peso molecular, a partir de la figura 6.9, podemos ver que la variación en la cantidad de hule empleado no genera la misma tendencia en el HIPS y en el MBS, ya que en el HIPS, a mayor contenido de hule se obtuvo mayor peso molecular, mientras que en el MBS, se obtiene el efecto contrario, es decir, a mayor contenido de hule se obtiene menor peso molecular. Para poder comprender mejor este comportamiento es necesario auxiliarnos nuevamente de la Tabla 6.4, a partir de ahí podemos ver que en los sistemas donde se empleó

mayor cantidad de hule (reacciones H1 y M1), existe una menor cantidad de monómero, y si además sabemos que el peso molecular disminuye conforme se incrementa la cantidad de iniciador (implícito en la relación *monómero/iniciador*), podríamos esperar que en los sistemas con mayor contenido de hule, y menor contenido de monómero (H1 y M1) el peso molecular que se obtuviera fuera menor. Sin embargo este comportamiento se presenta únicamente en el MBS, y no para el HIPS, lo cual nos podría indicar que el iniciador no se particiona entre las fases de la misma manera en el HIPS y en el MBS.

En cuanto al análisis de la IF, de acuerdo a lo reportado por Díaz de León *et al.* [25], la IF sucede cuando los volúmenes de las dos fases se igualan, por lo que podríamos esperar que a mayor contenido de hule (H1 y M1), la cantidad de PS libre necesario para alcanzar la IF es mayor, por lo tanto esperaríamos que la IF se desplazara a conversiones mayores. Además, a partir de la figura 6.8 podemos ver que cuando se tiene más hule (H1 y M1), durante los primeros minutos de reacción se generan más injertos (sobre todo en el HIPS), por lo que las fases están más estabilizadas y es de esperar que éste otro factor contribuyera aún más a que la IF se desplace a conversiones mayores.

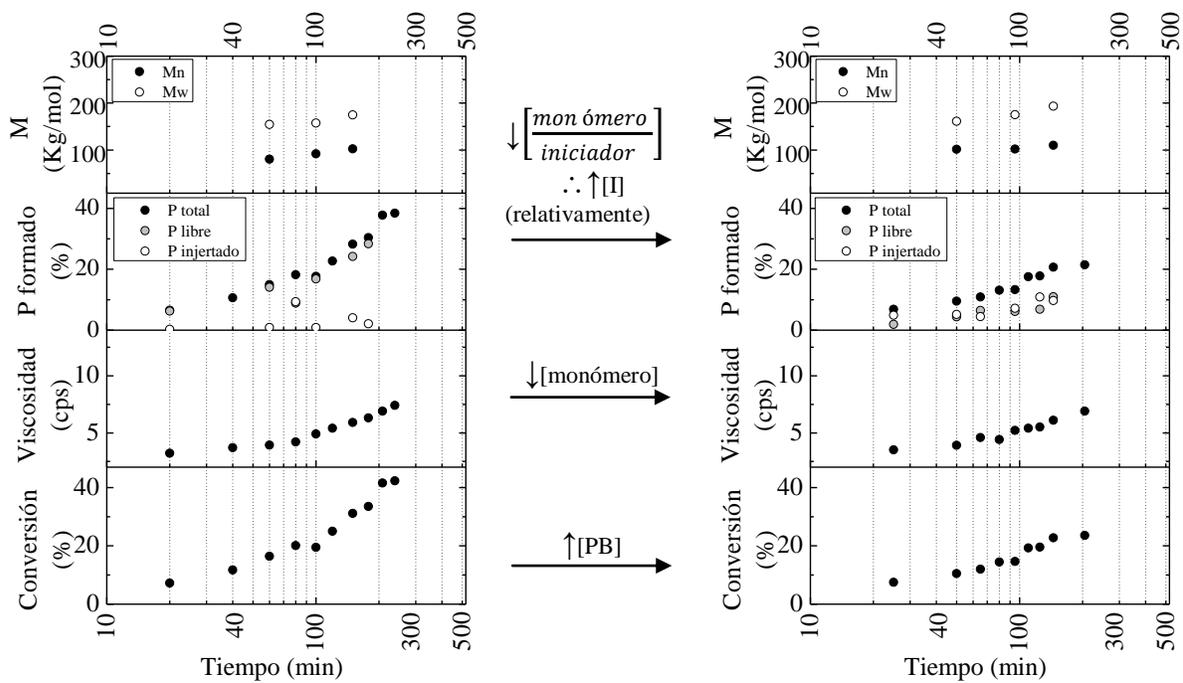
Sin embargo, en la Tabla 6.5 podemos ver que para el caso del MBS, la conversión y el tiempo de reacción en el que sucede la IF son muy parecidos cuando se utilizan diferentes concentraciones de hule. Sin embargo, para las reacciones de HIPS si se observa diferencia, sin embargo es opuesto a lo esperado, ya que a mayor concentración de hule en el HIPS, la IF se presenta a menores tiempos de reacción y menores conversiones. Lamentablemente para este comportamiento no encontramos explicación hasta este momento.

Tabla 6.5. Efecto de la variación de la concentración de hule en la síntesis de HIPS y de MBS respecto a la conversión e inversión de fases.

Material	Clave de síntesis	Inversión de fases	
		Tiempo (min)	Conversión (%)
H9	H7.2B-0.05-0.0-60	80	20.07
H1	H9.2B-0.05-0.0-60	65	12.01
M9	M7.2B-0.05-0.0-60	60	12.23
M1	M9.2B-0.05-0.0-60	60	11.56

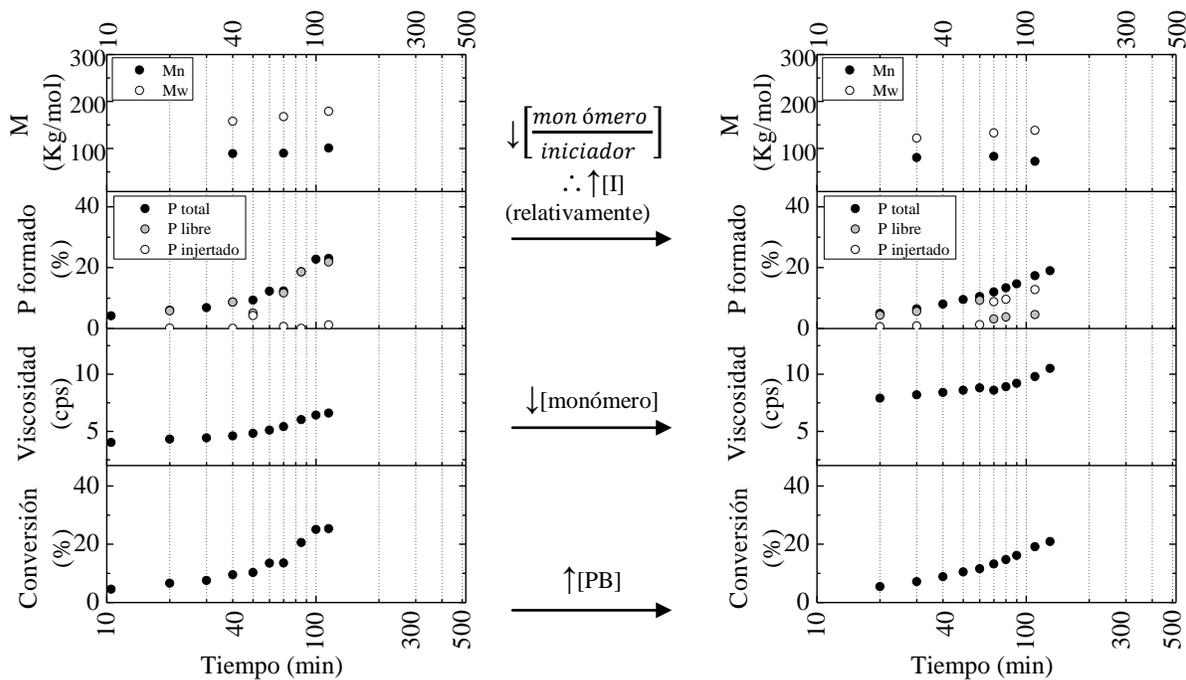
En la figura 6.9 se encuentran las morfologías de los materiales que fueron sintetizados con mayor (figura 6.9 a y c) y menor (figura 6.9 b y d) contenido de hule. Podemos ver que las morfologías que se obtienen con mayor cantidad de hule están más estabilizadas, incluso en el HIPS con mayor contenido de hule, existen partículas con más oclusiones, y en el MBS con mayor contenido de hule existen algunas morfologías tipo varilla, las cuales son el resultado de un gran número de injertos.

A pesar de que no encontramos una correlación entre el desplazamiento de la IF a conversiones menores cuando se emplea una mayor concentración de PB alto *cis*, si podemos aprovechar este hecho desde el punto de vista de productividad, debido a que la etapa masa-1 termina una vez que se alcanza la IF, así que, si se logra alcanzar a menor tiempo, se reduciría el tiempo de la primer etapa del proceso. Con base a lo anterior, podemos remarcar la importancia del estudio de los parámetros de síntesis y su efecto en la síntesis de HIPS y MBS con PB alto *cis*.



a) H9 = H7.2B-0.05-0.0-60

b) H1 = H9.2B-0.05-0.0-60



c) M9 = M7.2B-0.05-0.0-60

d) M1 = M9.2B-0.05-0.0-60

Figura 6.8. Efecto de la variación de la concentración de hule.

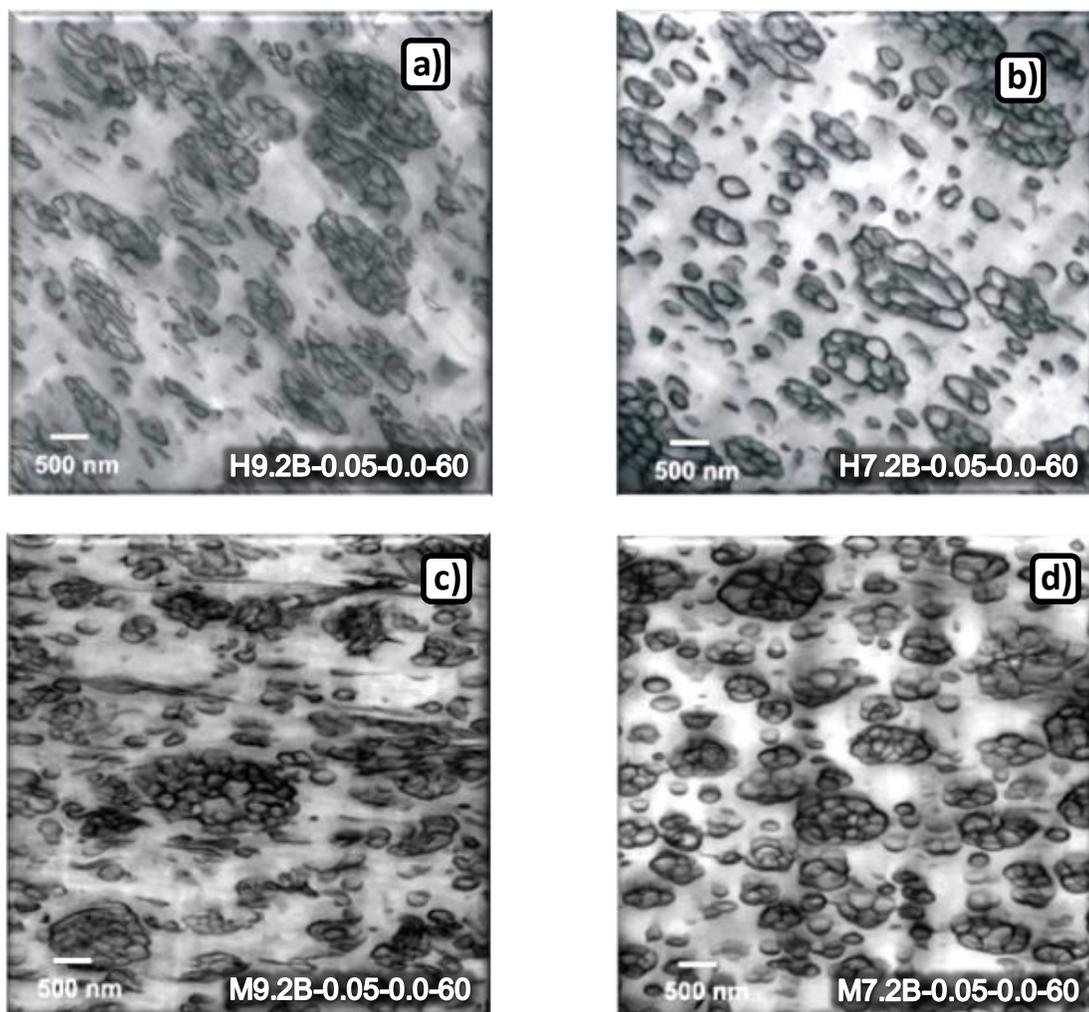


Figura 6.9. Efecto de la variación de la concentración de hule en la morfología de: a) HIPS con 9.2 %, b) HIPS con 7.2 %, c) MBS con 9.2 % y d) con 7.2 % de hule.

6.1.1.4. Efecto de la adición de un ATC en la síntesis de HIPS y de MBS

Una gran cantidad de autores concuerdan con el hecho de que en los materiales reforzados con hule, a mayor tamaño de partícula, la respuesta mecánica del material incrementa. Es por ello que en muchas ocasiones, al sintetizar un material reforzado se pretende incrementar el D_p .

Una forma de incrementar el D_p es el uso de agentes de transferencia de cadena, los cuales disminuyen el peso molecular de las cadenas, reduciendo a su vez la viscosidad del medio de reacción, aunado a esto, la presencia de un ATC disminuye, por lo general, la cantidad de injertos en las cadenas de PB, minimizando con ello la compatibilidad entre fases e

incrementando la tensión interfacial, dando como resultado de todos estos efectos un incremento del tamaño de partícula.

A continuación se muestra el efecto que provoca la incorporación de un ATC en nuestros sistemas a estudiar. Para esta comparación se empleó la concentración de 0.1% de iniciador, la cual corresponde a la mayor concentración evaluada, debido a que si utilizáramos la concentración menor, las reacciones donde se utiliza ATC se llevarían a cabo en mucho tiempo, lo cual, para fines prácticos, no es de utilidad, debido a que incluso a nivel industrial eso es sinónimo de una baja productividad.

Cuando comparamos la conversión obtenida en las reacciones donde se empleó ATC (figura 6.10 b y d) con respecto a las reacciones en donde no se empleó (figura 6.10 a y c), podemos ver que la conversión se mantuvo muy similar hasta un tiempo aproximado de 50 min, lo cual corrobora el hecho de que el uso de ATC no modifica la velocidad de polimerización, siempre y cuando la velocidad de reiniciación sea igual o mayor a la velocidad de propagación. Ahora, al comparar las viscosidades (figura 6.10), podemos ver que la presencia de un ATC, tanto en el HIPS como en el MBS causa una disminución de la viscosidad, lo cual es de esperarse tomando en cuenta que los ATC propician una terminación anticipada de las cadenas de polímero, disminuyendo el peso molecular del mismo [1], ésta disminución del peso molecular también lo podemos ver en la misma gráfica, sin embargo esta disminución no es muy notoria.

Ahora, si analizamos la cantidad de polímero injertado, podemos ver que tanto para HIPS como para MBS, existe una cantidad de injerto ligeramente menor en los sistemas donde se empleó ATC, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura, es decir, que la presencia de ATC pueden provocar baja eficiencia de injerto, conduciendo a incrementos de tamaño de la fase elastomérica [44].

En la figura 6.11 se muestra el efecto obtenido en las morfologías de los materiales cuando se adiciona un ATC. Una de las características más notorias, es que cuando se adicionó un ATC (figura 6.11 b y d), se obtuvieron partículas grandes y bien definidas, a diferencia de los sistemas de la misma composición pero sin ATC (figura 6.11 a y c). Probablemente la principal razón se esto sea cantidad de injertos generados, ya que los ATC en la síntesis de

HIPS, disminuyen la eficiencia de injertos sobre el hule, conduciendo a incrementos en el tamaño de la fase elastomérica [44].

En las reacciones de HIPS y MBS, cuando se adicionó ATC (figura 6.11 a y c) la viscosidad obtenida fue menor, en comparación con los sistemas que no tenían ATC (figura 6.11 b y d), ésta disminución de viscosidad puede sumarse a las causas del incremento del tamaño de partícula [30]. Un factor más que contribuye a la diferencia de la morfología, se debe a que los ATC disminuyen el peso molecular incluso de las cadenas injertadas, con lo que la tensión en la interfase partícula-matriz se incrementa conduciendo a la obtención de partículas de mayor tamaño [44].

Cuando hablamos del proceso de IF, nos referimos al proceso en el cual un sistema debe pasar por ciertas etapas, es decir, debe haber una igualación de volúmenes de la fase hulosa y la fase se homopolímero (o copolímero), se debe desestabilizar el sistema debido a la formación de una cantidad considerable de homopolímero, el cual es incompatible con la fase hulosa, así como también debe haber una fuente de agitación que propicie los esfuerzos de corte necesarios para que se de la IF.

Además, generalmente se observa que cuando un sistema está muy estabilizado por una gran cantidad de injertos en las cadenas de hule, la IF se desplaza a conversiones mayores, pues es necesario que se forme más cantidad de homopolímero para desestabilizar al sistema mediante la incompatibilidad de las fases. En este caso, al analizar el cambio que se presenta en la inversión de fases, esperaríamos que al adicionar el ATC al sistema, disminuyera la cantidad de injertos, disminuyendo con esto la compatibilidad entre las fases, y por lo tanto la IF se desplazaría a conversiones menores. Sin embargo, en la Tabla 6.6 podemos ver que cuando se adiciona un ATC, la IF se desplaza a conversiones ligeramente mayores, contrario a lo esperado.

Tabla 6.6. Efecto de la adición de un ATC en la síntesis de HIPS y de MBS respecto a la conversión e inversión de fases.

Material	Clave de síntesis	Inversión de fases	
		Tiempo (min)	Conversión (%)
H2	H9.2B-0.10-0.0-60	60	19.4
H7	H9.2B-0.10-0.1-60	70	20.5
M2	M9.2B-0.10-0.0-60	50	15.87
M7	M9.2B-0.10-0.1-60	55	24.37

Este comportamiento anómalo es similar al encontrado cuando se incrementa la cantidad de hule y se obtienen más injertos, donde a pesar de éstos dos factores, la IF se presenta menores conversiones, es decir, el comportamiento del sistema es contrario al esperado. Sin embargo debemos tomar en cuenta que el comportamiento esperado corresponde a las tendencias que hasta la fecha existen en las síntesis de HIPS con PB aniónico, y no para PB alto *cis* como con el que se está trabajando.

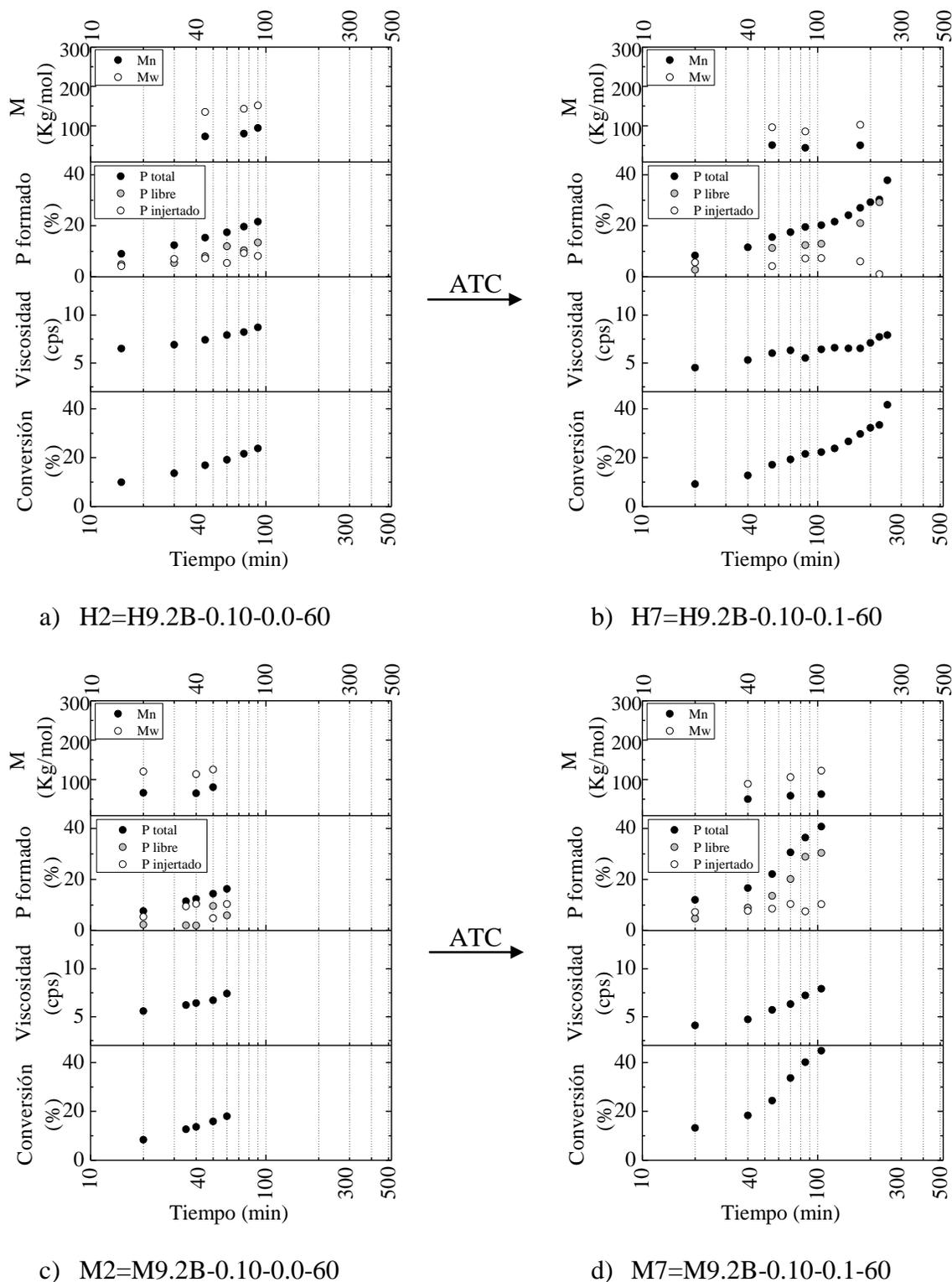


Figura 6.10. Efecto de la adición de agente de transferencia de cadena. En a y c no se adicionó ATC y en b y d se adicionó ATC en la misma concentración que el iniciador.

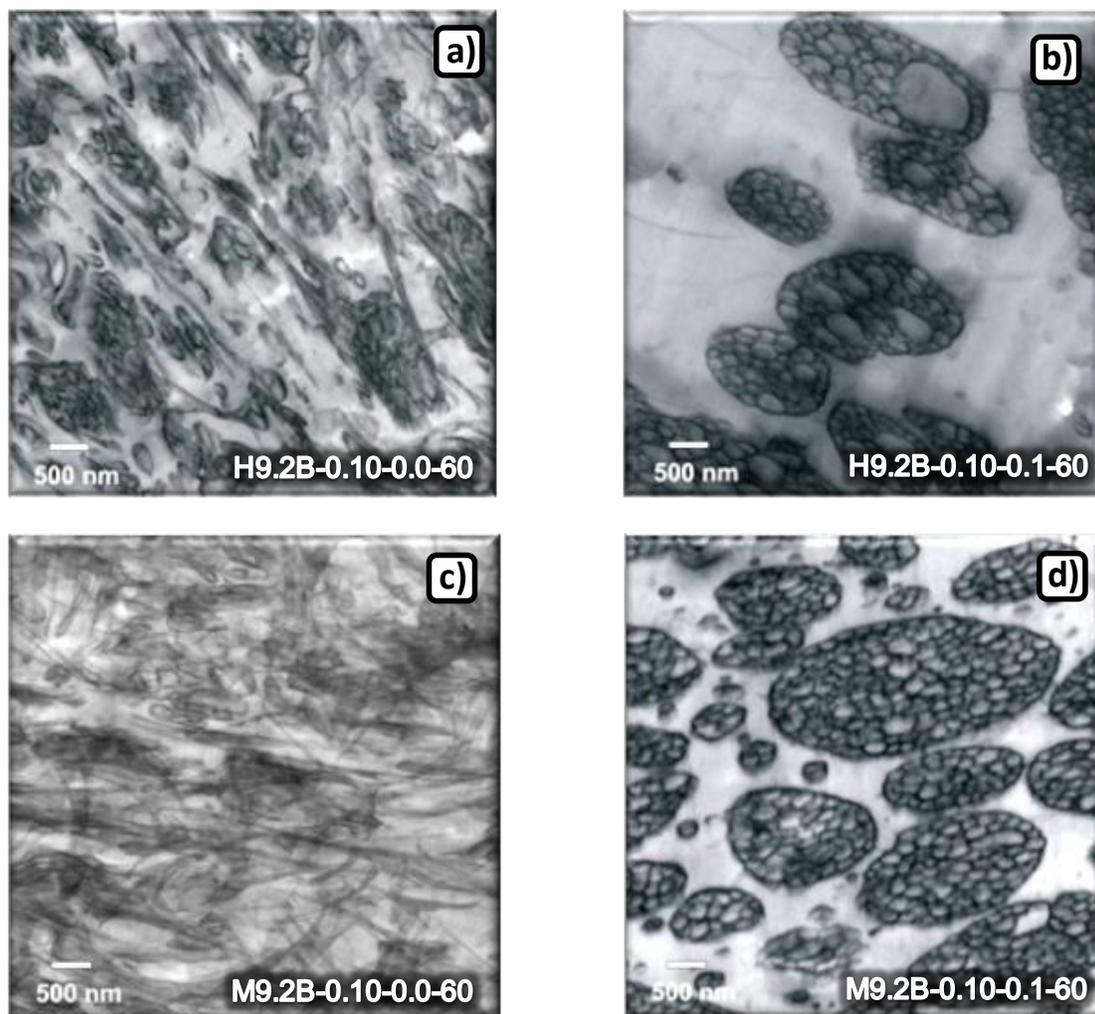


Figura 6.11. Efecto de la adición de un ATC en la síntesis de HIPS (a y b) y de MBS (c y d). En a y c se muestran las morfologías obtenidas sin ATC. En b y d se presentan las morfologías obtenidas con ATC.

Mediante los datos obtenidos en esta parte experimental, podríamos pensar que cuando utilizamos ATC se obtienen mejores resultados, debido a que el tamaño de partícula incrementa tanto en HIPS como en MBS, y de acuerdo a lo reportado por varios autores, a mayor tamaño de partícula, mejor respuesta del material para disipar la energía en forma de microfallas. Sin embargo, es necesario el análisis más completo, el cual incluya la respuesta de resistencia al impacto así como de DMA para poder decidir apropiadamente sobre su uso.

6.1.1.5. Efecto de la variación de la velocidad de agitación en la síntesis de HIPS y de MBS

Para la evaluación del uso de diferente velocidad de agitación se utilizó la concentración de iniciador de 0.05% y 9.2% de hule, tomando en cuenta que hasta el momento, y mediante las reacciones anteriormente realizadas, se contaba con mayor información de materiales sintetizados a estas concentraciones de iniciador y de hule, de tal manera que se puede visualizar más fácilmente el efecto que produce la velocidad de agitación.

La determinación del tamaño de partícula está regido por la viscosidad, cantidad de cadenas injertadas en el hule, pero sobre todo la velocidad de agitación durante el periodo de inversión de fases, ya que a mayor velocidad de agitación se obtienen tamaños de partícula menores [30], debido a la ruptura de las membranas de hule al aplicarse un esfuerzo de corte más intenso [52]. Esto se puede apreciar en las micrografías tanto de HIPS como de MBS de la figura 6.12 b y c respectivamente.

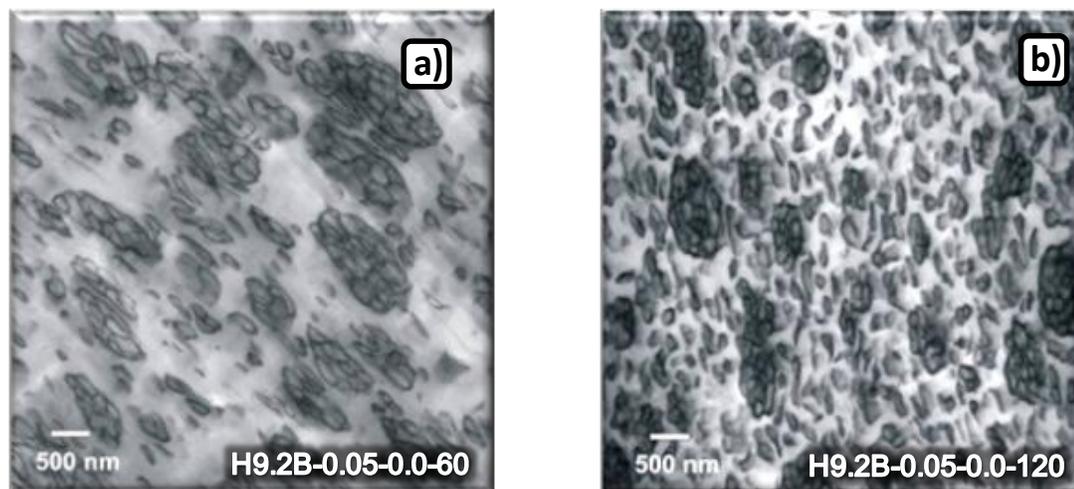


Figura 6.12. Morfologías obtenidas para HIPS (a y b) y MBS (c y d) aplicando diferentes velocidades de agitación. En a y c las reacciones de llevada a cabo a 60 rpm y en b y d las reacciones se realizaron a 120 rpm.

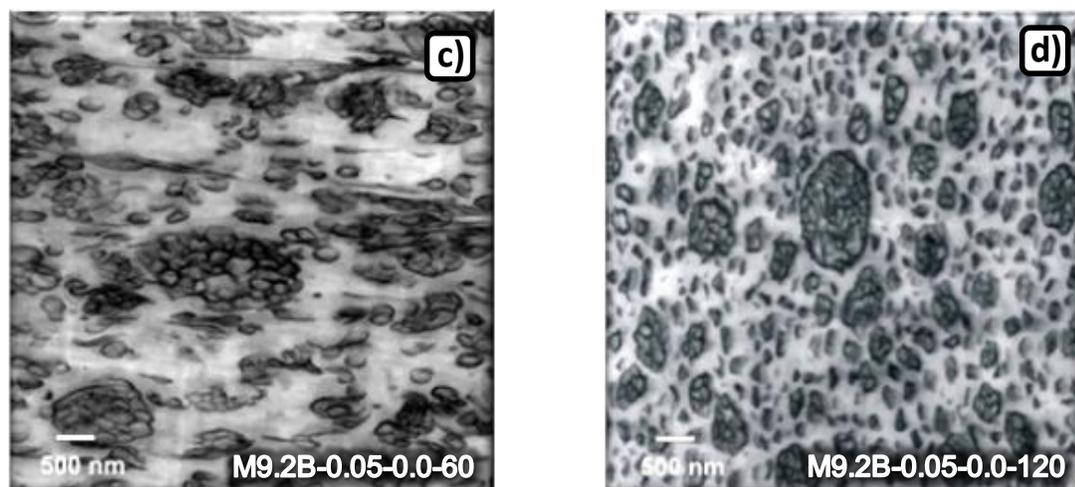


Figura 6.12. (continuación) Morfologías obtenidas para HIPS (a y b) y MBS (c y d) aplicando diferentes velocidades de agitación. En a y c las reacciones se llevaron a cabo a 60 rpm y en b y d las reacciones se realizaron a 120 rpm.

Cuando realizamos la comparación de las gráficas que se muestran en la figura 6.13, podemos ver que existe gran similitud en la conversión, viscosidad y peso molecular de las reacciones que se llevan a cabo a 60 y 120 rpm, tanto para el HIPS (figura 6.13 a y b), como para el MBS (figura 6.13 c y d). Este comportamiento es de esperarse, ya que la composición de los sistemas es la misma y lo único que varía es la velocidad de agitación. Sin embargo se observa una cantidad de polímero injertado ligeramente mayor cuando se llevan a cabo las reacciones a 60 rpm. De acuerdo con Turley, cuando se utiliza una misma receta y condiciones de reacción, y únicamente se modifica la velocidad de agitación, se obtiene una cantidad igual de injerto en ambas reacciones, y que de haber un cambio en el contenido de gel, éste corresponde únicamente a la cantidad de PS ocluido [52].

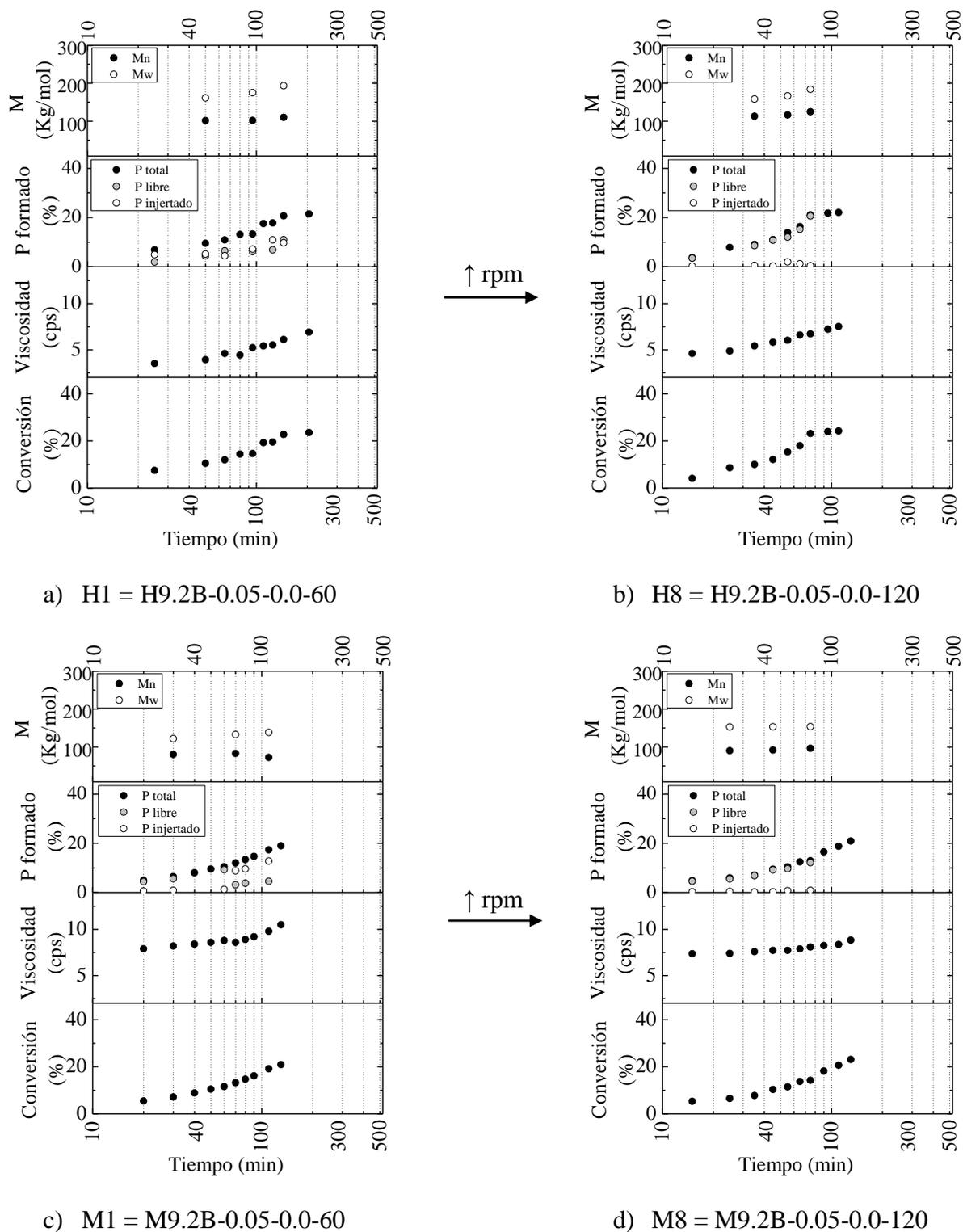


Figura 6.13. Efecto de la variación de la velocidad de agitación durante la etapa masa-1.

En cuanto a la inversión de fases, en la Tabla 6.7 se observa que a mayor velocidad de agitación, la IF se desplaza a conversiones ligeramente mayores, sin embargo se observa que respecto al tiempo de reacción no se obtiene el mismo efecto en el HIPS y en el MBS. Es decir, a mayor velocidad de agitación aplicada, en el HIPS la IF sucede a menor tiempo de reacción, mientras que para el MBS sucede a tiempos de reacción ligeramente mayores. Esta diferencia de comportamiento posiblemente no sea muy significativa tomando en cuenta que la variación en el tiempo de reacción es únicamente de 5 min, es decir, no marca una diferencia considerable.

Tabla 6.7. Efecto de la variación de la velocidad de agitación en la síntesis de HIPS y de MBS respecto a la conversión e inversión de fases.

Reacción	Sistema de iniciación	Inversión de fases	
		Tiempo (min)	Conversión (%)
H1	H9.2B-0.05-0.0-60	65	12.01
H8	H9.2B-0.05-0.0-120	55	15.32
M1	M9.2B-0.05-0.0-60	60	11.56
M8	M9.2B-0.05-0.0-120	65	13.72

En estas últimas reacciones, donde se emplea diferente velocidad de agitación, podemos ver en las micrografías de la figura 6.12, que a mayor velocidad de agitación utilizada, el tamaño de partícula disminuye, por lo que es de esperar que el reforzamiento de la matriz se vea disminuido. Sin embargo, también se observa una disminución en cuanto a la conversión a la cual sucede la IF, lo cual podría aprovecharse para disminuir el tiempo de prepolimerización.

La velocidad de agitación es de suma importancia, debido a que, teniendo la misma receta de síntesis, se pueden obtener materiales con características diferentes, como resultado de la variación de los esfuerzos de corte en el medio de reacción. Es decir, cuando se le da la respectiva importancia a éste parámetro de síntesis, se puede mejorar la respuesta del material sin incrementar costos.

Las reacciones anteriores nos permiten hacer un análisis sistemático. Así mismo, una correlación del efecto que se obtiene respecto a diversas condiciones de síntesis nos permite darnos una idea de las mejores condiciones de síntesis tanto de HIPS como para MBS con PB alto *cis*, tomando en cuenta que hasta la fecha no se encuentra este tipo de información en la

literatura. Sin embargo, el análisis de la conversión, IF, pesos moleculares, distribución del polímero formado, así como análisis de las micrografías debe complementarse con la evaluación mecánica y dinámico-mecánica del material, para obtener de forma puntual las mejores condiciones de síntesis.

6.1.2. Análisis dinámico-mecánico de las probetas inyectadas

En los análisis dinámicos mecánicos, se realiza una rampa de calentamiento a una velocidad constante, con lo que se genera un gráfico de módulo elástico y módulo de pérdida vs temperatura. En éste gráfico se observa la(s) $T_g(s)$ del material evaluado, sin embargo puede haber cambios en el módulo a temperaturas menores. Aquí las T_g 's corresponden a las transiciones alfa (T_α), las cuales se asignan al movimiento gradual de las cadenas, mientras que las transiciones beta (T_β) se asignan a otros cambios en el movimiento molecular de rango corto asociados a las cadenas laterales o de los grupos colgantes. En la figura 6.14 [107] se muestra un barrido de temperatura idealizado, representativo de un polímero, aquí se puede observar que en el intervalo que se encuentra entre la T_α y la T_β el material posee la rigidez para resistir una deformación, así como la flexibilidad para no romperse al aplicarle tensión. Cuando una muestra se somete a muy bajas temperaturas, sus moléculas se encuentran muy comprimidas, y conforme incrementa la temperatura, va pasando a través de transiciones de estado sólido. Este proceso se muestra en la figura 6.14 (6), ya que conforme el material se calienta y se expande, el volumen libre incrementa por lo que los movimientos de enlace localizados (flexión y estiramiento) y los movimientos de cadenas laterales pueden ocurrir. Esto es la llamada transición gamma, T_γ , la cual también se relaciona en ocasiones con la presencia de agua. Conforme la temperatura y el volumen libre siguen incrementándose, todas las cadenas laterales y los grupos localizados de 4 a 8 átomos de carbono empiezan a tener suficiente espacio para moverse y el material empieza a revelar cierta resistencia; en este momento se presenta la transición beta T_β . Conforme el calentamiento continúa, se alcanza la T_g , donde las cadenas en la región amorfa empiezan a presentar movimientos coordinados a larga escala (figura 6.14 (4)). Generalmente en esta zona se dice que la región amorfa empieza a reblandecerse. La T_{II} es un movimiento coordinado de segmentos en la fase amorfa que se relaciona con la viscosidad reducida. Finalmente, cuando se alcanza el fundido (figura 6.14

(2)) donde ocurre el deslizamiento de las cadenas de gran escala y el material fluye. Esta es la temperatura de fundido T_m [107].

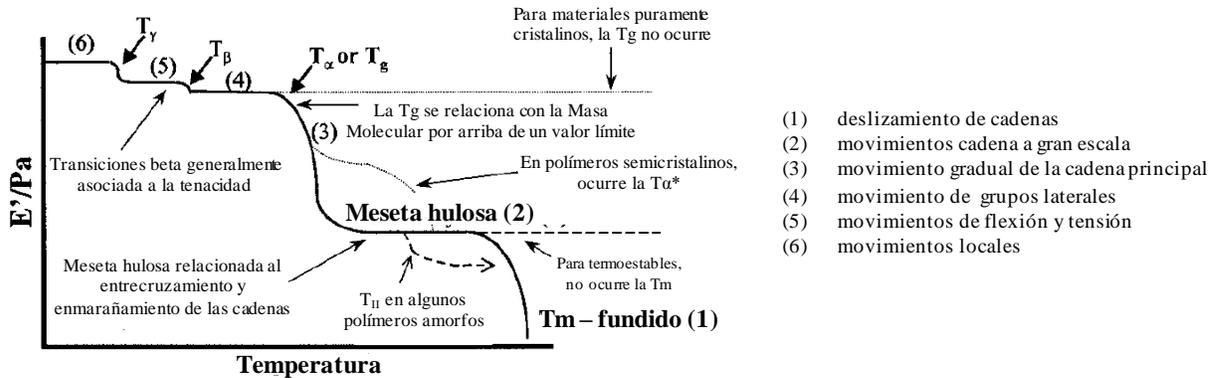


Figura 6.14. Barrido idealizado de temperatura, representativo de un polímero.

En el caso de materiales heterogéneos como el HIPS sintetizados con hules aniónicos, se presentan dos principales transiciones α (reflejadas por cambios abruptos en el módulo de pérdida o por la $\tan \delta$) una a bajas temperaturas (cercana a los $-80\text{ }^\circ\text{C}$) que corresponde a la T_g de la fase de hule y otra a elevadas temperaturas (cercana a los $100\text{ }^\circ\text{C}$) que se asocia con la T_g de la fase vítrea (figura 6.15 [40]).

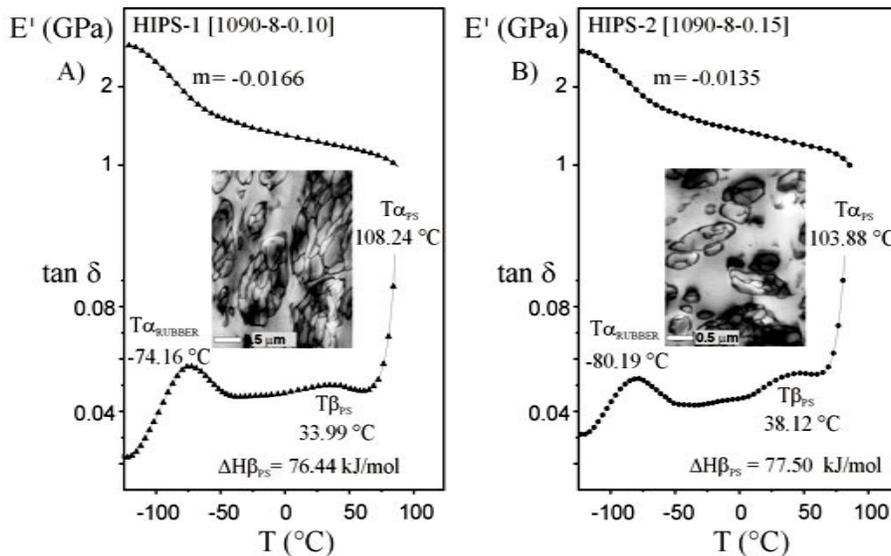


Figura 6.15. Comportamiento Dinámico-Mecánico en función de la temperatura para dos HIPS obtenidos con un copolímero 10/90:PS/PB.

De acuerdo a lo reportado en la literatura, la magnitud del pico de pérdida en la T_g del hule depende de la cantidad de fase elastomérica o bien de hule activo, el cual puede aumentar por la presencia de oclusiones de la fase vítrea así como por los injertos generados durante la reacción. Cabe hacer mención que los desarrollos morfológicos que presentan oclusiones tienden a presentar una mayor área bajo la curva en la T_g del hule, en comparación con morfologías extendidas sin oclusiones, a pesar de que éstas últimas puedan tener grandes cantidades de PS injertado. Cuando tiene lugar la T_g del hule, se presenta una disminución considerable en el módulo de pérdida y el valor de la pendiente puede relacionarse con el estado interfacial, donde una pendiente grande indica un sistema altamente tensionado, mientras que una pendiente pequeña sugiere un sistema con baja tensión entre las fases. En estos sistemas, generalmente no se presentan transiciones secundarias en la fase elastomérica, sin embargo cuando se utilizan copolímeros de estireno-butadieno como modificadores de impacto, se presenta una transición secundaria alrededor de 35 °C. Hasta el momento no se dispone información en la literatura que muestre el comportamiento dinámico mecánico de HIPS y de MBS obtenidos con PB alto *cis*. Sin embargo, recientemente fue publicado un artículo [108] en el cual muestran la respuesta de un ABS sintetizado con PB alto *cis*. En dicho trabajo se reporta una transición secundaria a bajas temperaturas (cerca a -50 °C) seguida de la T_g de la fase elastomérica, la cual fue atribuida a la matriz de poli(estireno-acrilinitrilo).

A continuación se analizará el efecto de diversos parámetros de síntesis de HIPS y MBS, sobre su respuesta dinámico mecánica. Como se menciono con anterioridad, no existe información sobre la respuesta dinámico mecánica de HIPS y MBS obtenidos con PB alto *cis*. Sin embargo, el abordaje de la discusión de resultados estará fundamentalmente basado en lo reportado para HIPS's convencionales obtenidos con hules aniónicos.

6.1.2.1. Efecto de las variables de síntesis sobre las propiedades dinámico-mecánicas de HIPS y MBS

En todas las figuras correspondientes a los DMA (figuras 6.16 – 6.33) se puede ver que de manera semejante a lo encontrado para HIPS sintetizados con hules aniónicos, en el módulo de pérdida existen dos transiciones muy marcadas, la primera se encuentra a temperaturas cercanas a los -80°C, la cual corresponde a la T_g del hule alto *cis*, mientras que la segunda transición muy marcada corresponde a la T_g del PS o bien del copolímero de PSMMA, y ésta

se encuentra cercana a los 100°C. La variación de la transición correspondiente al hule puede indicarnos cambios en la estructura morfológica, como consecuencia de la variación del iniciador, tipo de sistema de iniciación, concentración de hule, presencia de ATC y variación de la velocidad de agitación. Mientras que la variación de la transición correspondiente a fase vítrea muestra una fuerte dependencia con el peso molecular de la fase vítrea.

6.1.2.1.1. Dependencia de las propiedades dinámico mecánicas en función de la concentración de iniciador

Las figuras 6.16 y 6.17 muestran el comportamiento del módulo de pérdida (E'') y el de almacenamiento (E') en función de la temperatura, de dos diferentes HIPS, sintetizados a menor (figura 6.16) y mayor (figura 6.17) concentraciones de iniciador. Y de igual forma, en las figuras 6.18 y 6.19 se muestra el comportamiento de los módulos E' y E'' pero de los MBSs sintetizados también con menor (figura 6.18) y mayor (figura 6.19) concentración de iniciador. Por su lado, en la Tabla 6.8 se reportan los valores de $A_{T_{gPB}}$, mE' y $E'_{25^{\circ}C}$ obtenidos del análisis dinámico mecánico, el D_p y ϕ determinados con TEM, el contenido de gel y peso molecular (de producto final) para las reacciones de HIPS y MBS obtenidas respectivamente con menor (H1 y M1) y mayor (H2 y M2) concentración de iniciador.

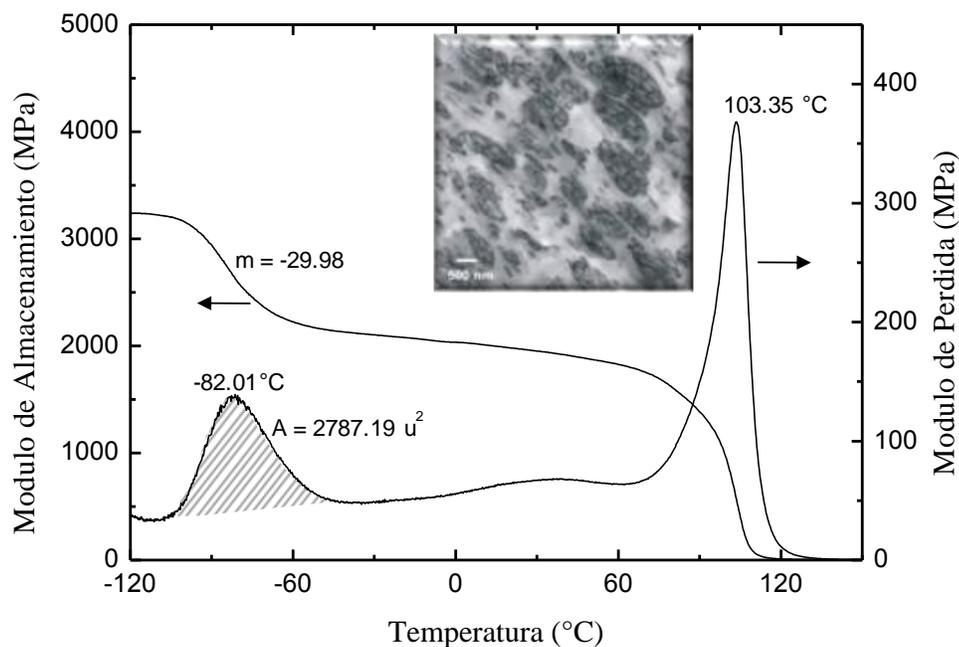


Figura 6.16. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H1; clave de síntesis: H9.2B-0.05-0.0-60. HIPS sintetizado a menor concentración de iniciador.

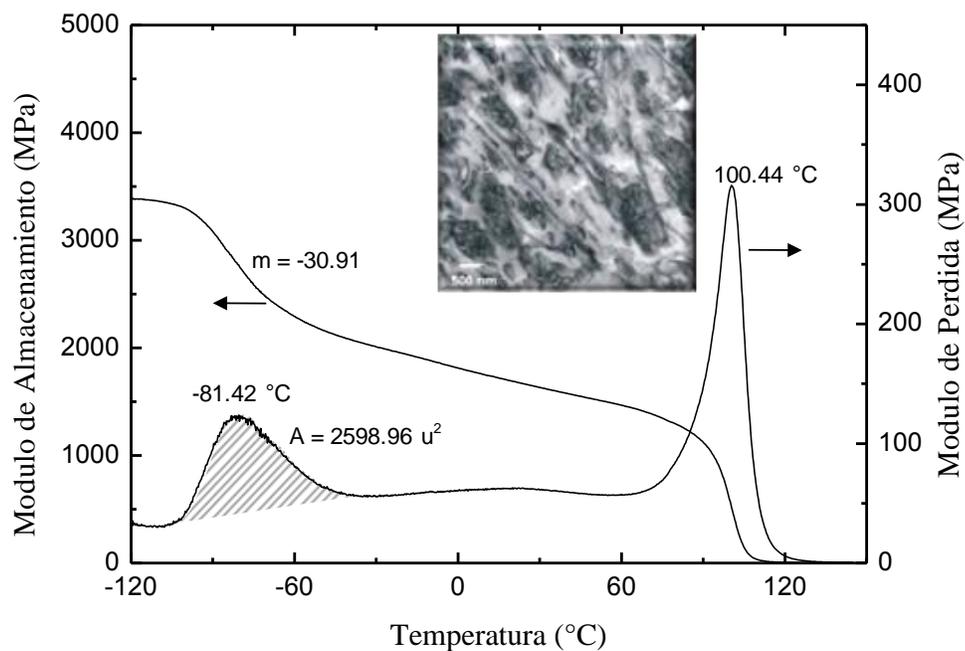


Figura 6.17. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H2; clave de síntesis: H9.2B-0.10-0.0-60. HIPS sintetizado a mayor concentración de iniciador.

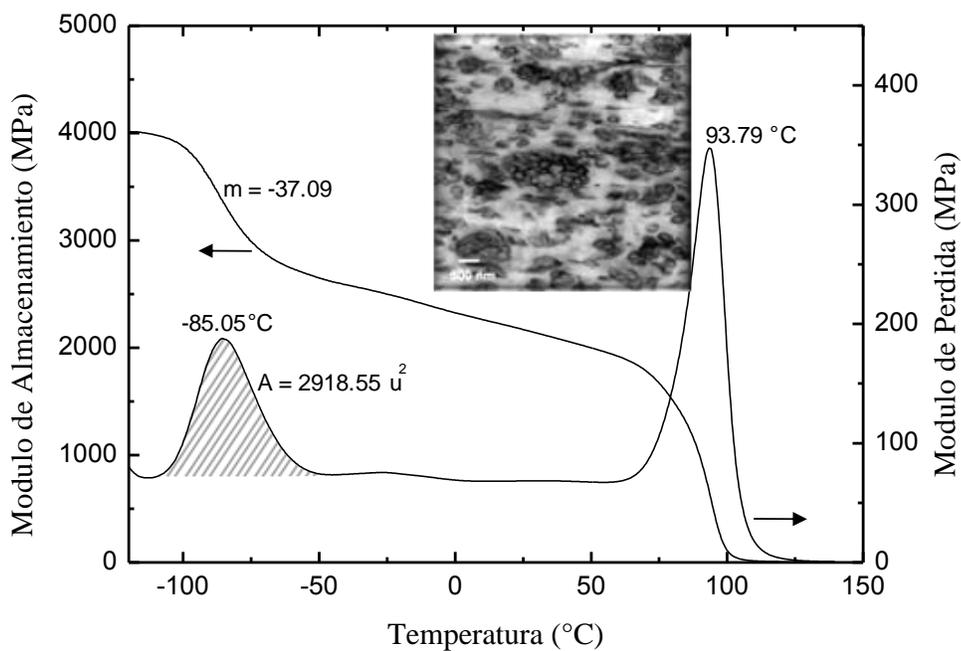


Figura 6.18. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M1; clave de síntesis: M9.2B-0.05-0.0-60. MBS sintetizado a menor concentración de iniciador.

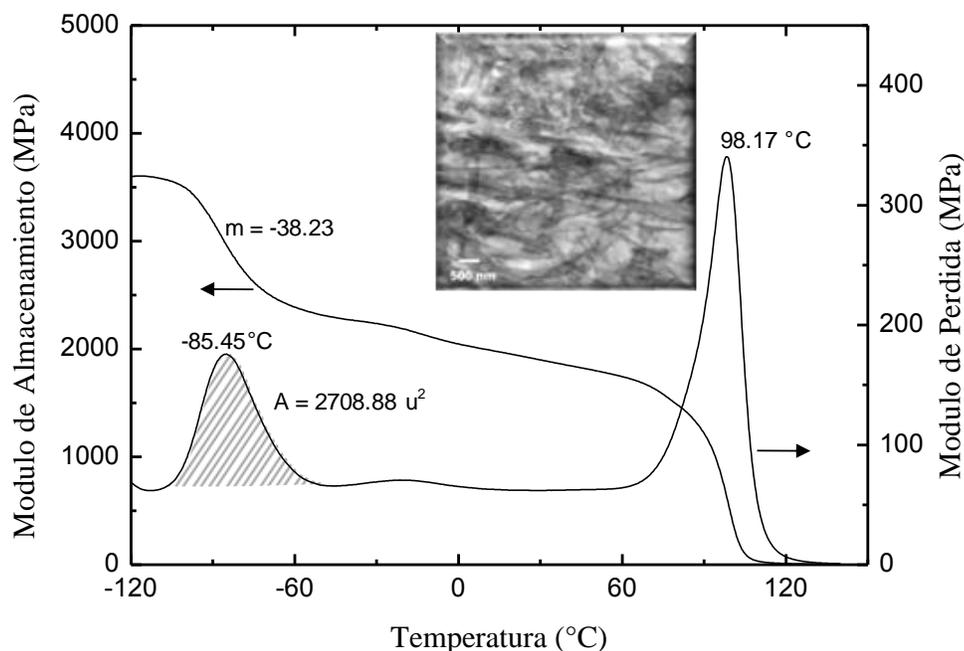


Figura 6.19. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M2; clave de síntesis: M9.2B-0.10-0.0-60. MBS sintetizado a mayor concentración de iniciador.

Tabla 6.8. Valores de $A_{T_{gPB}}$, mE' , E' , D_p , ϕ , contenido de gel y peso molecular obtenidos con concentración de iniciador variable.

Reacción	$A_{T_{gPB}}$ (u^2)	mE' ($MPa/^\circ C$)	E' (MPa)	D_p (nm)	ϕ	Gel (%)	M_w (kg/mol)
H1	2787	-29.98	1967	584	0.44	11.84	170
H2	2599	-30.91	1662	573	0.43	20.77	120
M1	2919	-37.09	2169	402	0.46	55.94	110
M2	2709	-38.23	1924	N.D.	N.D.	24.22	104

$A_{T_{gPB}}$: Área bajo la curva correspondiente a la T_g del hule; mE' : pendiente de la disminución del módulo de almacenamiento correspondiente a la relajación de la fase hulesa; E' : Módulo de almacenamiento obtenido a $25^\circ C$; D_p : diámetro promedio de partícula; ϕ : Fracción volumen; Gel: Contenido de Gel en las muestras; M_w : peso molecular promedio en peso de la fase continua.

A partir de la comparación de las figuras 6.16 y 6.17 y de los datos que se encuentran en la Tabla 6.8 correspondientes a las reacciones H1 y H2, podemos ver que en conforme se incrementa la concentración de iniciador, disminuyen el área bajo la curva de $\tan \delta$ del hule ($A_{T_{gPB}}$), para el HIPS podemos relacionarlo a la disminución de la fracción volumen de las partículas de hule, es decir, a la disminución de la cantidad de hule activo. Esta correlación no

es posible hacerla para el MBS, debido a que se obtuvo una morfología extendida de hule, es decir, no se formaron partículas definidas medibles a partir de la micrografía obtenida por TEM.

Cuando comparamos la pendiente de la disminución del módulo de almacenamiento correspondiente a la relajación de la fase hulosa tanto de los HIPS (H1 con H2) como de los MBS (M1 con M2), se observa que al incrementar la concentración de iniciador, la pendiente negativa aumenta. Si bien se esperaría que con mayor iniciador en el HIPS y MBS, la $-mE'$ tendría que disminuir, dada una mayor adhesión interfacial, es claro que la incorporación del PB alto *cis*, no obedece al comportamiento típico de un HIPS obtenido con hules aniónicos, ya que en estos sistemas una mayor adhesión interfacial daría como resultados una menor pendiente. Una posible explicación a esta discrepancia podría estar relacionada con el arreglo molecular del PB alto *cis*, ya que este tiene una gran capacidad de cristalización. En cuanto al E' , en ambos sistemas existe una disminución en estos parámetros, al aumentar la concentración de iniciador, lo cual se puede atribuir principalmente a un menor peso molecular.

6.1.2.1.2. Dependencia de las propiedades dinámico mecánicas en función del tipo de iniciador o sistema de iniciación

Para entender el efecto generado en las propiedades dinámico mecánicas en función de la variación del sistema de iniciación, se comparó el comportamiento obtenido para los diferentes HIPS, los cuales se muestran en las figuras 6.16, 6.20, 6.21, 6.22 y 6.23, y corresponden a la iniciación con BPO, PBTB, AIBN, térmicamente y Luperox 256 respectivamente. De igual manera, se presenta la comparación con los mismos sistemas de iniciación para la síntesis de MBS, los cuales se reportan en las figuras 6.18, 6.24, 6.25, 6.26 y 6.27. En la Tabla 6.9. se reportan los valores de A_{TgPB} , mE' y $E'_{25^{\circ}C}$ obtenidos del análisis dinámico mecánico, el D_p y ϕ determinados con TEM y el contenido de gel y peso molecular (de producto final) y para las reacciones de HIPS (H1, H3, H4, H5 y H6) y MBS (M1, M3, M4, M5 y M6) obtenidas con iniciación con BPO, PBTB, AIBN, térmicamente y Luperox 256 respectivamente. A partir de ellos se correlaciona la morfología obtenida con el desempeño dinámico mecánico del material.

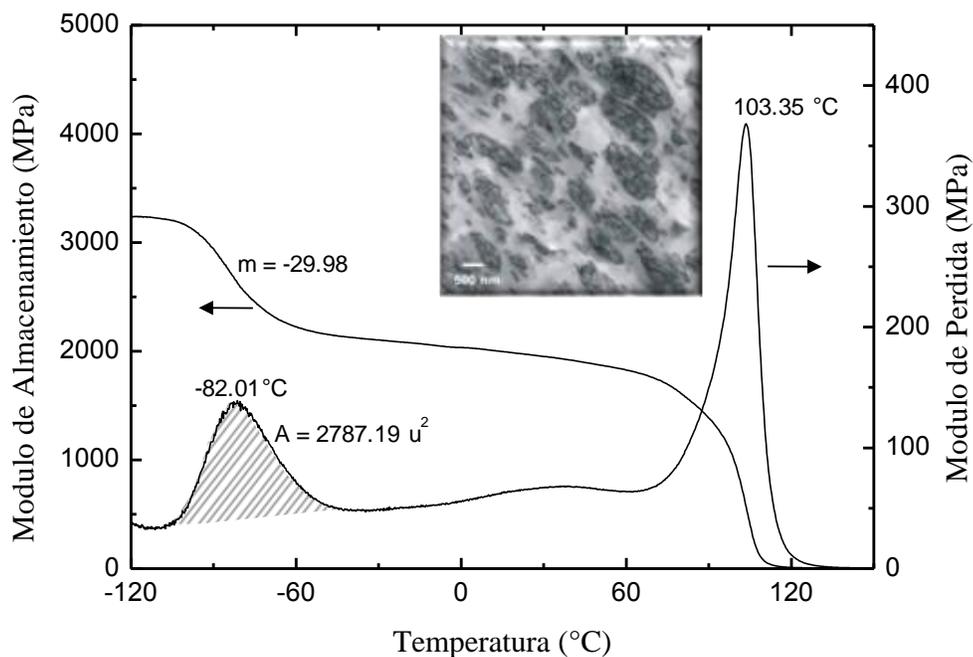


Figura 6.16 (figura repetida). Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H1; clave de síntesis: H9.2B-0.05-0.0-60. Síntesis de HIPS con BPO como iniciador.

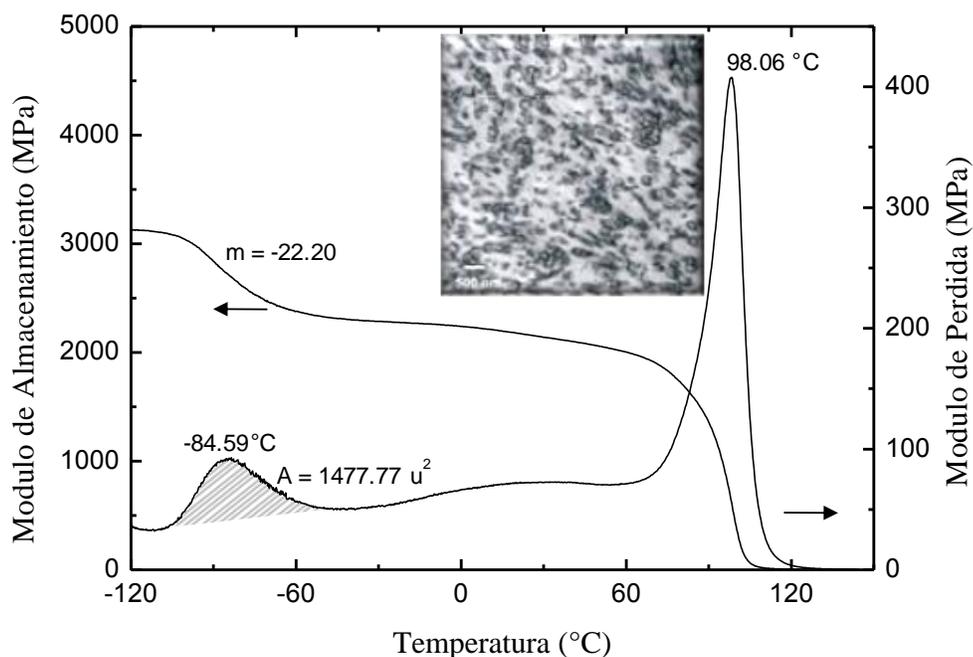


Figura 6.20. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H3; clave de síntesis: H9.2P-0.05-0.0-60. Síntesis de HIPS con PBTB como iniciador.

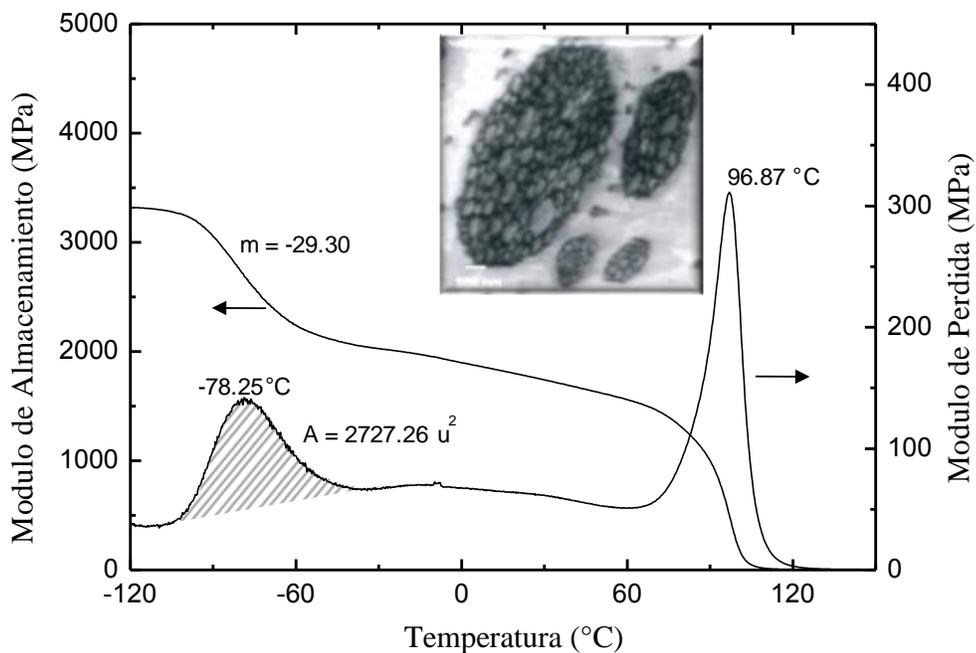


Figura 6.21. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H4; clave de síntesis: H9.2A-0.05-0.0-60. Síntesis de HIPS con AIBN como iniciador.

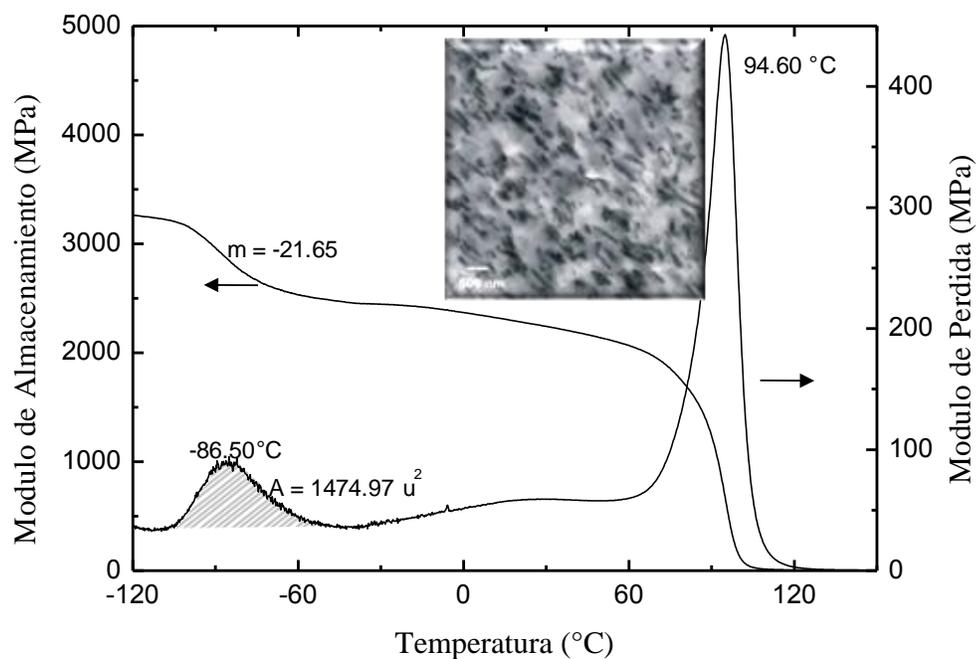


Figura 6.22. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H5; clave de síntesis: H9.2T-0.00-0.0-60. Síntesis de HIPS, mediante autoiniciación térmica.

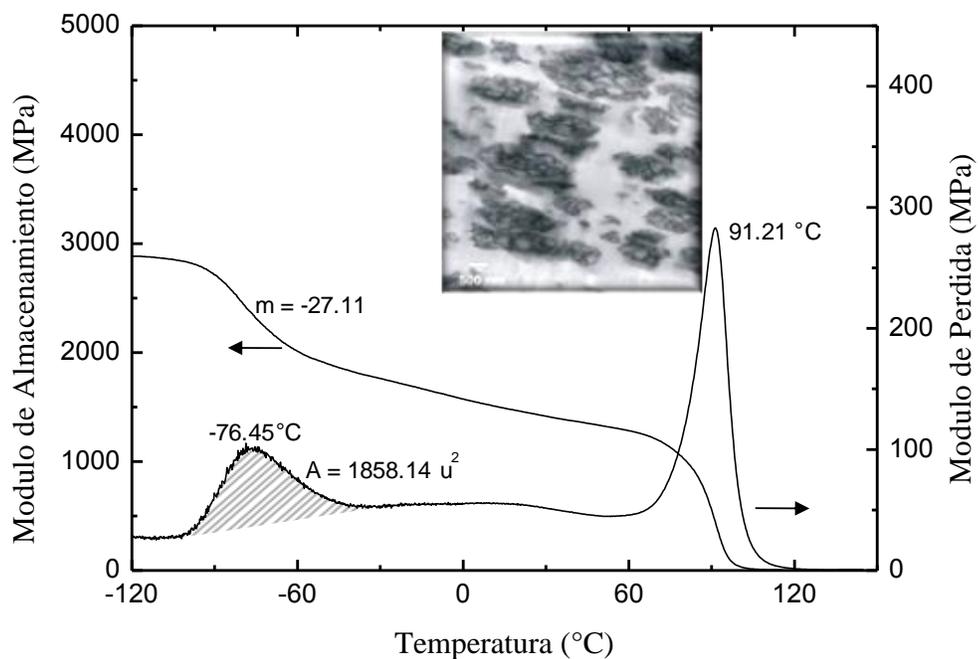


Figura 6.23. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H6; clave de síntesis: H9.2L-0.05-0.0-60. Síntesis de HIPS con Luperox 256 como iniciador.

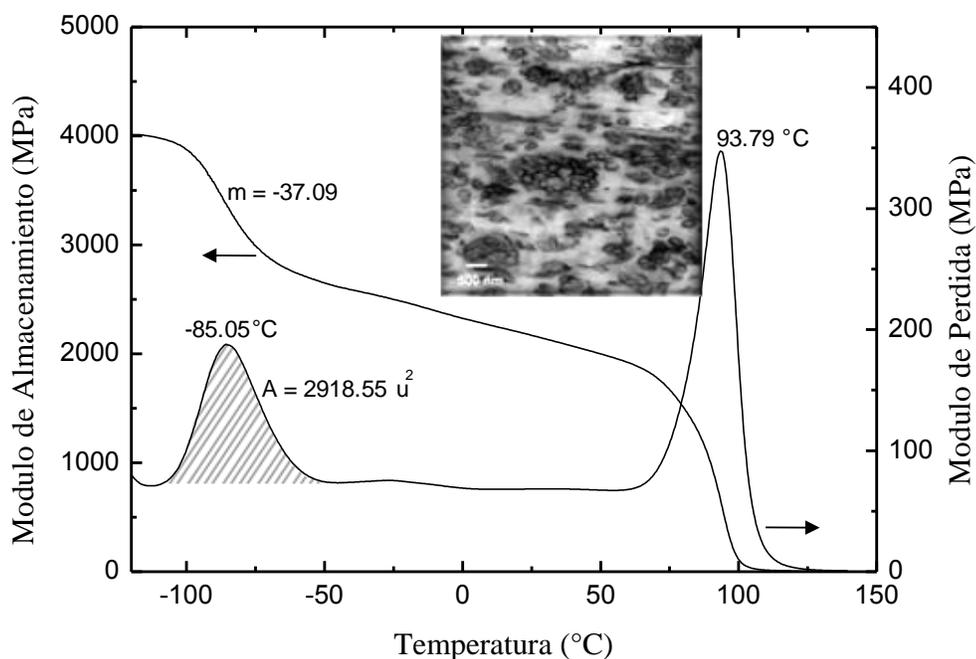


Figura 6.18. (Figura repetida) Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M1; clave de síntesis: M9.2B-0.05-0.0-60. Síntesis de MBS con BPO como iniciador.

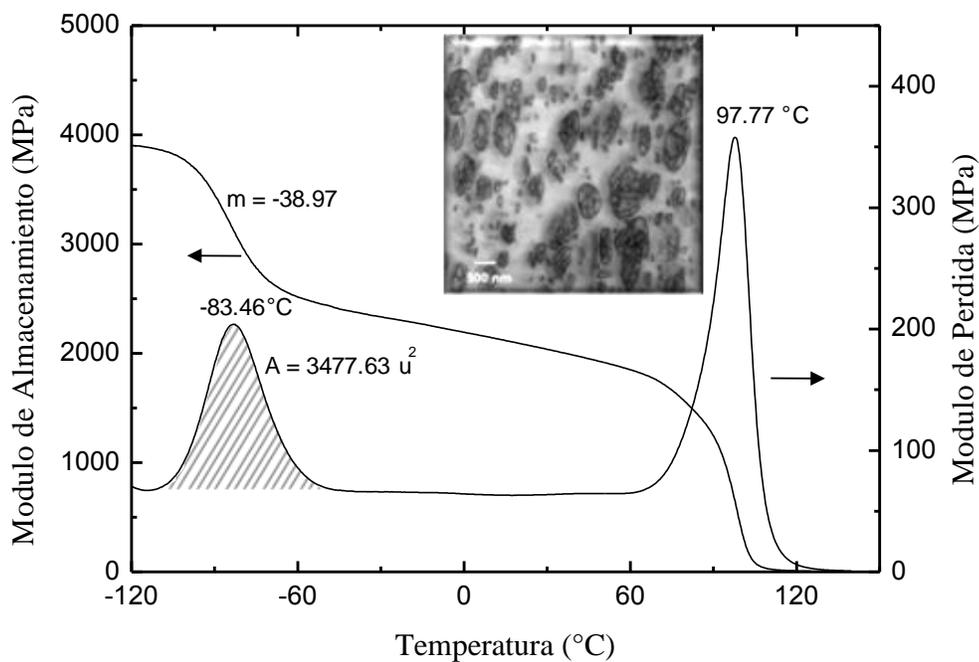


Figura 6.24. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M3; clave de síntesis: M9.2P-0.05-0.0-60. Síntesis de MBS con PBTB como iniciador.

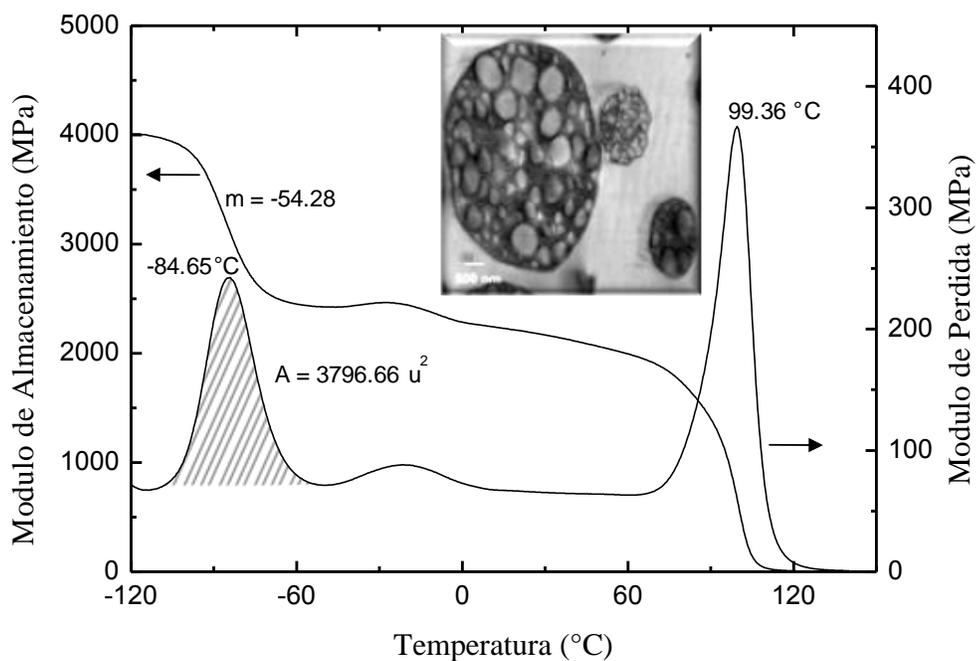


Figura 6.25. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M4; clave de síntesis: M9.2A-0.05-0.0-60. Síntesis de MBS con AIBN como iniciador.

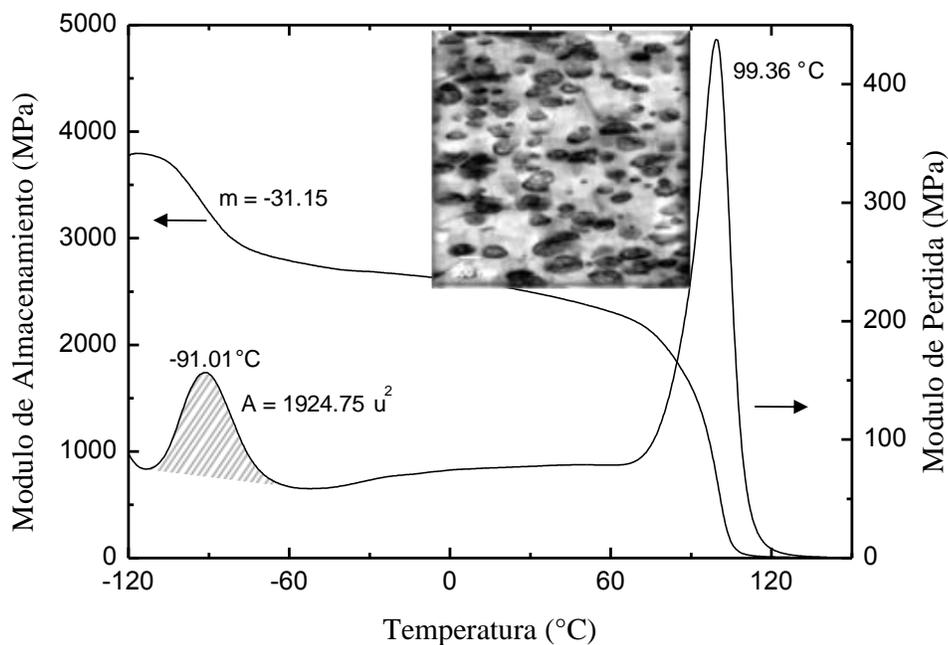


Figura 6.26. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M5; clave de síntesis: M9.2T-0.00-0.0-60. Síntesis de MBS mediante autoiniciación térmica.

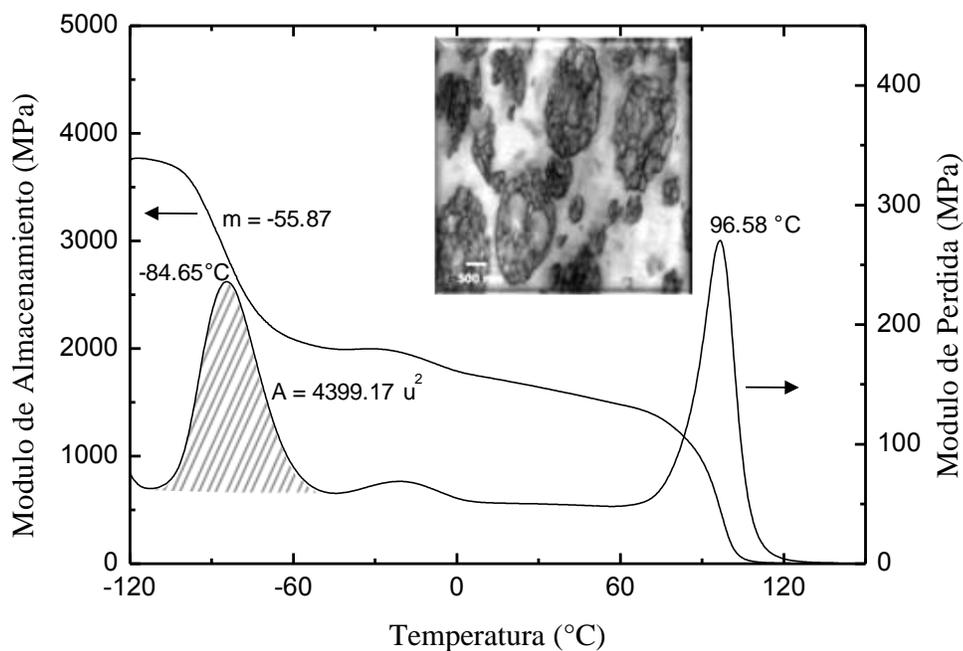


Figura 6.27. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M6; clave de síntesis: M9.2L-0.05-0.0-60. Síntesis de MBS con Luperox 256 como iniciador.

Tabla 6.9. Valores de A_{T_gPB} , mE' , E' , D_p , ϕ , contenido de gel y peso molecular obtenidos con diferentes tipos de iniciador o sistema de iniciación.

Reacción	A_{T_gPB} (u^2)	mE' (MPa/ $^{\circ}C$)	E' (MPa)	D_p (nm)	ϕ	Gel (%)	Mw (kg/mol)
H1	2787	-29.98	1967	584	0.44	11.84	170
H3	1478	-22.20	2160	319	0.41	10.85	157
H4	2727	-29.30	1769	2215	0.49	12.07	114
H5	1475	-21.65	2264	322	0.25	9.32	195
H6	1858	-27.11	1440	1211	0.38	9.67	129
M1	2919	-37.09	2169	402	0.46	55.94	110
M3	3478	-38.97	2065	364	0.43	40.47	171
M4	3797	-54.28	2190	2470	0.49	35.62	120
M5	1925	-31.15	2520	425	0.35	37.78	169
M6	4399	-55.87	1667	1510	0.49	38.50	107

A_{T_gPB} : Área bajo la curva correspondiente a la T_g del hule; mE' : pendiente de la disminución del módulo de almacenamiento correspondiente a la relajación de la fase hulsosa; E' : Módulo de almacenamiento obtenido a $25^{\circ}C$; D_p : diámetro promedio de partícula; ϕ : Fracción volumen; Gel: Contenido de Gel en las muestras; Mw: peso molecular promedio en peso de la fase continua.

Cuando comparamos el área bajo la curva correspondiente a la T_g del hule, podemos ver que tanto para el HIPS como para el MBS se obtiene la menor área bajo la curva con la iniciación térmica (H5 y M5), mientras que el área mayor no se obtiene con el mismo iniciador; para HIPS la mayor área bajo la curva se obtiene con BPO (H1), y para el MBS se obtiene con Luperox 256 (M6). La magnitud del A_{T_gPB} incrementa cuando existe una mayor cantidad de movimientos de grupos o cadenas laterales y segmentos de cadena, cuando incrementa la cantidad de hule activo en el material, cuando incrementa la densidad de entrecruzamiento y cuando se tienen pesos moleculares elevados. Todos estos factores se pueden ver modificados por el tipo de iniciador empleado, y si tomamos en cuenta que la naturaleza química de la receta de síntesis del HIPS y del MBS es diferente, es de esperarse que el resultado obtenido sea diferente para cada sistema de iniciación.

Sin embargo, tanto para HIPS como para MBS la menor A_{T_gPB} se obtiene cuando se realiza la prepolimerización mediante iniciación térmica como se mencionó con anterioridad, esta disminución del área la podemos relacionar con el hecho de que la fracción volumen también es la menor en cada conjunto de reacciones, es decir, en H5 la fracción volumen es menor que en las demás reacciones de HIPS, así como también la fracción volumen de M5 es la menor en

relación a los demás sistemas de iniciación. La similitud de comportamiento en las reacciones iniciadas térmicamente podríamos atribuirla a que en el HIPS el único monómero que inicia la autopolimerización es el St, mientras que en el MBS, aunque también existe metacrilato de metilo, la cantidad de St es superior, por lo cual los radicales provenientes del St serían la especie que predomina en ambos sistemas.

La magnitud de la disminución de la pendiente del módulo de almacenamiento nos indica en principio cuanta tensión interfacial existe en el sistema. En este sentido, tanto el HIPS como el MBS obtenidos con AIBN presentan ambos tamaños de partícula muy grandes y valores de $-mE'$ también muy grandes. Lo anterior indica que el comportamiento de un HIPS aniónico también se presenta hasta cierto punto al emplear PB alto *cis*, solo que en este último caso, es posible hacer la relación de la $-mE'$ solamente cuando el sistema se encuentra altamente tensionado. En los otros materiales no se cumple este comportamiento, probablemente a la fuerte interacción entre la cantidad de hule, tamaño de partícula, cantidad y tamaño de los injertos en el PB, los cuales compatibilizan las fases. Es decir, debido a que el estado interfacial no depende de un único factor, no es posible encontrar una relación entre los valores de las pendientes obtenidas con los diferentes sistemas de iniciación tanto en HIPS como en MBS (a excepción de los sintetizados con AIBN).

Lo anterior se aplica a los demás parámetros en donde no es posible establecer una correlación entre un solo factor y las respuestas dinámico-mecánicas. Sin embargo, es claro notar que con una variación en el sistema de iniciación, se logran transformaciones en las características tanto de la fase dispersa como de la continua, las cuales modifican drásticamente la respuesta dinámico-mecánica. Más aun, en la síntesis de MBS con AIBN y L-256 fue posible detectar una transición secundaria posterior a la T_g de la fase del hule, la cual coincide con la reportada por Yu *et al.* [108], sin embargo Yu la atribuye a una segunda relajación de la matriz. Sin embargo, en nuestros materiales asumimos que esta transición corresponde a una relajación de cadenas PB *cis* que se encontraban en estado cristalino, lo cual podría corresponder a lo encontrado por Rivera *et al.*, quienes compararon el efecto de la cristalinidad de diversos PB como reforzadores de poliestireno [14].

6.1.2.1.3. Dependencia de las propiedades dinámico mecánicas en función de la concentración de hule

El efecto que se genera de la variación en la concentración de hule se muestra en las figuras 6.16 y 6.28 para HIPS, y en las figuras 6.18 y 6.29 para MBS. Por su lado, los valores de A_{T_gPB} , mE' y $E'_{25^\circ C}$, el D_p y ϕ determinados con TEM y el contenido de gel y peso molecular (producto final) para las reacciones de HIPS y MBS obtenidas respectivamente con mayor (H1 y M1) y menor (H9 y M9) concentración de hule, se reportan en la Tabla 6.10.

Tabla 6.10. Valores de A_{T_gPB} , mE' , E' , D_p , ϕ , contenido de gel y peso molecular obtenidos con concentración de hule variable.

Reacción	A_{T_gPB} (u^2)	mE' (MPa/ $^\circ C$)	E' (MPa)	D_p (nm)	ϕ	Gel (%)	Mw (kg/mol)
H1	2787	-29.98	1967	584	0.44	11.84	170
H9	2125	-29.27	1839	417	0.43	10.57	108
M1	2919	-37.09	2169	402	0.46	55.94	110
M9	2292	-47.85	2038	462	0.68	39.51	125

A_{T_gPB} : Área bajo la curva correspondiente a la T_g del hule; mE' : pendiente de la disminución del módulo de almacenamiento correspondiente a la relajación de la fase hulsosa; E' : Módulo de almacenamiento obtenido a $25^\circ C$; D_p : diámetro promedio de partícula; ϕ : Fracción volumen; Gel: Contenido de Gel en las muestras; Mw: peso molecular promedio en peso de la fase continua.

Cuando analizamos la magnitud del área bajo la curva correspondiente a la T_g del hule podemos ver un claro aumento conforme aumenta el contenido de hule en la receta de síntesis tanto para HIPS como para MBS, lo cual cumple con el comportamiento esperado, ya que la intensidad de ese pico está en función la cantidad de fase elastomérica, por lo que a mayor cantidad de hule, se espera una mayor magnitud del área. Lo anterior, se corrobora con los valores del contenido de gel, los cuales son mayores a mayores cantidades de hule.

En el caso del MBS, de nueva cuenta se vuelve a presentar una transición posterior a la T_g de la fase del hule, al igual que el MBS obtenido con AIBN, dicha transición aparece cuando el sistema presenta una mayor tensión interfacial. En el caso del MBS con menor cantidad de hule existe una menor cantidad de injertos, por lo que es razonable pensar en que tiene mayor tensión interfacial. Bajo estas condiciones, es posible detectar en el MBS un alto valor de la

mE' , que evidentemente en este caso demuestra un sistema con mayor tensión interfacial. Así entonces, en la medida de que el hule presente menos injertos, tendrá una mayor movilidad molecular, para llevar a cabo el proceso de relajación alfa, así como el posterior reacomodo molecular. En el caso del HIPS, al parecer la cantidad de injertos siempre es la suficiente para suprimir esta transición.

En cuanto a los valores del módulo de almacenamiento obtenido a 25°C, podemos ver que tanto en las reacciones de HIPS como en las de MBS, el valor es menor con menor cantidad de hule. Este comportamiento, puede deberse al hecho de que una mayor concentración de hule, también puede obtenerse una mayor cantidad de fase hulosa altamente entrecruzada ya que el PB alto *cis*, tiene una gran capacidad de sufrir elevados niveles de entrecruzamiento. De esta manera, aunque exista una mayor cantidad de hule (que en principio debería de disminuir el módulo), ésta cantidad de hule al estar altamente entrecruzada es evidente que transferirá un carácter más rígido al material.

Esta disminución de E' , la podemos atribuir en el caso del HIPS al incremento del contenido de gel en H9, sin embargo para el MBS no podemos aplicar el mismo criterio, por lo que en este caso, la disminución del E' se debe a un incremento en la fracción volumen en el M9. Lo cual concuerda con el hecho de que la contribución elástica por parte del hule disminuye conforme se incrementa la cantidad de PS en la fase elastomérica, y éste incremento puede presentarse como un efecto promedio de las oclusiones al aumentar la fracción volumen, o como un mayor contenido de injertos de PS en el hule.

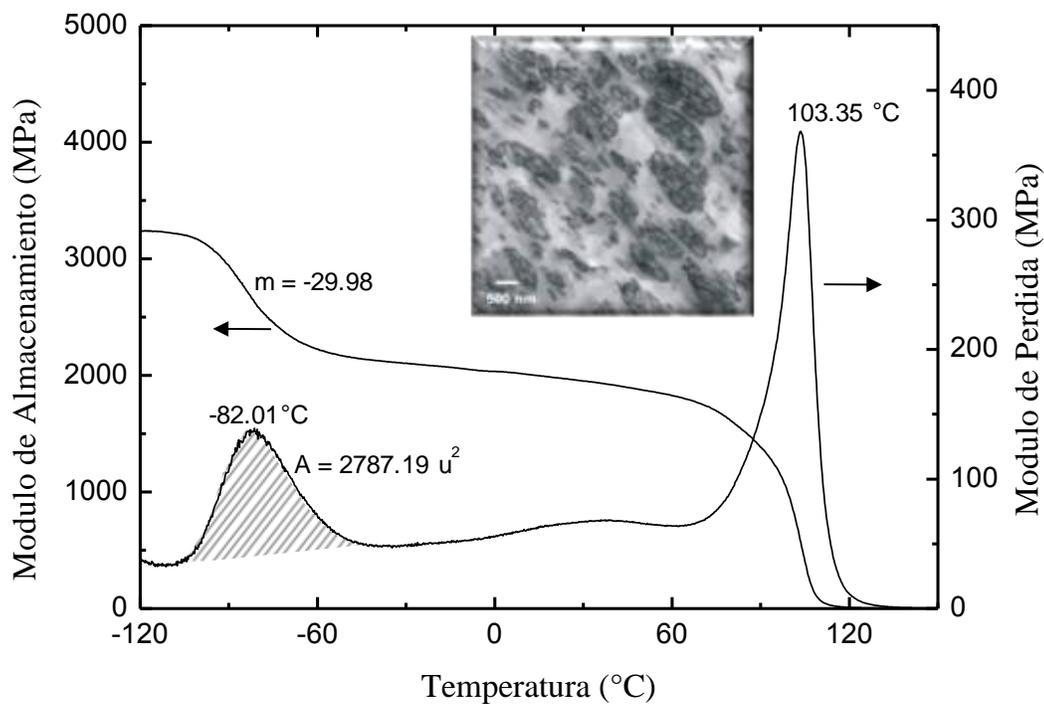


Figura 6.16. (Figura repetida) Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H1; clave de síntesis: H9.2B-0.05-0.0-60. HIPS sintetizado a mayor concentración de hule.

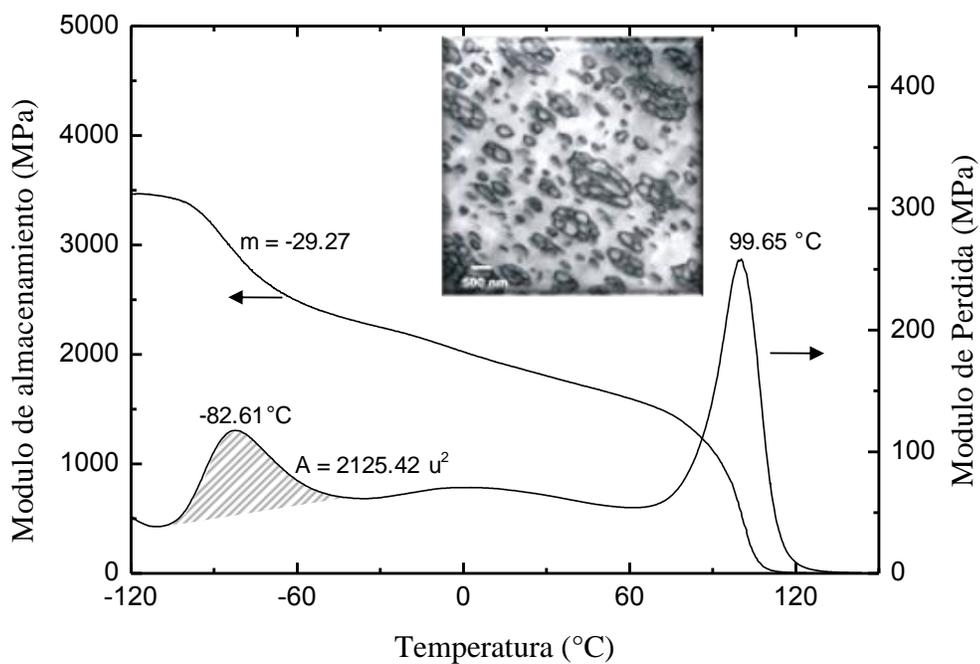


Figura 6.28. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H9; clave de síntesis: H7.2B-0.05-0.0-60. HIPS sintetizado a menor concentración de hule.

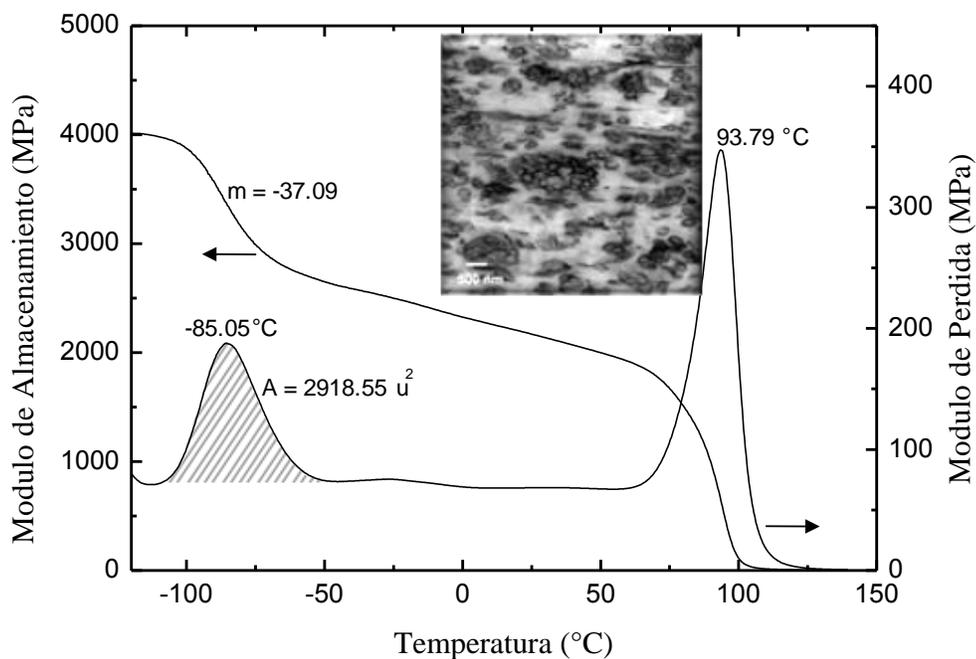


Figura 6.18. (Figura repetida) Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M1; clave de síntesis: M9.2B-0.05-0.0-60. MBS sintetizado a mayor concentración de hule.

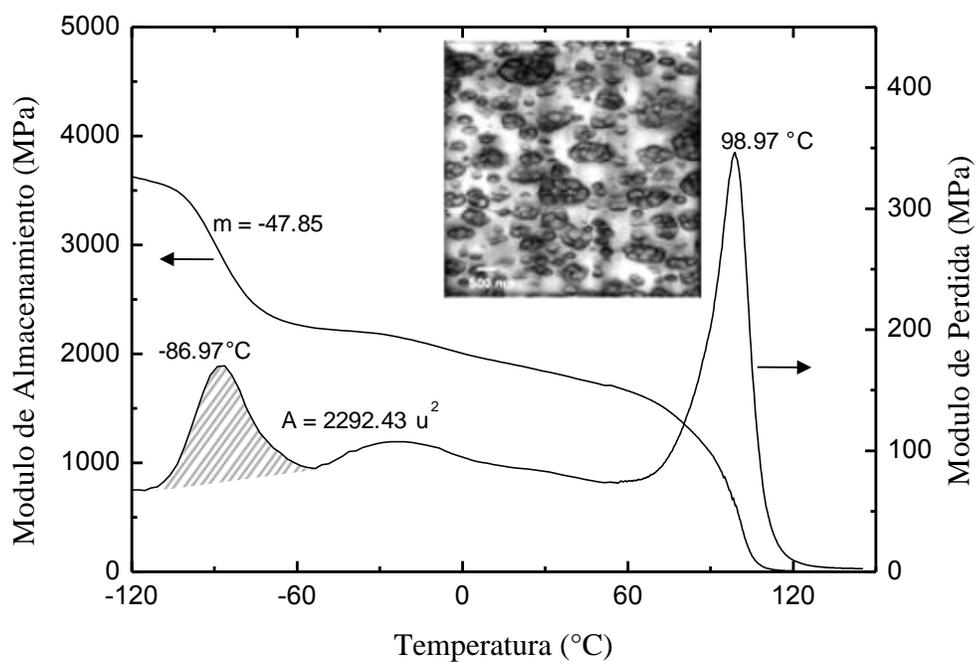


Figura 6.29. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M9; clave de síntesis: M7.2B-0.05-0.0-60. MBS sintetizado a menor concentración de hule.

6.1.2.1.4. Dependencia de las propiedades dinámico mecánicas en función de adición de agente de transferencia de cadena

El efecto que se origina cuando se hace uso de un ATC, se muestra en las figuras 6.30 y 6.31, las cuales corresponden a las reacciones de HIPS y de MBS respectivamente, y para poder comparar las diferencias que se obtienen en los DMA, es preciso comparar las figuras 6.17 y 6.32 (HIPS sin y con ATC), así como las figuras 6.19 y 6.31 (MBS sin y con ATC).

Además, en la Tabla 6.11 se encuentran los valores de $A_{T_{gPB}}$, mE' y $E'_{25^{\circ}C}$ obtenidos del análisis dinámico mecánico, el D_p y ϕ determinados con TEM y el contenido de gel y peso molecular (producto final) para las reacciones de HIPS y MBS obtenidas en ausencia (H2 y M2) y presencia (H7 y M7) de ATC.

Tabla 6.11. Valores de $A_{T_{gPB}}$, mE' , E' , D_p , ϕ , contenido de gel y peso molecular obtenidos sin y con ATC en la receta síntesis.

Reacción	$A_{T_{gPB}}$ (u^2)	mE' (MPa/ $^{\circ}C$)	E' (MPa)	D_p (nm)	ϕ	Gel (%)	Mw (kg/mol)
H2	2599	-30.91	1662	573	0.43	20.77	120
H7	1842	-25.99	1865	1646	0.32	13.10	93
M2	2709	-38.23	1924	N.D.	N.D.	24.22	104
M7	3015	-47.08	1838	1537	0.61	37.00	86

$A_{T_{gPB}}$: Área bajo la curva correspondiente a la T_g del hule; mE' : pendiente de la disminución del módulo de almacenamiento correspondiente a la relajación de la fase hulosa; E' : Módulo de almacenamiento obtenido a $25^{\circ}C$; D_p : diámetro promedio de partícula; ϕ : Fracción volumen; Gel: Contenido de Gel en las muestras; Mw: peso molecular promedio en peso de la fase continua.

Para analizar el efecto que produce el empleo ATC en la síntesis de HIPS (H7) y de MBS (M7) empezaremos comparando la magnitud del área bajo la curva correspondiente a la T_g del hule. A partir de los datos de la Tabla 6.11, cuando comparamos los sistemas de HIPS (H2 y H7), observamos que la presencia de un ATC no provoca el mismo efecto en el HIPS que en el MBS. En el HIPS, cuando se adiciona el ATC el área bajo la curva de $\tan \delta$ correspondiente a la T_g del hule disminuye. En cambio, en el MBS, cuando se adiciona el ATC el área aumenta. La adición de ATC en el HIPS genera mayores tamaños de partícula, pero también existe una disminución de la fracción volumen, es decir, disminuye la cantidad de hule activo presente, y por ende se presenta una disminución en la disipación de energía dado el

decremento del área bajo la curva de E'' correspondiente a la T_g del hule. Sin embargo, cuando comparamos los sistemas de MBS, observamos que al utilizar ATC (M7), el área bajo la curva aumenta, lo cual puede atribuirse al tipo de morfología obtenida, ya que se forman partículas mejor definidas (que representan una mayor fase elastomérica), a diferencia de la morfología extendida que se obtiene en ausencia de ATC. Lo anterior concuerda también con lo reportado por Miller y Macosko [109], en el sentido de que una mayor intensidad del pico de tan delta es el resultado de un número mayor de movimientos moleculares asociados a la transición.

Ahora, cuando comparamos las pendientes correspondientes a la disminución del módulo de almacenamiento de los HIPS, el valor de la pendiente de H2 –H7 (empleando ATC) es menor, y de acuerdo a lo reportado se esperaría que fuese mayor. Sin embargo este fenómeno no concuerda con lo esperado, ya que incluso las micrografías de los materiales indican se obtiene un sistema con mayor tensión interfacial dado el mayor tamaño de partícula (figuras 6.30 y 6.31). De nueva cuenta, el hule alto *cis* sugiere un comportamiento diferente en este sentido. La discrepancia anteriormente expuesta no se presenta en el MBS, pues se observa a partir de los valores de las pendientes de M2 y M7, que al utilizar ATC la tensión interfacial incrementa, lo cual concuerda con el tipo de partícula obtenido, que aunque no podemos comparar cuantitativamente mediante sus D_p 's, si podemos compararlos de forma cualitativa, confirmando que a mayor tensión interfacial, se obtienen tamaño de partícula mayores, lo cual favorece la disminución del área interfacial para tratar de estabilizar la energía del sistema.

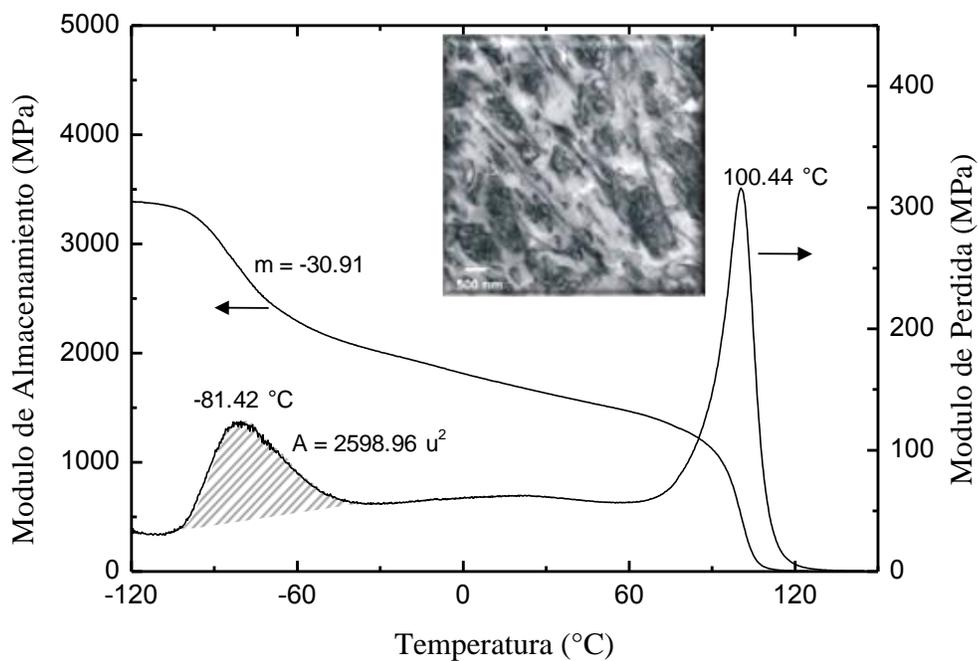


Figura 6.17. (Figura repetida) Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H2; clave de síntesis: H9.2B-0.10-0.0-60. HIPS sintetizado sin ATC.

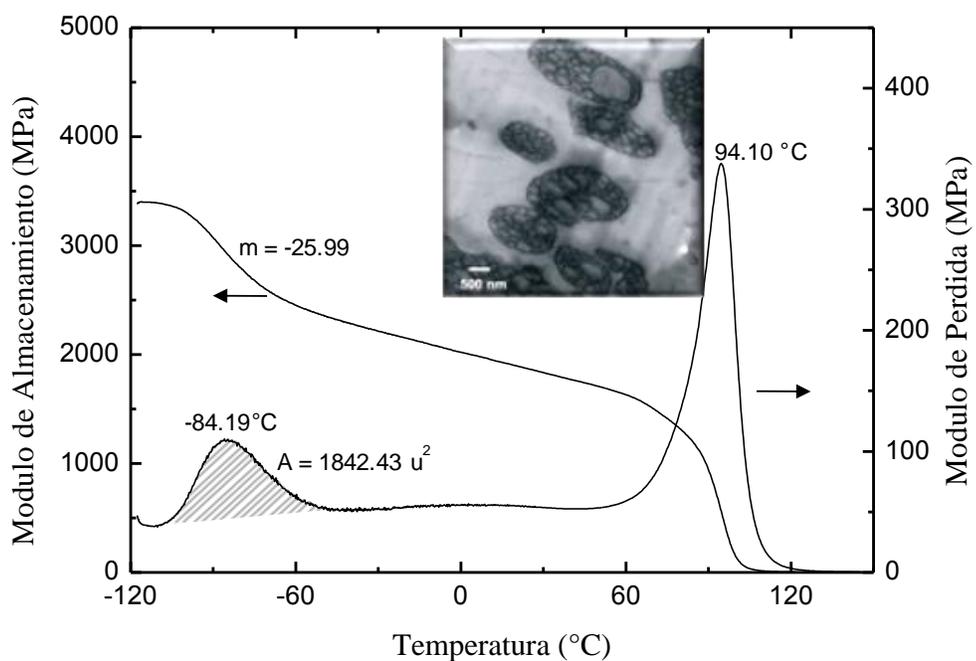


Figura 6.30. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H7; clave de síntesis: H9.2B-0.10-0.1-60. HIPS sintetizado con ATC.

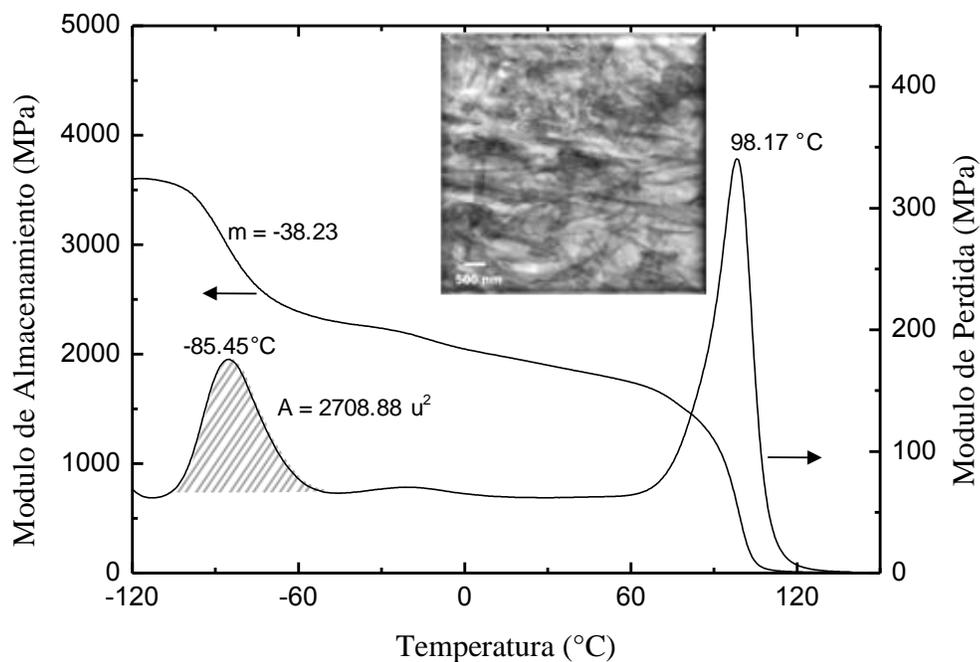


Figura 6.19. (Figura repetida) Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M2; clave de síntesis: M9.2B-0.10-0.0-60. MBS sintetizado sin ATC.

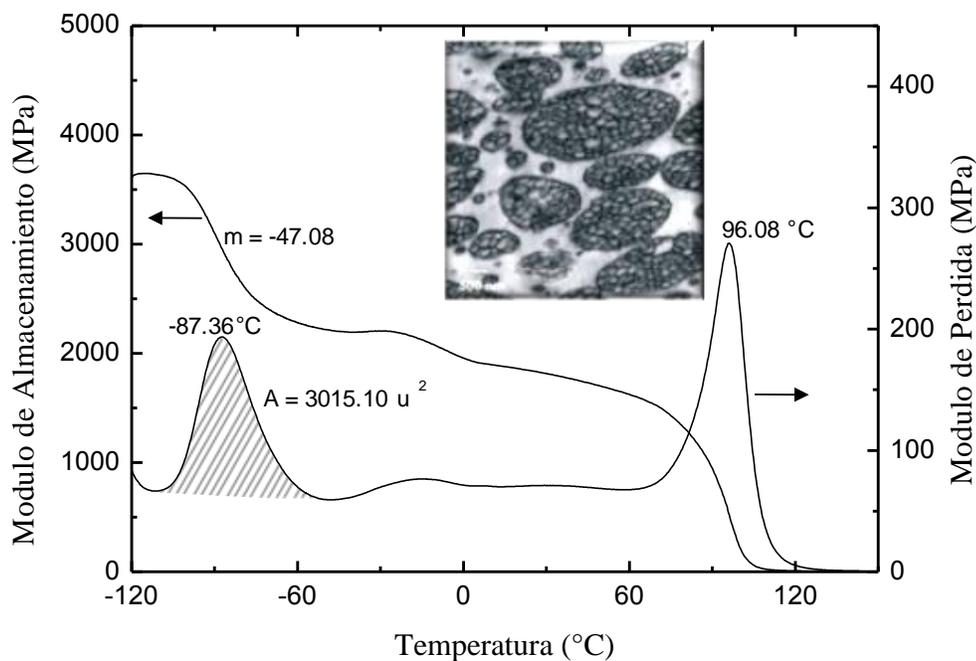


Figura 6.31. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M7; clave de síntesis: M9.2B-0.10-0.1-60. MBS sintetizado con ATC.

6.1.2.1.5. Dependencia de las propiedades dinámico mecánicas en función de la variación de la velocidad de agitación

Las figuras 6.16 y 6.32 muestran el comportamiento del módulo de pérdida (E'') y el de almacenamiento (E') en función de la temperatura, de dos diferentes HIPS, sintetizados a menor (figura 6.16) y mayor (figura 6.32) velocidad de agitación. Y de igual forma, en las figuras 6.18 y 6.33 se muestra el comportamiento de los módulos E' y E'' pero de los MBSs sintetizados también con menor (figura 6.18) y mayor (figura 6.33) velocidad de agitación. En la Tabla 6.12. están registrados los valores de $A_{T_{gPB}}$, mE' y $E'_{25^{\circ}C}$ obtenidos del análisis dinámico mecánico, el D_p y ϕ determinados con TEM y el contenido de gel y peso molecular (producto final) para las reacciones de HIPS y MBS obtenidas a menor (60 rpm en H1 y M1) y mayor (120 rpm en H8 y M8) velocidad de agitación durante el proceso de prepolimerización.

Tabla 6.12. Valores de $A_{T_{gPB}}$, mE' , E' , D_p , ϕ , contenido de gel y peso molecular obtenidos a 60 y 120 rpm.

Reacción	$A_{T_{gPB}}$ (u^2)	mE' (MPa/ $^{\circ}C$)	E' (MPa)	D_p (nm)	ϕ	Gel (%)	Mw (kg/mol)
H1	2787	-29.98	1967	584	0.44	11.84	170
H8	1598	-19.73	1656	347	0.42	21.63	88
M1	2919	-37.09	2169	402	0.46	55.94	110
M8	3138	-46.01	1892	265	0.45	30.00	97

$A_{T_{gPB}}$: Área bajo la curva correspondiente a la T_g del hule; mE' : pendiente de la disminución del módulo de almacenamiento correspondiente a la relajación de la fase hulsosa; E' : Módulo de almacenamiento obtenido a $25^{\circ}C$; D_p : diámetro promedio de partícula; ϕ : Fracción volumen; Gel: Contenido de Gel en las muestras; Mw: peso molecular promedio en peso de la fase continua.

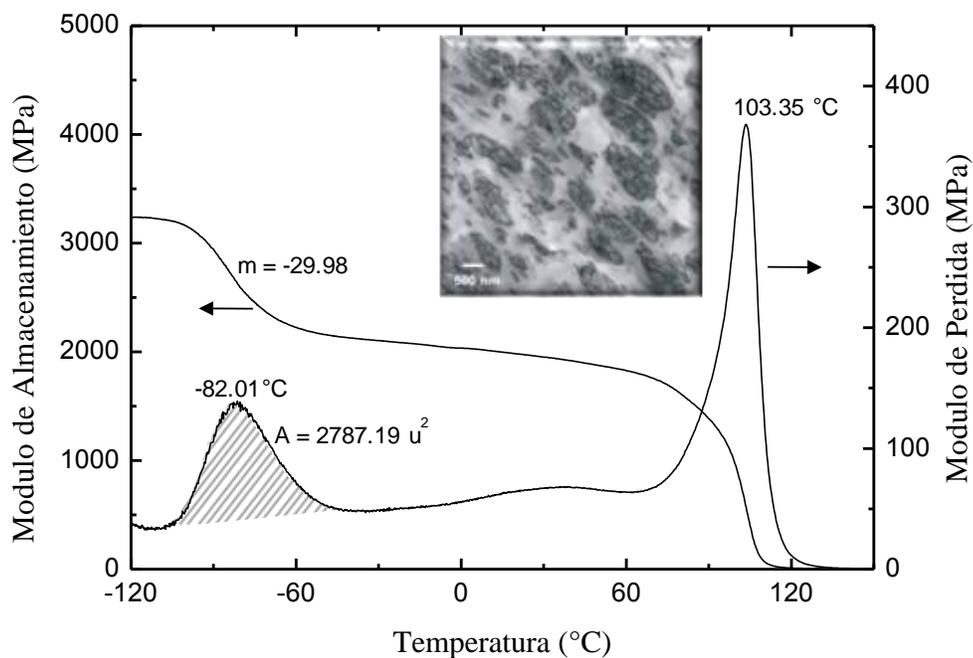


Figura 6.16. (Figura repetida) Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H1; clave de síntesis: H9.2B-0.05-0.0-60. HIPS sintetizado a menor velocidad de agitación.

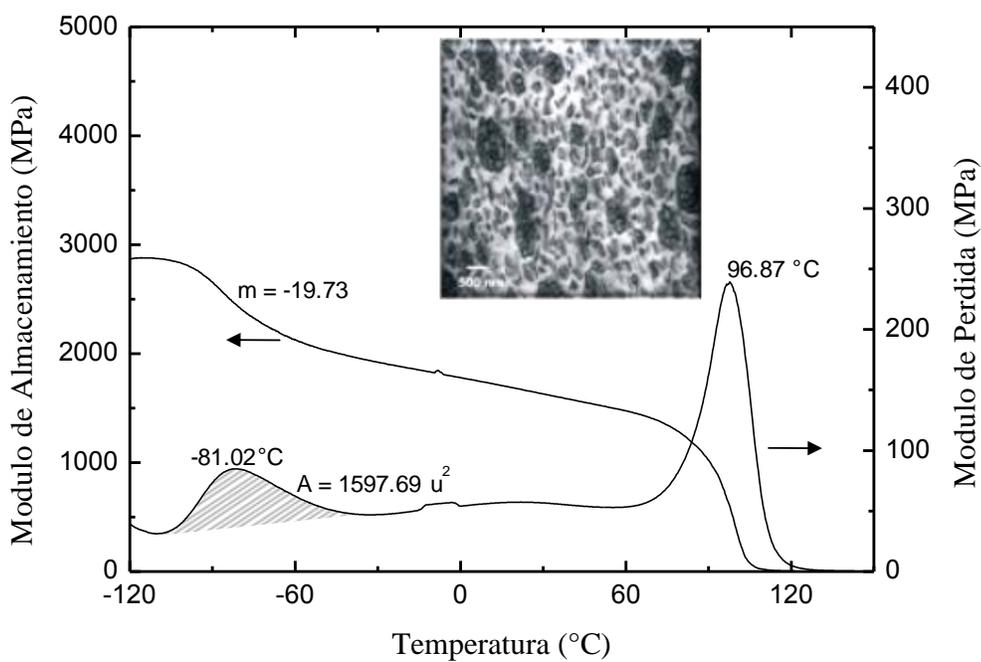


Figura 6.32. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H8; clave de síntesis: H9.2B-0.05-0.0-120. HIPS sintetizado a mayor velocidad de agitación.

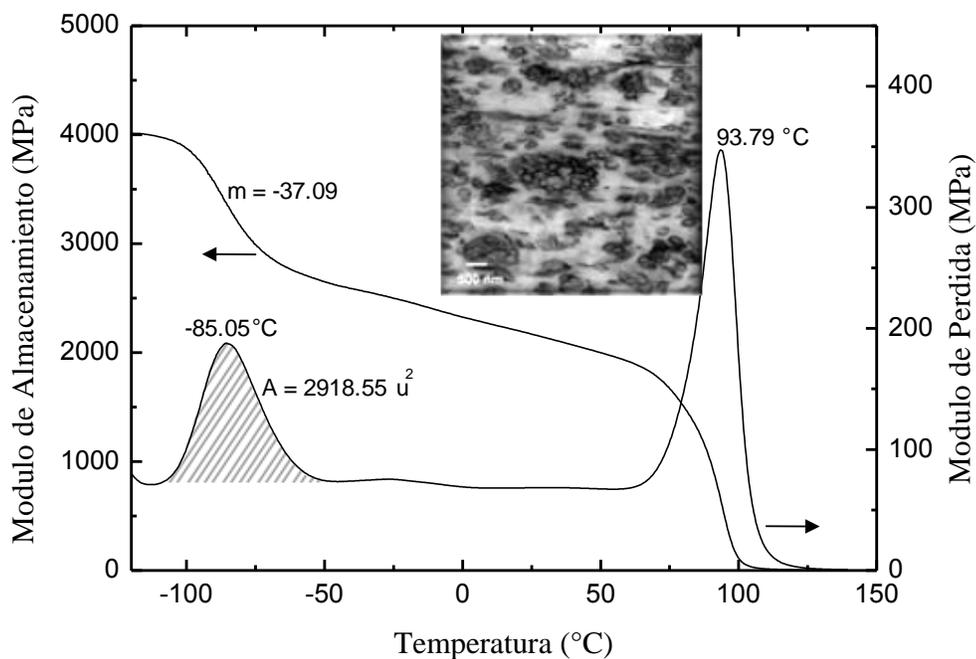


Figura 6.18. (Figura repetida) Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M1; clave de síntesis: M9.2B-0.05-0.0-60. MBS sintetizado a menor velocidad de agitación.

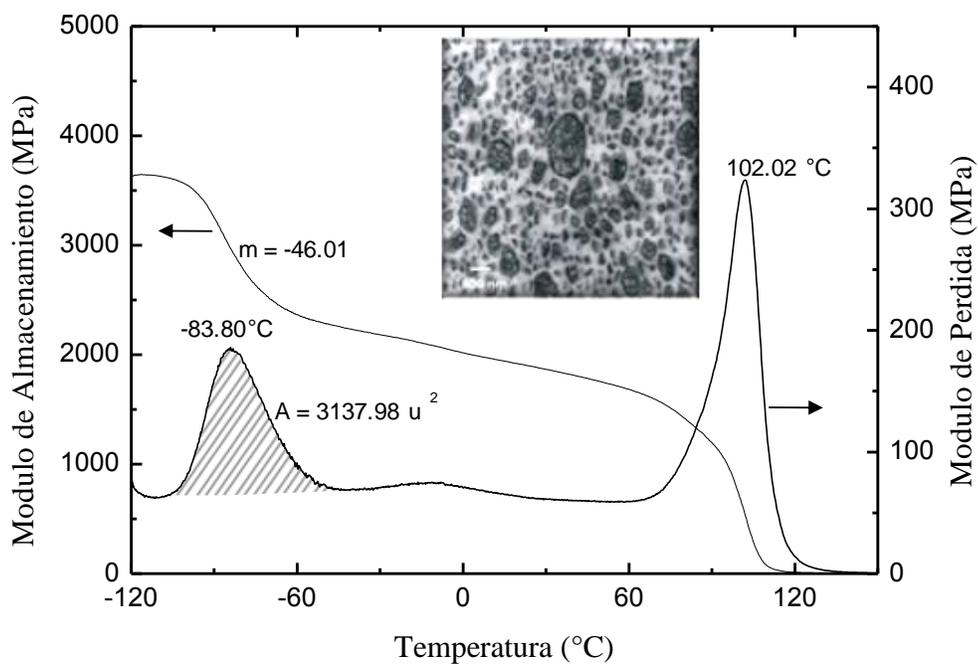


Figura 6.33. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M8; clave de síntesis: M9.2B-0.05-0.0-120. MBS sintetizado a mayor velocidad de agitación.

Podemos apreciar que la modificación en la velocidad de agitación, cambia de manera considerable los parámetros obtenidos por DMA. En el caso del HIPS, disminuyen tanto A_{TgPB} , como mE' , al aumentar la velocidad de agitación. Lo anterior puede atribuirse a los menores tamaños de partícula, menor fracción volumen y menor peso molecular. La conjunción de estos parámetros propicia una disminución en el área interfacial activa entre el PS y el hule activo, lo que resulta en una menor disipación de energía. Por su parte, en el MBS ocurre lo contrario al aumentar la remoción mecánica, ya que A_{TgPB} y mE' aumentan. Lo cual sugiere ser el resultado de la forma en que el copolímero de PSMMA actúa al estar presente en las oclusiones, pues a diferencia del HIPS las partículas pequeñas que contienen PSMMA ocluido en el MBS pareciera que responden mejor hacia la disipación de la energía y generan como consecuencia un mayor valor de A_{TgPB} . En cuanto al E' , éste disminuye en ambos casos, tanto en el HIPS como en el MBS, debido al efecto conjunto entre un menor peso molecular de las respectivas matrices y el menor tamaño de partícula de la fase dispersa.

6.1.3. Resistencia al impacto de las probetas inyectadas

En general, los ensayos de resistencia al impacto son medidas de la tenacidad o capacidad de una muestra de resistir un golpe, estos ensayos dan una idea aproximada del comportamiento que tendría una pieza hecha del material al someterse a una caída desde una altura determinada o al ser expuesta a un golpe [54]. Actualmente en los laboratorios de análisis de la industria, para caracterizar materiales se usa ampliamente los experimentos de fractura al impacto (Izod, Charpy, etc.) debido a que este tipo de pruebas son fáciles de llevar a cabo, consumen poco tiempo y reflejan la fractura real que ocurre en artículos o partes fabricadas con los polímeros evaluados [110].

Las mediciones de resistencia al impacto nos indican el comportamiento de la región plástica del material más que de la región elástica, por lo que la variación en los valores de diferentes materiales se debe a la presencia del mecanismo de disipación de energía que presente el material a la frecuencia y temperatura del impacto. Cuando se habla de la respuesta de un material en pruebas de resistencia al impacto, estos valores generalmente se derivan de procedimientos de las pruebas Izod y Charpy (ASTM D256), sin embargo, existe cierta correlación entre esta respuesta con la respuesta obtenida mediante otros tipos de análisis del tipo dinámico mecánico, donde se evalúa el esfuerzo requerido para generar alguna

deformación en el material. Esta correlación es válida tomando en cuenta que la habilidad de un material para resistir un impacto depende de la capacidad del material para disipar la energía aplicada [53].

6.1.3.1. Relación entre los resultados del análisis dinámico mecánico y los de resistencia al impacto

Cabe mencionar que las mediciones dinámico mecánicas están confinadas a la región elástica mientras que la medición de la resistencia al impacto corresponde a la región plástica, sin embargo existe cierta correlación entre estas dos mediciones. Esto se debe a que la resistencia al impacto requiere un mecanismo dinámico mecánico de disipación de energía, es decir, la habilidad de la muestra para resistir un impacto depende de la magnitud del factor de disipación [56].

Como ya se mencionó antes, al área bajo la curva de $\tan \delta$, en la región de transición del hule, corresponde a la tenacidad del material [52]. Así que para poder expresar la tenacidad en función de $\tan \delta$, Sacher propuso la siguiente expresión que relaciona la energía de impacto, con el área bajo la curva de $\tan \delta$ obtenida mediante la evaluación de las propiedades dinámico-mecánicas. Lo anterior es posible debido a que la energía de impacto es disipada a través de un mecanismo dinámico mecánico (ecuación 2.1) [56]. Incluso la ecuación 2.1 puede aplicarse en una gran variedad de materiales, en los cuales se puede incluir HIPS y MBS.

$$\text{Tenacidad (lb - in/in}^3\text{)} = (1.606 * 10^4 \text{ área de } \tan\delta - 352) \quad (2.1)$$

Mediante la ecuación 2.1, y con los valores de área bajo la curva de tan delta obtenido a partir de los análisis dinámico-mecánicos realizados, podemos obtener la tenacidad de los materiales evaluados, tal y como se muestra en la figura 6.34.

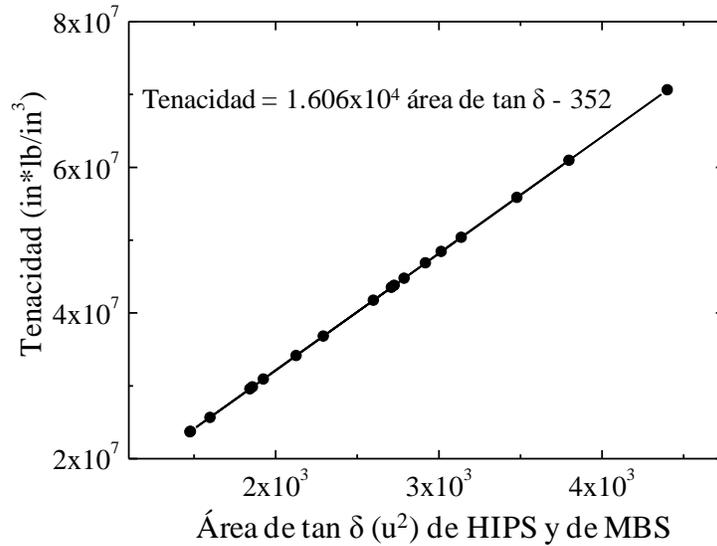


Figura 6.34. Gráfico de Tenacidad vs el factor de disipación (área de tan δ obtenido por DMA). Los puntos representan cada una de las muestras evaluadas tanto de HIPS como de MBS.

Una vez que se evaluaron los valores de Tenacidad para cada una de las muestras, estos valores se relacionaron con los valores de resistencia al impacto obtenidos para cada material, con lo que se puede ver que efectivamente, conforme se incrementa la tenacidad de un material, se incrementa la resistencia al impacto de los mismos. Este comportamiento se observa mejor en la figura 6.35.

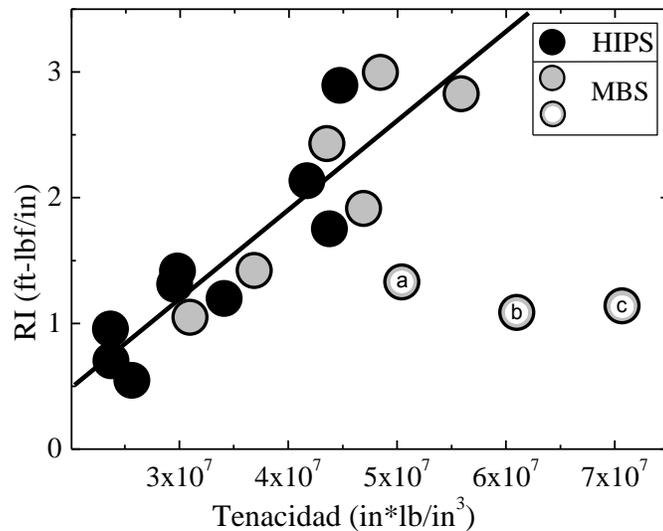


Figura 6.35. Gráfico de RI vs tenacidad, utilizando los valores obtenidos con la ecuación (2.1) y empleando el área bajo curva de tan δ de DMA.

En la figura 6.35, existen tres puntos etiquetados con las letras a, b y c, los cuales se desvían de la tendencia que todos los demás valores siguen. Estos tres puntos corresponden a reacciones de MBS que corresponden a:

a = M8 = se utilizó la velocidad de agitación mayor (120 rpm).

b = M4 = se utilizó AIBN como iniciador.

c = M6 = se utilizó Luperox 256 como iniciador.

Desafortunadamente el conjunto de parámetros D_p , ϕ , GI, etc., correspondientes a los materiales M4, M6 y M8 no permiten su ajuste en el comportamiento general.

6.1.3.2. Relación parámetros morfológicos y resistencia al impacto

Merz *et al.* [111] fueron los primeros en proponer la idea de en un material reforzado con partículas de hule. Ellos observaron en el HIPS un incremento en el volumen y un blanqueamiento del material cuando éste se exponía a una elongación, con lo cual concluyeron que éste fenómeno está asociado con la formación de muchas microfallas (microfracturas). La cantidad de energía absorbida en un impacto fue atribuida a la suma de energía de fractura de la matriz vítrea dadas las microfallas formadas y del trabajo para romper las partículas de hule.

Schmitt y Keskkula [112] propusieron una teoría en la cual las partículas de hule actúan como sitios concentradores de esfuerzos las cuales causan un gran número de pequeñas fisuras que se forman en la periferia de las partículas. Estas pequeñas fisuras absorben más energía que las grandes fisuras, las cuales se forman en ausencia de partículas de hule.

Así como las teorías anteriores sobre la formación, propagación y detención de fracturas en los materiales modificados con hule, existen algunas otras, las cuales varían respecto a qué tipo de partícula inicia las microfallas, y cuales las detienen. Sin embargo, todos los autores están de acuerdo con el hecho de que existe un tamaño mínimo de partícula a partir del cual el reforzamiento con hule genera buenos resultados en las pruebas de resistencia al impacto. Sin embargo, el valor de tamaño mínimo promedio de partícula que cada autor encuentra, es relativo a su sistema. Un ejemplo de ello es el tamaño de partícula reportado por Rosen [113], quien indica que el requerimiento de tamaño de partícula no debe ser cercano al nivel molecular. Además, otros autores indican que si se excede el tamaño mínimo requerido, la

resistencia al impacto empezará a disminuir a la par de la disminución del tamaño de la partícula [114].

Además, muchos autores indican que existe una estrecha relación entre el tamaño de partícula y el desempeño mecánico del material. Esta tendencia indica que conforme aumenta el tamaño de partícula, se mejora la resistencia al impacto [53, 110, 115], Tomando en cuenta la relación anterior, y a partir de nuestros valores encontrados de RI para los materiales obtenidos (HIPS y MBS), se hizo la gráfica siguiente (figura 6.36), donde se observa que la mayoría de los HIPS y de los MBS cumplen con la tendencia propuesta por muchos autores, con excepción de los materiales que tienen D_p mayores a 1000 nm, es decir, las partículas más grandes salen de la tendencia esperada. La explicación a la desviación del comportamiento se explica en los apartados siguientes.

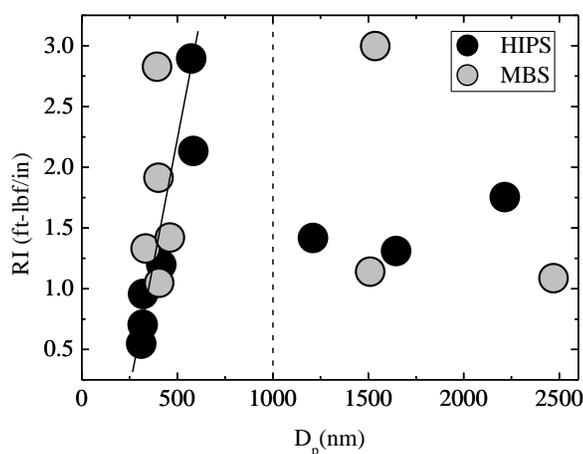


Figura 6.36. Relación entre RI y D_p obtenida para los HIPS y los MBS sintetizados a diversas condiciones de reacción.

A continuación se muestra el efecto que causa la variación de ciertos parámetros como: concentración de iniciador, efecto del tipo de iniciador o sistema de iniciación, concentración de hule, incorporación de un ATC, así como uso de diferente velocidad de agitación durante la etapa masa-1, sobre el desempeño mecánico del material y sobre algunas características observadas por TEM (Tabla 6.13 al final de la sección 6.1.3.8.).

6.1.3.3. Efecto de la concentración de iniciador

6.1.3.3.1. Efecto producido en la síntesis de HIPS

A partir de la figura 6.37a podemos observar el efecto que causa la variación de concentración de iniciador durante la síntesis de HIPS. Cuando se utiliza una mayor concentración de iniciador se obtiene una menor resistencia al impacto, debido a la presencia de algunas partículas tipo varilla (figura 6.37c), las cuales no son capaces de iniciar la nucleación de microfallas, es decir, no presentan la habilidad de incrementar la deformación plástica en la fase continua de PS [44]. Esto concuerda con la teoría de cavitación de los materiales reforzados con hule. La cual se basa en el principio de formación de huecos en las partículas de hule como un paso inicial necesario del mecanismo, además, de acuerdo con esta teoría, la formación de fallas en la matriz es una consecuencia de la cavitación en la fase hulosa, y no lo contrario, es decir, la cavitación no es el resultado de la formación de microfallas [116].

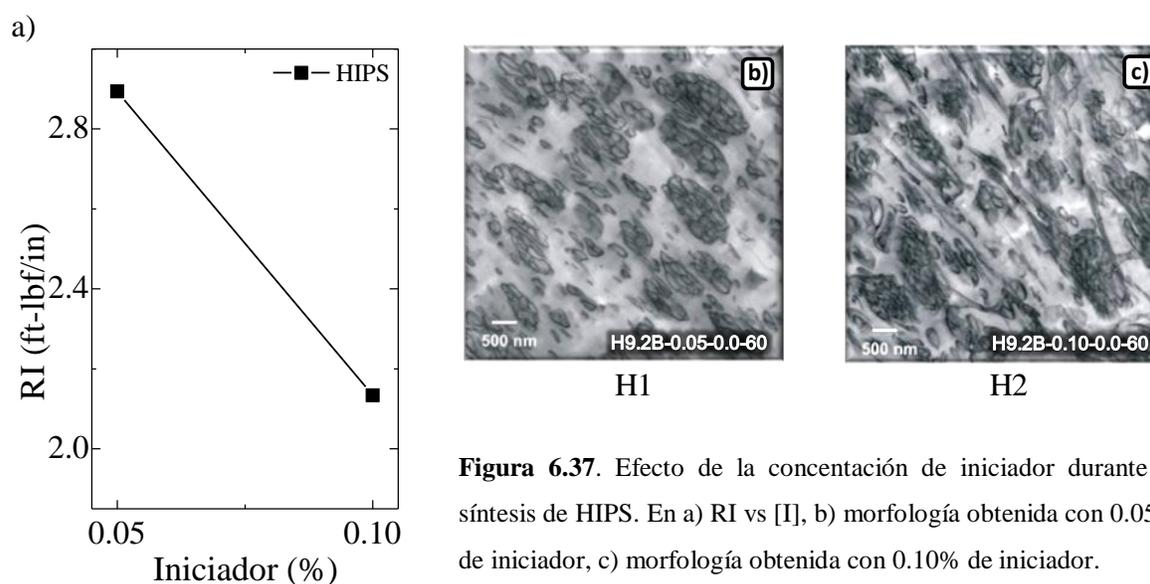


Figura 6.37. Efecto de la concentración de iniciador durante la síntesis de HIPS. En a) RI vs [I], b) morfología obtenida con 0.05% de iniciador, c) morfología obtenida con 0.10% de iniciador.

Además, a partir de los datos de la Tabla 6.13, se observa que el H2 tiene un GI muy alto en comparación con el obtenido con una menor concentración de iniciador (H1), lo cual podría estar causando un anclaje excesivo de las partículas en la matriz, evitando con ello la formación de microfallas.

Además en el HIPS obtenido con menor concentración de iniciador, existen dos tipos de partículas (figura 6.37b), lo cual incrementa la disipación de energía, es decir, una población

bimodal de tamaños de partícula genera un reforzamiento mayor en la matriz [49], porque se presentan dos tipos de mecanismo de disipación de energía [110]: a) las partículas multiocluidas (tipo salame) nuclean y detienen las fracturas en su periferia, es decir, este tipo de partículas son una fuente apreciable de intensificación de esfuerzo, mientras que b) las partículas monoocluidas (tipo core shell) quedan atrapadas dentro de las fracturas, formando puentes entre ellas [111].

6.1.3.3.2. Efecto producido en la síntesis de MBS

A partir de la figura 6.38a podemos ver el efecto que genera la diferente concentración de iniciador en la síntesis de MBS, el cual es contrario al obtenido para HIPS, es decir, cuando se emplea una mayor concentración de iniciador, se obtiene mejores valores de RI. Este caso (M2) es muy particular, incluso entre todos los sistemas de polimerización llevados a cabo en este trabajo, debido a su morfología extendida (figura 6.38c), debido a que a pesar de no contar con partículas bien definidas, este material tiene mayor resistencia al impacto que el material sintetizado con la misma receta de síntesis, pero con menor iniciador (M1). Una posible explicación al comportamiento mecánico del M2 es, que el hule se encuentra actuando como un plastificante de la matriz, por lo que al aplicarle un esfuerzo con la finalidad de propagar una grieta desde la muesca de la probeta, dicha fisura no puede propagarse tan fácilmente como lo haría en la matriz vítrea seca.

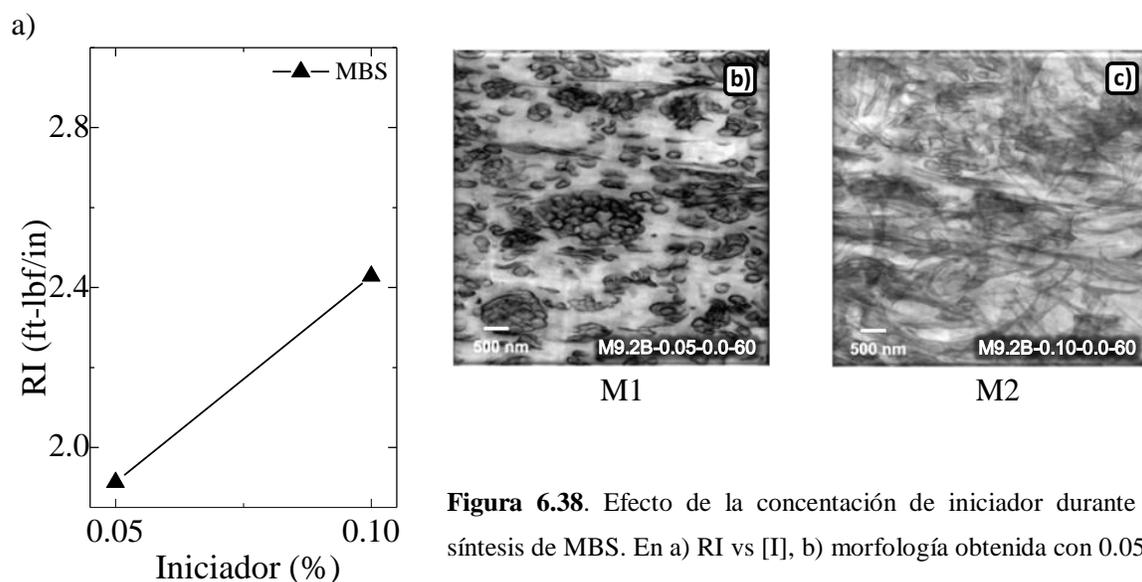


Figura 6.38. Efecto de la concentración de iniciador durante la síntesis de MBS. En a) RI vs [I], b) morfología obtenida con 0.05% de iniciador, c) morfología obtenida con 0.10% de iniciador.

En la literatura no existe mucha información sobre el mecanismo de deformación o de propagación de energía cuando se obtiene este tipo de morfología, sin embargo, si existe reportado la obtención de una morfología y comportamiento similar a un ABS, el cual presenta una elevada resistencia al impacto con morfología extendida. El ABS es un copolímero que se sintetiza de forma similar al HIPS y al MBS, solo que los monómeros en los que se disuelve el hule son acrilonitrilo y estireno [117].

6.1.3.4. Tipo de iniciador o sistema de iniciación.

6.1.3.4.1. Efecto producido en la síntesis de HIPS

A partir de la figura 6.39 podemos comparar los valores de RI obtenidos mediante el uso de diferentes iniciadores o sistemas de iniciación para la síntesis de HIPS, es claro que no existe una clara tendencia respecto a la respuesta obtenida, por lo que es necesario abordar el análisis de forma individual conforme a las características de los HIPS.

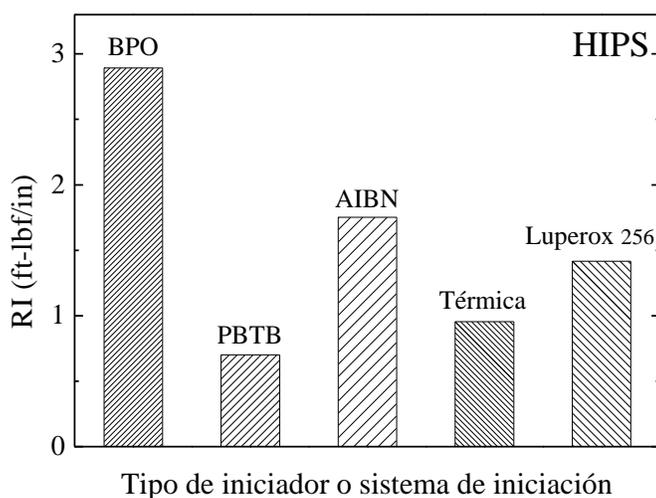


Figura 6.39. Efecto del tipo de iniciador o sistema de iniciación respecto a la resistencia al impacto de los HIPS sintetizados.

Mediante los valores de la Tabla 6.13, podemos analizar los tamaños de partícula, y si tomamos en cuenta la tendencia ampliamente reportada que indica que conforme aumenta el tamaño de partícula, se mejora la resistencia al impacto [53, 110, 115], esperaríamos que los valores de RI tuvieran el siguiente orden $AIBN > Luperox\ 256 > BPO > Térmica > PBTB$, sin embargo, esta tendencia no se cumple, incluso, el HIPS H1 preparado con BPO es el que

genera un mejor desempeño mecánico ante la prueba Izod. La respuesta a esto corresponda nuevamente al hecho de que contiene una población bimodal de tamaños de partícula genera un reforzamiento mayor en la matriz mediante dos tipos de mecanismo de disipación de energía atribuidos a las partículas multiocluidas y a las monoocuidas, tal y como se explico durante la comparación de variación de iniciador del punto 6.1.3.3.1.

En cuanto a las reacciones H3 y H5, correspondientes al iniciador PBTB y a la iniciación térmica, podemos ver que tanto los D_p de ambas, como la diferencia de valores obtenida en la prueba de RI es muy similar, por lo que no es tan relevante el cambio de orden respecto a la tendencia de tamaño de partícula con respecto a la respuesta mecánica.

6.1.3.4.2. Efecto producido en la síntesis de MBS

A continuación se presenta el análisis de los valores de RI obtenidos para los diferentes tipos de iniciador o sistema de iniciación utilizados para la síntesis de MBS (figura 6.40). Podemos ver, que la tendencia obtenida no es la misma que la que se obtuvo para HIPS (figura 6.39), por lo que el efecto que se presenta debe deberse a otros factores.

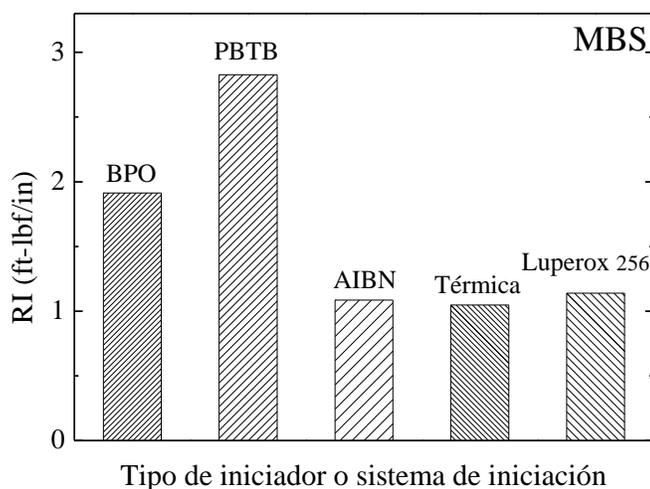


Figura 6.40. Efecto del tipo de iniciador o sistema de iniciación respecto a la resistencia al impacto de los MBS sintetizados.

A partir de la figura 6.41, se observa que en la síntesis de MBS, se obtienen valores bajos de RI en los materiales con tamaños de partícula más grandes (AIBN y Luperox 256), lo cual es contrario a lo esperado. Este comportamiento se debe a que cuando se tienen partículas tan

grandes ($D_{p_{AIBN}} = 2471 \text{ nm}$ y $D_{p_{Luperox 256}} = 1510 \text{ nm}$), la cantidad y tamaño de las fisuras que se forman en la periferia de las mismas podría ser excesiva, lo que causaría un efecto negativo en la disipación de la energía, ayudando incluso a la fractura total del material. Así mismo, el espesor de las fisuras tiende a incrementar con el tamaño de partícula, por lo que también se promueve una fractura prematura.

Por otro lado, cuando observamos las morfologías, podemos ver que tanto para AIBN (figura 6.41a) como para Luperox 256 (figura 6.41b), se presentan zonas relativamente grandes correspondientes a la matriz de cada muestra, y es ahí por donde las microfisuras podrían propagarse e incrementar su anchura antes de encontrar otra partícula que detenga su propagación, como si se tratara de un material vítreo.

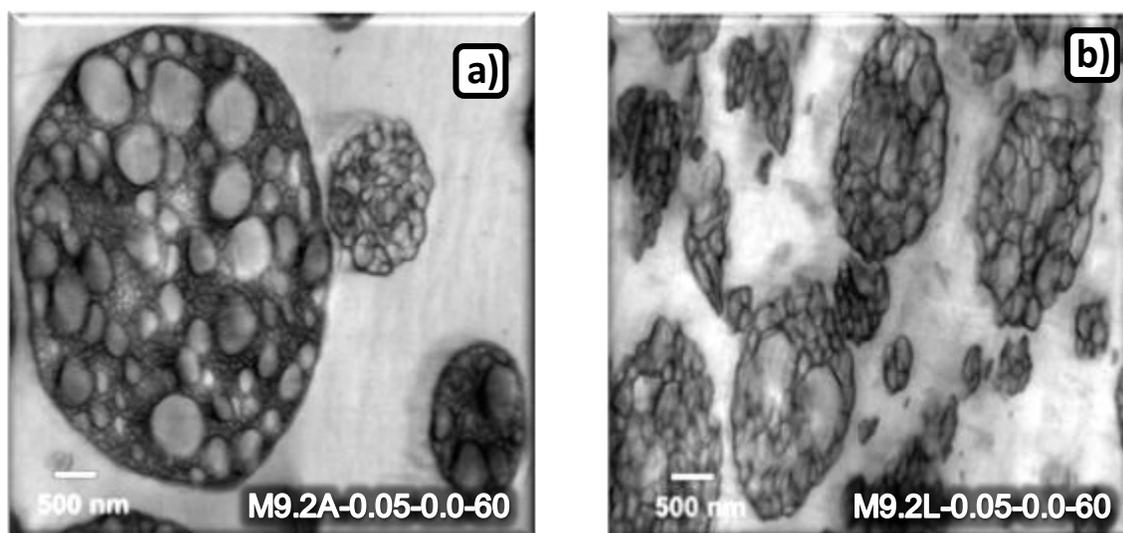


Figura 6.41. Morfologías obtenidas para MBS donde se muestra que existe una gran distancia entre partículas. Dichos materiales fueron sintetizados con a) AIBN y con b) Luperox 256.

De la figura 6.40 también podemos ver que el MBS obtenido con PBTB fue el que generó mejor desempeño en la prueba de RI. Ahora, para encontrar la explicación del porque el PBTB genera la mejor resistencia al impacto (sin tomar en cuenta al AIBN y al Luperox 256), vamos a analizar los demás parámetros que se encuentran en la Tabla 6.13 correspondientes a las reacciones M1, M3 y M5. Podemos ver que para PBTB (M3), tanto la ϕ , EI y GI se encuentran en un valor intermedio respecto a los valores de M1 y M5, lo cual nos podría

indicar que ese material cuenta con el balance más adecuado para generar valores altos de RI para dicho sistema de reacción.

6.1.3.5. Efecto de la concentración de hule en la síntesis de HIPS y de MBS

En la figura 6.42 se muestra el efecto que causa el uso de diferente concentración de hule durante la síntesis de HIPS y de MBS.

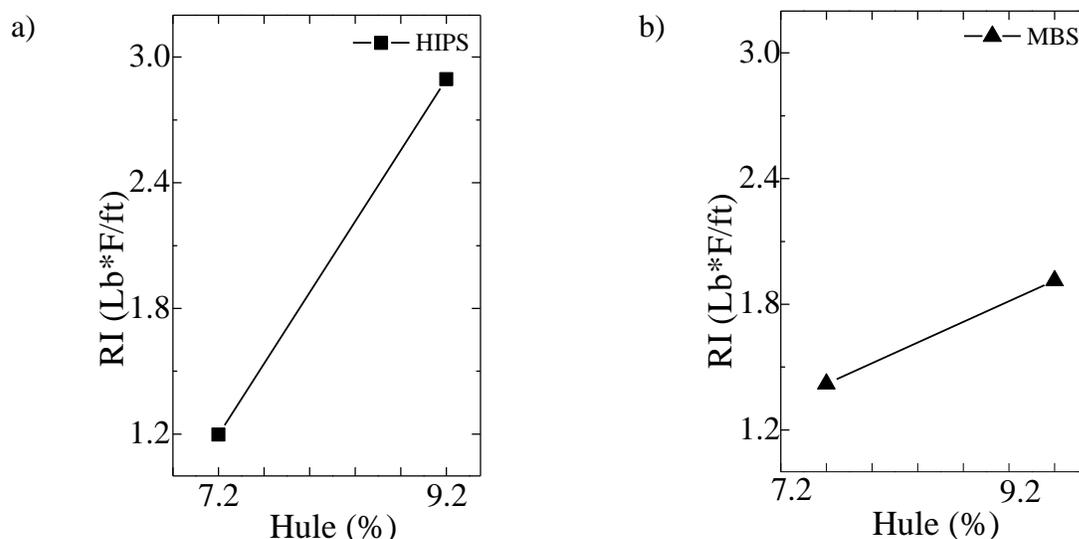


Figura 6.42. Efecto de la concentración de hule durante la síntesis. a) Reacciones de HIPS: H7.2B-0.05-0.0-60 y H9.2B-0.05-0.0-60. b) Reacciones de MBS: M7.2B-0.05-0.0-60 y M9.2B-0.05-0.0-60.

El PS así como el PMMA son materiales quebradizos, y su mecanismo de reforzamiento es por la generación de múltiples microfallas (pequeñas fibrillas poliméricas de entre 6-9 nm y una fracción volumen de aproximadamente 0.25, que se extienden de la interface de una grieta polimérica a otra). Ahora bien, el incremento en la resistencia a la fractura del HIPS con respecto al PS se relaciona con los efectos de las partículas de hule en el mecanismo de microfallas [110], en el sentido de que un mayor número de partículas capaces de iniciar, propagar y desactivar microfallas, incrementan la RI.

En la Tabla 6.14 se puede apreciar la diferencia que existe entre los valores obtenidos a partir de la realización de la prueba Izod a los homopolímero de estireno o de metacrilato de metilo [118]. A partir de esta comparación se puede observar que su resistencia es mucho menor a los obtenidos de muestras de polímeros sintetizados con los mismos monómeros pero reforzados con hule, es decir, en comparación con HIPS y MBS comerciales [119, 120]. Tomando en

cuenta el criterio anterior, podemos encontrar explicación a los valores de RI encontrados tanto para HIPS como para MBS sintetizados con dos diferentes concentraciones de hule. Es decir, podemos ver que a menor contenido de hule (menor número de partículas), la resistencia al impacto disminuye. Esta tendencia concuerda con el hecho de que a menor contenido de hule, la composición del material se asemeja más a la de la matriz, por lo que su RI es menor.

Tabla 6.14. Comparación de los valores de resistencia al impacto Izod de PS, PMMA, HIPS y MBS, conforme a la norma ASTM D-256.

Material	Resistencia al Impacto (ft.lbf/in)	Referencias
PS	0.37	[118]
PMMA	0.3 - 0.5	[118]
HIPS	≤ 2	[119]
MBS	0.73 - 2	[120]

6.1.3.6. Efecto del agente de transferencia de cadena en la síntesis de HIPS y de MBS

A partir de la figura 6.43 podemos ver que el desempeño mecánico respecto a una prueba Izod realizada a HIPS's y a MBS's sintetizados sin y con un ATC al medio de reacción genera un efecto contrario. Sin embargo el efecto que se genera mediante el uso de ATC en la morfología es muy similar tanto para HIPS como para MBS, es decir, cuando se adiciona un ATC se incrementan los tamaños de las partículas.

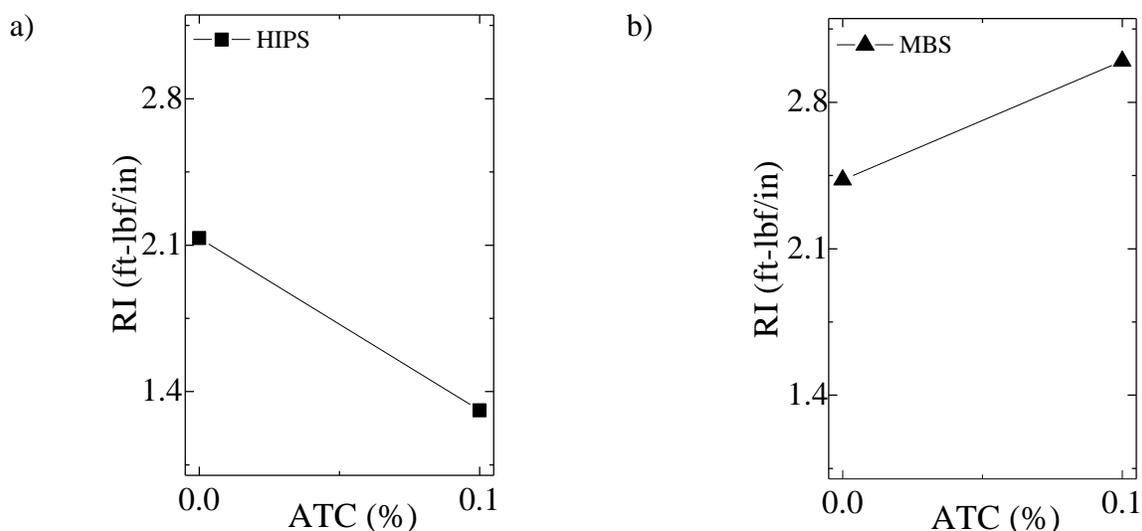


Figura 6.43. Efecto de la adición de un ATC durante la síntesis. a) Reacciones de HIPS: H9.2B-0.10-0.0-60 y H9.2B-0.10-0.1-60. b) Reacciones de MBS: M9.2B-0.10-0.0-60 y M9.2B-0.10-0.1-60.

Tomando en cuenta la tendencia que indica que a mayor tamaño de partícula se obtiene mayor resistencia al impacto, esperaríamos que al utilizar el ATC se incrementaría la resistencia al impacto, debido a que habría una mayor deformación de las partículas de mayor tamaño y por consiguiente un incremento en la formación de microfallas. Este mecanismo ocurre tanto en las partículas de HIPS como de MBS, son embargo solo se refleja en el MBS y no en el HIPS. Una explicación a esto la podemos encontrar observando y comparando las micrografías correspondientes a la reacción H7 (figura 6.44a) y M7 (figura 6.44b).

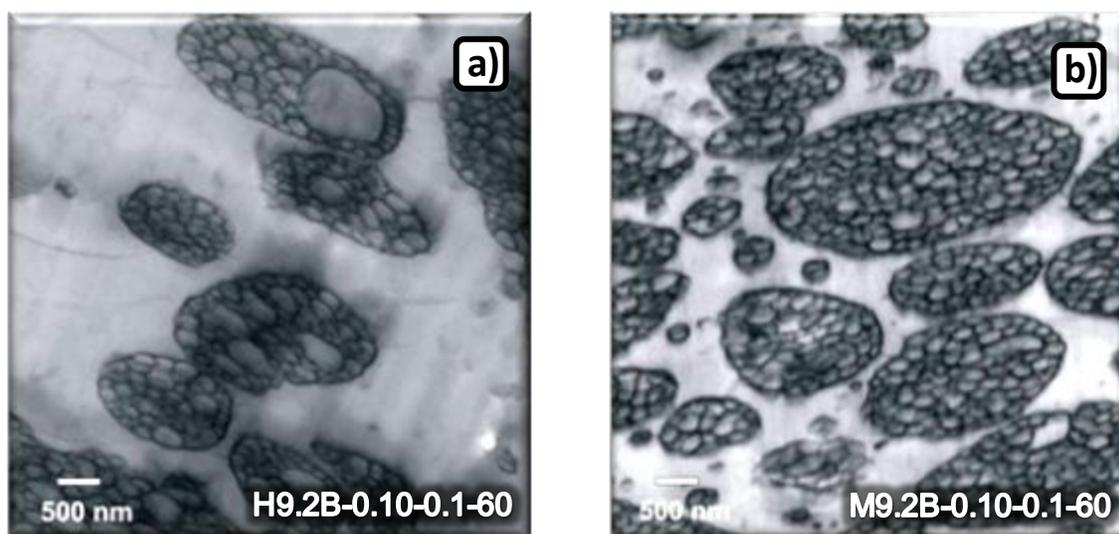


Figura 6.44. Morfologías obtenidas cuando se adiciona un ATC en la síntesis de: a) HIPS y de b) MBS.

En la figura 6.44 podemos observar que en el HIPS la distancia entre partículas es mucho mayor que la distancia entre partículas correspondiente al MBS, es decir, en el HIPS (figura 6.44a) la propagación de las fracturas puede recorrer una distancia mayor que en el MBS (figura 6.44b) antes de que dicha propagación se obstaculice por una partícula, por lo que existe una mayor posibilidad de que las microfracturas degeneren en fracturas catastróficas. Además, se observa que en M7 existe un mayor número de partículas en comparación con H7, y en la literatura se encuentra reportado que a mayor número de partículas, la distancia entre ellas disminuye y el reforzamiento del material se incrementa [114].

Por otro lado, cuando comparamos el GI de las de las reacciones H2, H7, M2 y M7 (Tabla 6.13), observamos que en H7 se tiene el menor valor, y en la literatura está reportado que si no existe una buena adherencia entre partícula-matriz, la misma interfase puede separarse y servir como punto de fractura del material, es decir, si el material contiene una muy baja

compatibilización partícula-matriz, la misma interfase puede causar efectos negativos en las pruebas de resistencia al impacto [110].

6.1.3.7. Efecto de la variación de la velocidad de agitación en la síntesis de HIPS y de MBS

A partir de la figura 6.45 podemos ver que al incrementar la velocidad de agitación durante la etapa de prepolimerización, tanto para HIPS como para MBS se obtienen materiales con menor RI, lo cual es consecuencia de una disminución del tamaño de partícula ocasionado por la energía adicional suministrada, la cual permite incrementar el área entre las fases. Es decir, las partículas de mayor tamaño y multiocluidas tienen la capacidad de nuclear y detener las microfallas, mientras que las partículas más pequeñas en ocasiones no las detienen, sino más bien quedan dentro de la fractura puenteándola [110], y no mejoran la resistencia al impacto.

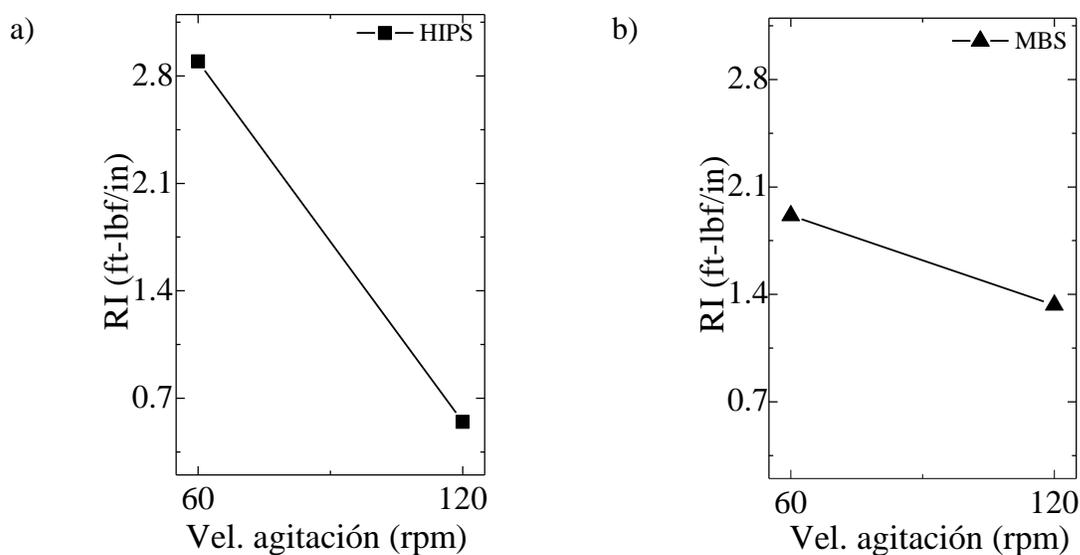


Figura 6.45. Efecto de la velocidad de agitación durante la síntesis. a) Reacciones de HIPS: H9.2B-0.05-0.0-60 y H9.2B-0.05-0.0-120. b) Reacciones de MBS: M9.2B-0.05-0.0-60 y M9.2B-0.05-0.0-120.

6.1.3.8. Comparación de la resistencia al impacto entre un HIPS-PB *cis* y un HIPS-PB aniónico

En la síntesis de todos los HIPS y MBS realizados en este trabajo se utilizó PB alto *cis*, con la finalidad de evaluar de qué forma y en qué grado refuerzan las partículas de hule a la matriz polimérica. Sin embargo, para tener una idea más clara respecto al efecto que se produce, pero en un contexto más global y no únicamente relacionado a los sistemas alto *cis*, a continuación,

en la figura 6.46, se muestra la comparación de los valores de RI y las morfologías correspondientes a dos HIPS sintetizados con diferente tipo de PB.

En la figura 6.46a se muestra uno de los HIPS sintetizado por nosotros, donde se emplea PB alto *cis*, mientras que en la figura 6.46b se muestran la RI y la morfología de un HIPS sintetizado con un PB aniónico [121].

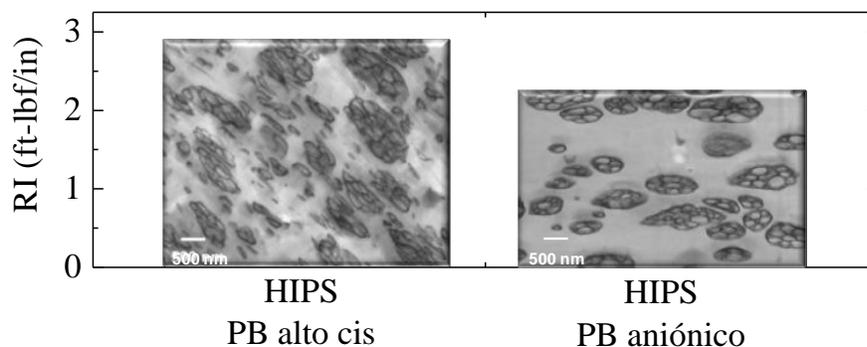


Figura 6.46. Comparación de morfologías y valores de RI de dos HIPS sintetizados con diferente tipo de hule: PB-*cis* y PB aniónico.

A partir de la figura 6.46 podemos ver que el HIPS-PB *cis* responde más eficientemente (RI = 2.89 ft.lbf/in) a la deformación en comparación con el HIPS-PB aniónico (RI = 2.27 ft-lbf/in) [121], a pesar de que el HIPS-PB *cis* fue sintetizado con un porcentaje ligeramente menor (9.2 % de hule) que el empleado para la síntesis del HIPS-PB aniónico (10 % de hule).

A partir de la comparación anterior podemos darnos cuenta de una de las ventajas que nos ofrece el uso de PB alto *cis*, debido a que con una cantidad similar de hule, se puede incrementar el desempeño de los materiales a ser sintetizados.

Tabla 6.13. Valores de ϕ , D_p , GI y contenido de gel obtenidos mediante la modificación de diversos parámetros de síntesis.

Reacción	Material	ϕ	D_p (nm)	GI	Contenido de Gel (%)
H1	H9.2B-0.05-0.0-60	0.44	584	28.7	11.84
H2	H9.2B-0.10-0.0-60	0.43	573	125.8	20.77
H3	H9.2P-0.05-0.0-60	0.41	319	17.9	10.85
H4	H9.2A-0.05-0.0-60	0.49	2215	31.2	12.07
H5	H9.2T-0.00-0.0-60	0.25	322	1.3	9.32
H6	H9.2L-0.05-0.0-60	0.38	1211	5.1	9.67
H7	H9.2B-0.10-0.1-60	0.32	1646	46.7	13.50
H8	H9.2B-0.05-0.0-120	0.42	347	135.1	21.63
H9	H7.2B-0.05-0.0-60	0.43	417	36.7	12.57
M1	M9.2B-0.05-0.0-60	0.46	402	508.9	55.94
M2	M9.2B-0.10-0.0-60	N.D.	N.D.	163.3	24.22
M3	M9.2P-0.05-0.0-60	0.43	364	339.8	40.47
M4	M9.2A-0.05-0.0-60	0.49	2471	287.1	35.62
M5	M9.2T-0.00-0.0-60	0.35	425	310.7	37.78
M6	M9.2L-0.05-0.0-60	0.49	1510	318.5	38.50
M7	M9.2B-0.10-0.1-60	0.61	1537	194.5	37.00
M8	M9.2B-0.05-0.0-120	0.45	265	302.4	30.00
M9	M7.2B-0.05-0.0-60	0.62	462	329.5	39.50

6.2. Discusión de resultados de las polimerizaciones de hules.

6.2.1. Polimerización de isopreno

Las reacciones hechas con isopreno se hicieron debido a que inicialmente no se contaba con la infraestructura necesaria para llevar a cabo las polimerizaciones con butadieno, sin embargo, debido a que la estructura química de éstos dos monómeros es muy similar, se optó por empezar con las reacciones exploratorias con isopreno.

El contenido de microestructura *cis*-1,4 se determinó conforme al procedimiento indicado en la sección 5.6.1.1. con base a los espectros de RMN de ^1H , tomando en cuenta la usencia de la señal en 5.7 y 5.87 ppm correspondiente al protón unido al doble enlace de la configuración

1,2, lo cual nos indica que no existe esta configuración en el poliisopreno obtenido. Un ejemplo representativo se muestra en la figura 6.47, el cual corresponde a la reacción PI 2.

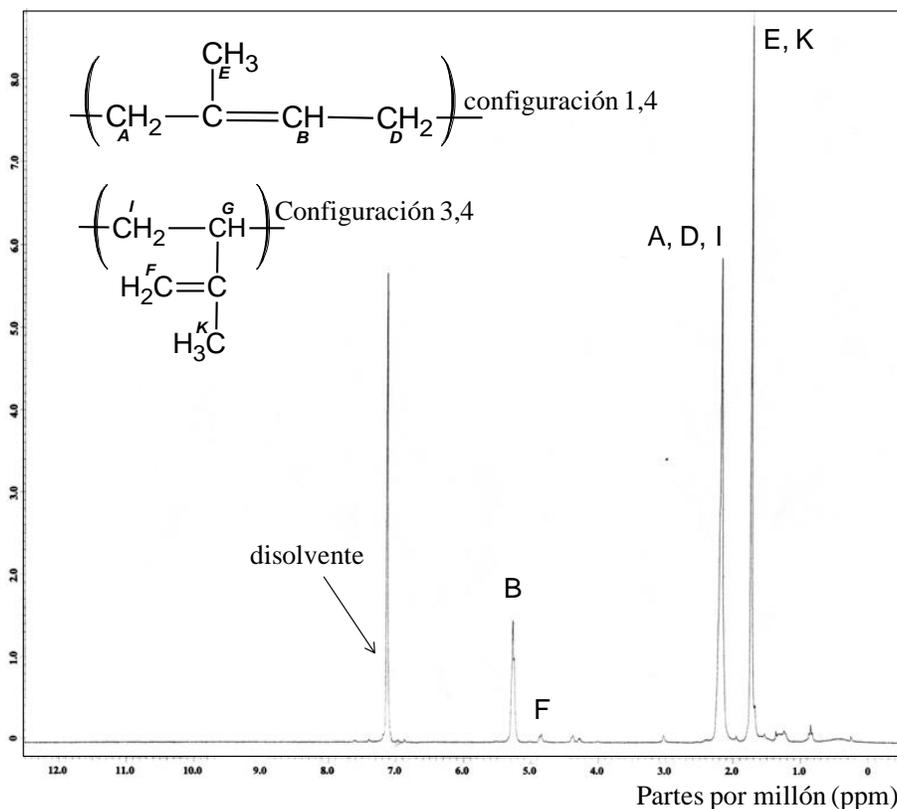


Figura 6.47. Espectro de RMN de ^1H de la muestra PI 2 de poliisopreno (cis-1,4 = 98.14%)

Además al analizar los espectros de infrarrojo de los PI, vemos que no se presentan bandas de absorción en 965 cm^{-1} ($\pm 5\text{ cm}^{-1}$) ni tampoco en 910 cm^{-1} , las cuales corresponden a las vibraciones del doble enlace de la configuración *trans* y de la flexión fuera del plano del enlace C-H unido al doble enlace de la configuración 1,2, respectivamente. Esta ausencia de bandas nos que la configuración *trans* es no se encuentra presente y confirma la usencia de unidades vinilo (figura 6.48).

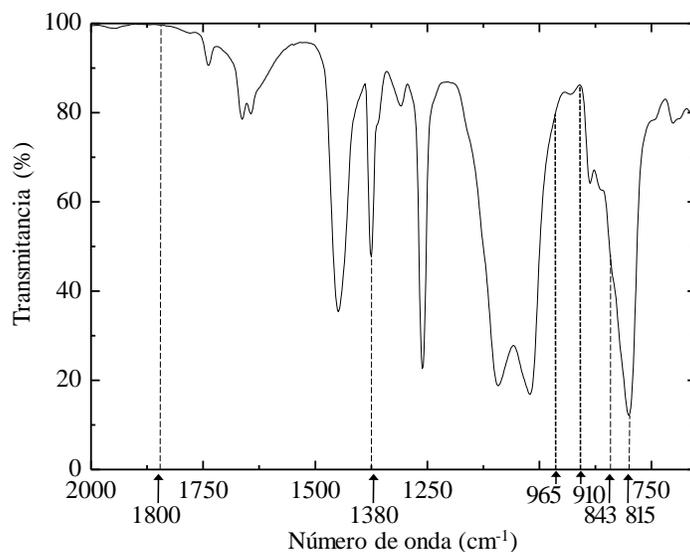


Figura 6.48. Espectro de infrarrojo de la muestra PI 2 de poliisopreno.

A partir de los espectros de IR de PI también es posible conocer el contenido de unidades *cis* utilizando el método Tsurugi, el cual fué descrito en la sección 5.6.1.2. No obstante, los resultados de contenido de unidades *cis* varían respecto a los obtenidos por RMN, posiblemente debido a que la absorbancia en 815 cm^{-1} se encuentra muy alejado de la línea base del espectro, y que la señal correspondiente a la flexión fuera del plano del hidrógeno unido al doble enlace de la configuración 1,4 que debería presentarse en 843 cm^{-1} no se encuentra bien definida.

En la tabla 6.15 se encuentra la comparación en los porcentajes de unidades *cis* obtenidas mediante RMN y por IR.

Tabla 6.15. Comparación de porcentajes de microestructura *cis* en los poliisoprenos, obtenidos del análisis de los espectros de RMN de ^1H y de infrarrojo.

Reacción	% cis por RMN de ^1H	% cis por IR
PI 1	96.75	94.32
PI 2	98.14	91.76
PI 3	95.53	92.27
PI 4	95.32	93.91
PI 5	88.39	75.14
PI 6	94.82	88.82
PI 11	95.37	90.64
PI 12	95.77	91.41
PI 13	94.91	91.71
PI 14	97.17	95.39
PI 15	95.89	91.76
PI 16	95.74	90.16
PI 17	95.38	90.92
PI 18	87.34	83.98
PI 19	95.53	91.48
PI 20	95.63	92.86
PI 21	87.83	83.95

6.2.1.1. Efecto de la concentración de moles de aluminio en las polimerizaciones en solución y en masa

En la Tabla 6.16 se encuentra la comparación de cuatro reacciones llevadas a cabo en solución, mediante las cuales se compara el efecto de la variación de la concentración de aluminio en el sistema, con lo cual se encuentra implícita la variación de la relación molar $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$.

Tabla 6.16. Polimerización de isopreno llevada cabo en solución y empleando constante la cantidad de moles de Nd = 2.4984×10^{-4} .

Reacción	Moles de Al	$\frac{[Al]}{[Nd]}$	% <i>cis</i>	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	IPD	Actividad catalítica (kg _{PI} /mol _{Nd} h)
PI 2	2.4984×10^{-3}	10	98.14	77.457	217.617	2.8	2.76
PI 1	4.9968×10^{-3}	20	96.75	135.964	271.239	1.9	3.43
PI 3	7.4952×10^{-3}	30	95.53	122.807	284.038	2.3	7.67
PI 4	9.9936×10^{-3}	40	95.32	73.080	416.039	5.6	8.15

Temperatura de curado = 40°C, tiempo de curado = 40', temperatura de reacción = 50°C; tiempo de reacción = 140', moles de Nd = 2.4984×10^{-4} , mL de hexano = 160, tiempo de envejecimiento del sistema catalítico = 0'.

En las Tablas 6.17 y 6.18 se reportan los resultados de % de *cis* y actividad catalítica al emplear una relación molar [Al]/[Nd] de 10, 20, 30 y 40, empleando a su vez dos concentraciones diferentes de Nd, es decir, en las reacciones de la Tabla 6.17 se utilizaron 4.9968×10^{-5} moles de Nd en cada reacción, mientras que en las reacciones de la Tabla 6.18 se emplearon 1.49904×10^{-4} moles de Nd.

Tabla 6.17. Polimerización de isopreno llevada cabo en masa y manteniendo constante la cantidad de moles de Nd = 4.9968×10^{-5} .

Reacción	Moles de Al	relación molar [Al]/[Nd]	% <i>cis</i>	Actividad catalítica (kg _{PI} /mol _{Nd} h)
PI 15	4.9968×10^{-4}	10	95.89	765
PI 19	9.9936×10^{-4}	20	95.53	2211
PI 20	14.9904×10^{-4}	30	95.63	2124
PI 21	19.9872×10^{-4}	40	87.83	2259

Tiempo y temperatura de curado = 3' a temperatura ambiente, temperatura de reacción = temperatura ambiente; tiempo de reacción = 2', mL de hexano = 0, tiempo de envejecimiento del sistema catalítico = 150'.

Tabla 6.18. Polimerización de isopreno llevada cabo en masa y manteniendo constante la cantidad de moles de $Nd = 1.49904 \times 10^{-4}$.

Reacción	Moles de Al	relación molar [Al]/[Nd]	% <i>cis</i>	Actividad catalítica ($kg_{PI}/mol_{Nd}h$)
PI 14	1.49904×10^{-3}	10	97.17	563
PI 16	2.99808×10^{-3}	20	95.74	770
PI 17	4.49712×10^{-3}	30	95.38	789
PI 18	5.99616×10^{-3}	40	87.34	861

Tiempo y temperatura de curado = 3' a temperatura ambiente, temperatura de reacción = temperatura ambiente; tiempo de reacción = 2', mL de hexano = 0, tiempo de envejecimiento del sistema catalítico = 150'.

A partir de los datos de las Tablas 6.15, 6.16 y 6.17, se observa que un incremento de la relación molar [Al]/[Nd] (10→20→30→40), debido al incremento de la cantidad de moles de Al provenientes del TIBA, conlleva una disminución del contenido de unidades *cis*-1,4 y un aumento en la actividad catalítica, sin importar si las reacciones se llevaron a cabo en solución (Tabla 6.16) o en masa (Tablas 6.17 y 6.18). El comportamiento observado se debe a la excesiva alquilación o reducción del centro activo (Nd), que a su vez disminuye la estereoselectividad hacia las unidades *cis*-1,4 de los poliisoprenos obtenidos, de manera semejante a lo reportado en la literatura para la polimerización de butadieno [39, 78, 83].

La disminución de unidades *cis* se explica en la figura 6.49 [39], donde se muestra la manera en que los alquilaluminios actúan como ligantes (L) que compiten por los sitios vacantes en el Nd, lo cual podría estar sucediendo en nuestros sistemas, donde L estaría representando al TIBA.

Como ya se mencionó, se presenta un incremento en la actividad catalítica de los sistemas conforme aumenta la relación molar [Al]/[Nd]. Esta tendencia se debe a que los alquilaluminios actúan como ácidos de Lewis que sacan halógenos o grupos alquilo del Nd, aumentando con ello los sitios de coordinación libres. Este comportamiento es similar al reportado por Friebe *et al.*, aunque ellos utilizaron un sistema catalítico diferente (sistema catalítico terciario NdV/DIBAH/EASC), sin embargo podemos considerar que en nuestro sistema sucede un efecto similar al indicado en la figura 6.50d [122].

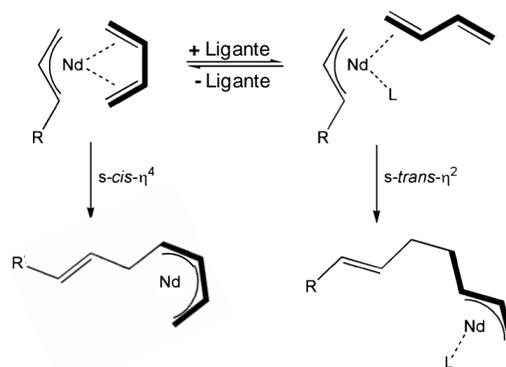


Figura 6.49. Influencia de los ligantes (L), en la microestructura de polibutadieno.

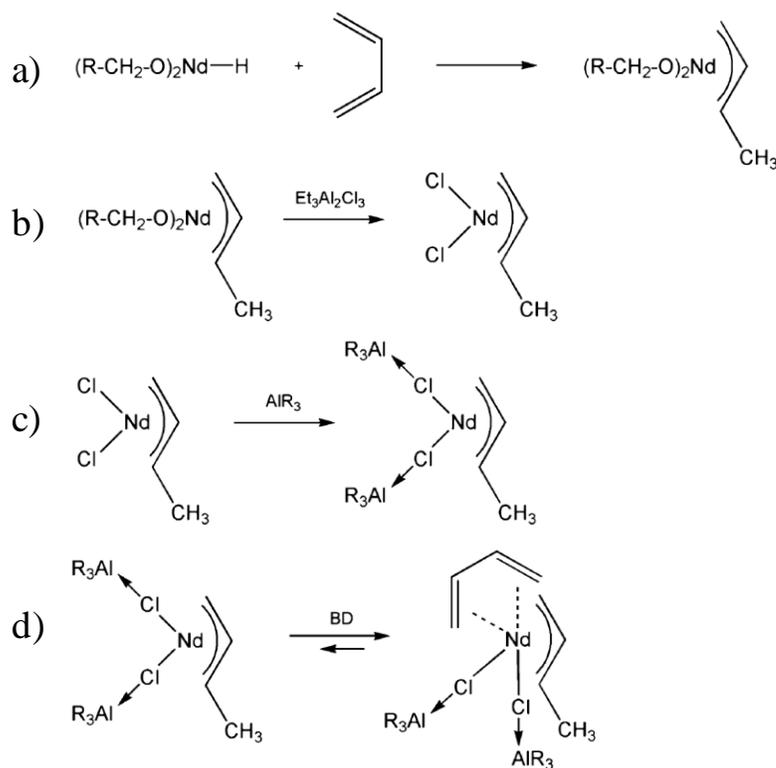


Figura 6.50. Secuencia de reacciones para la formación de especies Nd-alílicas: a) reacción del hidruro con el butadieno, b) subsecuente cloración, c) interacción del Nd clorado alílico con el ácido de Lewis (el alquilaluminio) y finalmente d) coordinación de la especie activa con el monómero.

En cuanto al medio de reacción, podemos apreciar que las reacciones llevadas a cabo en solución presentan una mayor microestructura *cis* (PI 2). Sin embargo, la actividad catalítica se ve considerablemente mejorada al llevar a cabo las reacciones en masa, lo cual se atribuye

al hecho de que en solución las moléculas de monómero no tienen la misma capacidad de estar en contacto para unirse a la cadena en crecimiento. Mientras que en masa, al no haber disolvente, las moléculas presentan un estado de continuidad que aumenta la probabilidad de coordinación e inserción en la cadena en crecimiento, así mismo, en las reacciones en masa la normalización del calor permite una autoaceleración en la reacción, de manera contraria a lo que sucede en solución, donde el calor es amortiguado por el disolvente.

Por su parte, al comparar el efecto de la concentración de neodimio sobre la microestructura y la actividad catalítica, podemos observar en la figura 6.51, que la microestructura *cis* prácticamente no sufre cambios. Sin embargo, la actividad catalítica aumenta al utilizar menor concentración de neodimio.

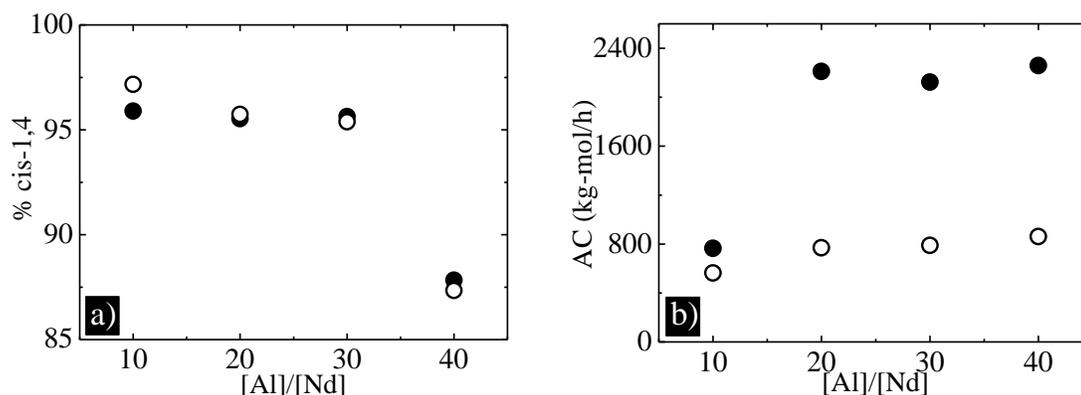


Figura 6.51. Porcentaje de a) microestructura *cis*-1,4 y b) actividad catalítica en función de la relación molar [Al]/[Nd] para dos diferentes concentraciones de Nd. Los puntos negros • representan las reacciones hechas con menos Nd (4.9968×10^{-5} moles) y los puntos blancos ○, representan las reacciones llevadas a cabo mas Nd (1.4990×10^{-4} moles).

Este comportamiento pudiera atribuirse a la posible formación de especies puenteadas entre los átomos de neodimio al haber una elevada concentración de estas especies. Con lo cual disminuye la coordinación efectiva del monómero hacia la especie catalítica.

6.2.1.2. Efecto del t-BuCl en el medio de reacción

En las Tablas 6.19 y 6.20 se muestra el efecto que produce la incorporación de t-BuCl al sistema catalítico sobre el porcentaje de *cis* y la actividad catalítica en las reacciones llevadas a cabo en solución y en masa, respectivamente.

Tabla 6.19. Efecto de la incorporación de un donador de halógenos (t-BuCl) en el sistema catalítico, cuando la polimerización de isopreno es llevada cabo en solución.

Reacción	Moles de t-BuCl	[Cl]/[Nd]	% <i>cis</i>	Actividad catalítica (kg _{PI} /mol _{Nd} h)
PI 2	0	0	98.14	2.76
PI 6	2.45 x 10 ⁻⁴	0.98	94.82	0.31
PI 5	9.45 x 10 ⁻⁴	3.78	88.39	0.41

Relación molar [Al]/[Nd]=10, moles de Nd = 2.4984 x 10⁻⁴, moles de Al = 2.4984x10⁻³, temperatura y tiempo de curado = 40°C por 40', temperatura de reacción = 50°C; tiempo de reacción = 140', mL de hexano = 160, temperatura y tiempo de envejecimiento de los sistemas correspondientes a las reacciones PI 5 y PI 6 = 40°C por 10'.

Tabla 6.20. Efecto de la incorporación de un donador de halógenos (t-BuCl) en el sistema catalítico, cuando la polimerización de isopreno es llevada cabo en masa.

Reacción	Moles de t-BuCl	[Cl]/[Nd]	% <i>cis</i>	Actividad catalítica (kg _{PI} /mol _{Nd} h)
PI 13	0	0	94.91	109
PI 12	5.67 x 10 ⁻⁵	0.223	95.77	109
PI 11	11.34 x 10 ⁻⁵	0.453	95.37	88

Relación molar [Al]/[Nd]=10, moles de Nd = 2.4984x10⁻⁴, moles de Al = 2.4984x10⁻³, temperatura de curado = temperatura ambiente, tiempo de curado = 10', tiempo y temperatura de reacción = 9' a temperatura ambiente, mL de hexano = 0, tiempo y temperatura de envejecimiento= 300' a temperatura ambiente.

A partir de los valores de las Tablas 6.19 y 6.20 podemos ver que cuando se adiciona un donador de halógenos en nuestro sistema catalítico, la actividad disminuye en las reacciones llevadas a cabo en solución (Tabla 6.19) como en las llevadas a cabo en masa (Tabla 6.20). Además, en las reacciones llevadas en solución, la presencia del t-BuCl también tiene un efecto negativo sobre las *cis*-1,4. Sin embargo la disminución de la cantidad de configuración *cis*-1,4 no se observa en las reacciones llevadas a cabo en masa, incluso, en estas reacciones el *cis*-1,4 incrementa ligeramente al aumentar la cantidad de t-BuCl adicionada.

Para incrementar el porcentaje de unidades *cis* en la polimerización de butadieno, existen reportes que describen la adición de una sustancia donadora de halógenos en sistemas catalíticos terciarios. Incluso, en la literatura se indica que en sistemas catalíticos de Nd, donde no se utiliza una especie del tipo NdX₃ (X = halógeno), o que en el sistema no está presente

una sustancia donadora de halógenos, se obtienen porcentajes altos de estructura *trans*-1,4 [39, 123]. De acuerdo a lo anterior, Evans y Kwag propusieron que en sus sistemas catalíticos terciarios, los átomos de halógeno se transfieren de la especie donadora hacia el Nd, con lo cual se inducen los orbitales 4f, que permiten la coordinación tipo *cis* de dienos [123, 124].

Siguiendo la idea propuesta por Evans y Kwag, podemos decir que la disminución de la actividad que se observa en las reacciones PI 6 y PI 5, así como de las reacciones PI 12 y PI 11 de las Tablas 6.19 y 6.20, respectivamente, se debe a que en nuestro sistema binario, donde la especie de Nd utilizada es del tipo NdCl₃, no es necesaria la adición de una especie extra donadora de halógenos, debido a que el sistema contiene la cantidad suficiente de halógeno. Incluso podríamos pensar que al adicionar el t-BuCl, se presenta una excesiva halogenación de la especie de Nd, con lo cual se inducen y probablemente se satura la capacidad de los orbitales 4f para recibir electrones provenientes del monómero, lo cual se ve reflejado en la disminución de la actividad catalítica de la especie de Nd conforme se incrementa la relación [Cl]/[Nd].

En cuanto a la disminución de unidades *cis* en las reacciones llevadas a cabo en solución (Tabla 6.19), probablemente también se deba a la excesiva halogenación de la especie de Nd, es decir, que cuando el átomo de Nd tiene una capacidad disminuida para recibir electrones, ya sea por contener más electrones en los orbitales 4f o incluso por impedimento estérico causado por los cloros, se reducen las posibilidades de una coordinación del tipo *cis*- η^4 y se favorece la coordinación del tipo *trans*- η^2 .

La explicación anterior podría no ser útil para entender el incremento de unidades *cis*-1,4 observada en las reacciones de la Tabla 6.20, conforme se adiciona el t-BuCl. Sin embargo debemos tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- i. La cantidad de t-BuCl adicionada en las reacciones hechas en masa es mucho menor que la cantidad adicionada en las reacciones llevadas a cabo en solución.
- ii. El incremento del contenido de unidades *cis* en las reacciones llevadas a cabo en masa no es ni siquiera del 0.5%, en comparación con la disminución observada en las reacciones hechas en solución, la cual es casi del 10% respecto a las reacciones PI 2 y PI 13, en donde no se adicionó t-BuCl.

- iii. La disminución de la actividad es mucho mayor en las reacciones hechas en solución, en las cuales se adicionó una cantidad mayor de t-BuCl, mientras que en las reacciones hechas en masa (Tabla 6.20), donde la cantidad de t-BuCl es menor, la disminución de la actividad solo se observa en la reacción PI 11.

Tomando en cuenta los tres puntos anteriores, podemos pensar que la explicación de la halogenación excesiva provocada por la adición de t-BuCl también es válida para las reacciones de la Tabla 6.20, solo que los efectos no son tan evidentes.

6.2.2. Polimerización de butadieno

Para la caracterización de los polibutadienos se utilizaron los espectros de infrarrojo (figura 6.52) empleando el método Morero, el cual se explicó en la sección 5.6.1.2. Para estos hules únicamente se empleó esta técnica de caracterización y los valores obtenidos se encuentran en las tablas 6.21, 6.22 y 6.23, junto con las condiciones de reacción que les dieron origen.

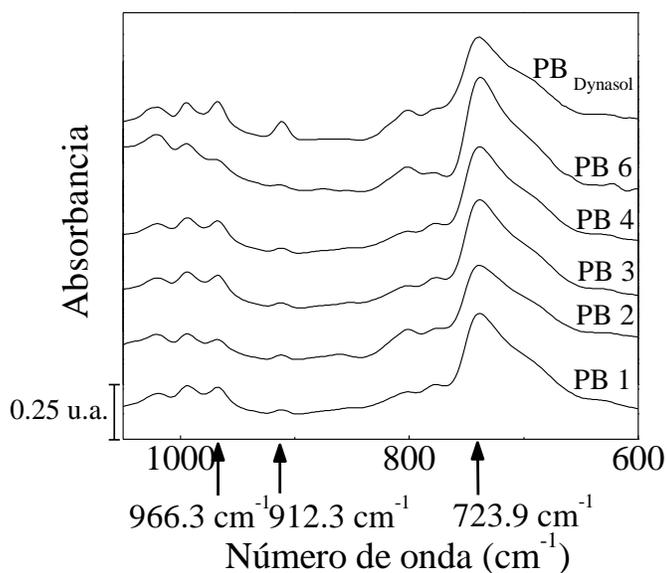


Figura 6.52. Espectro de infrarrojo de los polibutadienos obtenidos.

El conocimiento y destreza adquiridos en las reacciones llevadas a cabo con isopreno, permitieron el desarrollo de las polimerizaciones siguientes realizadas con butadieno. Sin embargo, debido a las limitaciones en la infraestructura disponible para llevar a cabo las polimerizaciones con butadieno líquido, inicialmente se hicieron pruebas con el monómero gaseoso. Lo anterior con la finalidad de escalar después las reacciones en Dynasol

Elastómeros S. A. de C. V., donde eventualmente se realizaron las polimerizaciones con polibutadieno líquido.

En la Tabla 6.21 se muestran el efecto que causa la variación de la relación molar $[Al]/[Nd]$ en la polimerización de butadieno.

A partir de los datos de la Tabla 6.21 podemos ver que conforme aumenta la relación molar $[Al]/[Nd]$ se disminuye el contenido de unidades *cis*-1,4, y la actividad catalítica incrementa, es decir, se presenta la misma tendencia que se encontró para las reacciones de isopreno presentadas en las Tablas 6.15, 6.16 y 6.17. Este comportamiento es de esperarse ya que las estructuras del isopreno y del polibutadieno son muy similares, por lo que el comportamiento químico tanto del sistema catalítico como del monómero debe ser equiparable al utilizar estos dos monómeros.

Tabla 6.21. Efecto de la variación de la relación molar $[Al]/[Nd]$ para la polimerización de butadieno llevada cabo en solución.

Reacción	Moles de Nd	$[Al]/[Nd]$	% <i>cis</i>	Actividad catalítica ($kg_{PB}/mol_{Nd}h$)
PB 3	24.984×10^{-5}	60	99.80	93.98
PB 4	12.492×10^{-5}	120	96.30	139.29
PB 6	6.246×10^{-5}	240	97.01	487.35

Durante estas reacciones la alimentación del monómero fue constante durante todo el tiempo de reacción, a una presión constante de 20 psi, además de que se mantuvieron constantes los siguientes parámetros: moles de Al = 1.5×10^{-2} , temperatura y tiempo de curado = 50°C por 60', tiempo y temperatura de reacción = 30' a temperatura ambiente, mL de hexano = 150, tiempo y temperatura de envejecimiento= 45' a temperatura ambiente.

A partir de los datos de la Tabla 6.21 podemos ver que conforme aumenta la relación molar $[Al]/[Nd]$ se disminuye el contenido de unidades *cis*-1,4, y la actividad catalítica incrementa, es decir, se presenta la misma tendencia que se encontró para las reacciones de isopreno presentadas en las Tablas 6.16, 6.17 y 6.18. Este comportamiento es de esperarse ya que las estructuras del isopreno y del polibutadieno son muy similares, por lo que el comportamiento químico tanto del sistema catalítico como del monómero debe ser equiparable al utilizar estos dos monómeros.

Es decir, observamos que con un aumento de la relación molar $[Al]/[Nd]$, existe una mayor cantidad de cocatalizador respecto a la cantidad de lantánido, por lo cual se genera una mayor alquilación del Nd por parte del $Al(i-C_4H_9)_3$, disminuyendo así los sitios vacantes de los orbitales del Nd. Lo anterior reduce la estereoselectividad hacia las unidades *cis*-1,4 de los polibutadienos obtenidos, tal y como se observó para las reacciones de poliisopreno.

Además, conforme aumenta la relación molar $[Al]/[Nd]$, se genera un incremento de la actividad catalítica, lo cual se puede atribuir nuevamente al carácter de ácidos de Lewis que poseen los alquilaluminios, que les permite sacar los cloros coordinados al Nd, aumentando así la cantidad de sitios de coordinación disponibles.

Sin embargo, debemos tomar en cuenta que el incremento de la relación molar $[Al]/[Nd]$ no se debe al incremento de la cantidad de aluminio en el medio de reacción, sino a la disminución de los moles de Nd, lo cual nos indica que la disponibilidad de sitios de coordinación en el Nd es un factor primordial para el incremento de la actividad catalítica, incluso sea un factor de mayor peso que la cantidad de Nd (especie activa) presente en el medio de reacción.

En la Tabla 6.22, se presentan otra serie de reacciones hechas con butadieno gaseoso, con una alimentación constante durante todo el tiempo de reacción a una presión de 20 psi., pero en este caso, se evaluó el efecto de la cantidad de disolvente (hexano).

Tabla 6.22. Efecto de la variación de la cantidad de disolvente (hexano) en la polimerización de butadieno.

Reacción	Hexano (mL)	% <i>cis</i>	Actividad catalítica (kg _{PB} /mol _{Nd} h)
PB 1	30	98.7	237
PB 2	90	99.4	305
PB 3	150	99.8	94

En éstas reacciones se mantuvieron constantes los siguientes parámetros; temperatura de curado = 50°C, tiempo de curado = 60', temperatura de reacción = temperatura ambiente; relación molar $[Al]/[Nd] = 60$, moles de Al = 1.5×10^{-2} , moles de Nd = 2.4984×10^{-4} , tiempo y temperatura de envejecimiento del sistema catalítico = 45' a temperatura ambiente.

Las reacciones reportadas en la Tabla 6.22 nos indican que conforme aumenta la cantidad de disolvente, se observa un incremento de la microestructura *cis*-1,4, lo cual podría atribuirse a una mejor disipación de la temperatura conforme hay más disolvente en el medio de reacción,

ya que este tipo de reacciones son exotérmicas. Además, la explicación de la disipación de la energía concuerda con la información encontrada en la literatura, donde diversos autores reportan que para sistemas catalíticos binarios basados en especies del tipo NdCl_3 , observan un incremento en el contenido de microestructura *cis*-1,4 conforme disminuye la temperatura de polimerización [78, 125].

A partir de los datos de la Tabla 6.22 también podemos observar que se presenta una disminución de la actividad catalítica conforme incrementa la cantidad de disolvente, lo cual podría atribuirse a que las especies de alquilaluminio se encuentran más dispersas, por lo que su efecto de ácido de Lewis se ve disminuido.

Además, estos resultados concuerdan con los obtenidos con poliisopreno llevado a cabo en masa y en solución, donde en masa se presentó una mayor actividad catalítica.

6.2.3. Reacciones en Dynasol Elastómeros S.A de C.V.

De las reacciones realizadas con butadieno, se seleccionó la PB 3, con una relación molar $[\text{Al}]/[\text{Nd}] = 60$, porque provee de una mayor microestructura *cis*.

Sin embargo, por cuestiones de seguridad, en la empresa se utilizó una mayor cantidad de disolvente. En la Tabla 6.23 se muestran los resultados del escalamiento de la reacción llevado a cabo en la empresa.

Tabla 6.23. Polimerización de polibutadieno líquido llevada cabo en solución, empleando ciclohexano como disolvente.

Reacción	Ciclohexano (mL)	% <i>cis</i>	Actividad catalítica ($\text{kg}_{\text{PB}}/\text{mol}_{\text{Nd}}\text{h}$)
PB Dynasol	180	92.58	143.88

Parámetros de reacción. Temperatura de curado = 50°C , tiempo de curado = 30', tiempo y temperatura de reacción = 30' a temperatura ambiente; relación molar $[\text{Al}]/[\text{Nd}] = 60$, moles de Al = 2.772×10^{-2} , moles de Nd = 4.6151×10^{-4} , tiempo y temperatura de envejecimiento del sistema catalítico = 45' a temperatura ambiente.

En la Tabla 6.23 se observa que si bien se obtuvo éxito respecto al contenido de *cis*-1,4 y respecto a la actividad catalítica, se puede observar que la cantidad y cambio de disolvente de hexano a ciclohexano, repercutió en el contenido de *cis*-1,4. Además, el polibutadieno

obtenido no fue apropiado para uso como modificador, debido a que presentó un elevado peso molecular: $M_w = 1,119,000$ g/mol, $M_n = 665,000$ g/mol y una polidispersidad de 1.68.

Lamentablemente, no se disponía de más catalizador durante el escalamiento, lo cual nos impidió obtener más polibutadieno alto *cis* pero de un peso molecular apropiado para el propósito requerido.

VII. Conclusiones

Tomando en cuenta la discusión de resultados llevada a cabo en la sección precedente, se concluye lo siguiente.

- A partir del análisis sistemático del efecto del uso de PB alto *cis* y la variación de las diversas condiciones de síntesis, se encontró que para la síntesis de HIPS, se alcanzan valores de resistencia al impacto cercanos a 3 ft-lbf/in, al utilizar BPO como iniciador al 0.05 % en peso, una concentración de hule de 9.2 % en peso y 60 rpm. Mientras que para el MBS, se requiere la misma concentración de hule y velocidad de agitación que para el HIPS, pero es recomendable utilizar como iniciador PBTB, para poder obtener valores de resistencia al impacto del orden de 2.8 ft-lbf/in. En cada caso, los iniciadores en conjunto con el PB alto *cis*.
- Mediante el análisis de los resultados, se puede establecer una relación existente entre la síntesis, estructura y propiedades de los HIPS's y MBS's sintetizados con PB alto *cis*. Esta relación básicamente está regida por el grado de compatibilización de las fases, que conlleva a una mayor tensión interfacial, que da como resultado el incremento del tamaño de las partículas, las cuales mejoran la resistencia el impacto siempre y cuando su diámetro promedio de partícula no sea mayor a una micra, porque de lo contrario las partículas generan una disminución en el reforzamiento del material.
- El uso de PB alto *cis* para la síntesis de materiales reforzados ocasiona una desviación de las tendencias esperadas en la síntesis y en la respuesta dinámico mecánica. Como caso puntual, en la síntesis de algunos HIPS's ocasiona que la inversión de fases se corra hacia menores conversiones al incrementar la concentración de PB. En cuanto a DMA provoca en ciertos MBS's la aparición de una transición alrededor de -40 °C, la cual se debe a la fusión de cristales del PB alto *cis*, provenientes de las cadenas que hule que tienen mayor movilidad debido a que se encuentran menos injertadas.
- Se llevó a cabo la síntesis del complejo catalítico $\text{NdCl}_3 \cdot 3[2\text{-etil hexanol}]$ con base en lo reportado en la literatura, y a pesar de que es necesaria una caracterización adecuada del mismo, al emplearlo junto con TIBA en la polimerización de isopreno a temperatura ambiente y no a 50°C, se observó una excelente actividad. Además, al variar la relación

molar $[Al]/[Nd]$ desde 10 a 40, se encontró que con la menor relación molar se obtiene el mayor porcentaje de unidades *cis* pero la actividad catalítica menor.

- El empleo del complejo catalítico $NdCl_3 \cdot 3[2\text{-etil hexanol}]$ permite efectivamente la polimerización selectiva de butadieno. Empleando una relación molar $[Al]/[Nd] = 60$ se obtiene la mayor microestructura *cis* con un valor de 99.2 %. Sin embargo, la actividad catalítica se ve disminuida a bajas concentraciones de Al, requiriéndose una relación molar $[Al]/[Nd] = 240 \text{ kg/mol}\cdot\text{h}$ para obtener una alta actividad catalítica.
- No fue posible realizar la síntesis de HIPS y MBS utilizando el PB *cis* obtenido en Dynasol Elastómeros con el complejo catalítico $NdCl_3 \cdot 3[2\text{-etil hexanol}]$, ya que las condiciones sugeridas y encontradas en nuestro laboratorio condujeron a la obtención de un PB alto *cis*, pero de un peso molecular muy alto para ser empleado como modificador de impacto.

VIII. Trabajo Futuro

- Realizar una caracterización adecuada del complejo catalítico sintetizado para corroborar su composición química.
- Perfeccionar la técnica de separación y obtención del contenido de gel en las muestras, mediante la selección adecuada de las cantidades y tipos de disolventes a utilizar.
- Ajustar el peso molecular de los PB's alto *cis* empleando algún agente de transferencia de cadena tal como el dietil zinc, de manera que puede ser empleado como modificador de impacto en la síntesis de HIPS, MBS y ABS.
- Aprovechar el conocimiento adquirido para lograr la obtención de nuevos sistemas catalíticos basados en diversos lantánidos que permitan la polimerización de butadieno así como de diversos monómeros, con la finalidad de obtener polímeros con características mejores.

IX. Bibliografía

1. Campbell, J. D.; Teymour F.; Morbidelli, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5491.
2. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2007.
3. Hoffmann, W., *Rubber Technology Handbook*, Hanser Verlag, München, 1990.
4. Ciullo, P. A., *Industrial minerals and their uses: A handbook and formulary*, Noyes Publication, 1996.
5. Ren, C.; Li, G.; Dong, W.; Jiang, L.; Zhanga, X.; Wang F. *Polymer* **2007**, *48*, 2470.
6. Scheirs, J.; Priddy, D. *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*, Wiley Series in Polymer Science, 2003.
7. Lee, S.; Jeoung, H.; Ahn, K. *J Appl Polym Sci* **2003**, *89*, 3672.
8. Nicholson, J. W., *The chemistry of polymers*, Royal Society of Chemistry, 2006.
9. Shi, D., *Introduction to biomaterials*, Tsinghua Press, 2006.
10. Sperling, L. H., *Introduction to physical polymer science*, John Wiley & Sons Inc. Publication, 2006.
11. Del Valle, Y.; Rivas, L.; Méndez, B.; Oliva, H. *Rev Téc Ing Univ Zulia* **2004**, *27*, 67.
12. Rovere, J.; Correa, C. A.; Grassi, V.; Dal Pizzol *J Mater Sci* **2008**, *43*, 952.
13. Coutinho, F.; Costa, M.; Guimaraes, M. J.; Solares, B. *Polímeros* **2007**, *17*, 318.
14. Rivera, M. R.; Herrera, R. N.; Ríos, L. *J Elastom Plast* **2006**, *38*; 133
15. Li, Y.; Han, Y.; Sheng, J. *Chinese J Polym Sci* **2006**, *24*, 125.
16. Acuña, P.; Morales, G.; Díaz de León, R. *J Appl Polym Sci* **2009**, *114*, 3198.
17. Jones, R. A. y Richards, R. W., *Polymers at Surfaces and Interfaces*, Cambridge

- University Press, 1999.
18. Gnanou, Y.; Fontanille, M. *Organic and Physical Chemistry of Polymers*. John Wiley & Sons Inc., 2008.
 19. Michler, G. H.; Baltá-Calleja, F. J., *Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphologie*, CRC Press, 2005.
 20. Fischer, M.; Hellmann, G. P. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2498.
 21. Casís, N.; Luciani, C. V.; Estenoz, D. A.; Martinelli, M.; Strumia, M.; Meira, G. R. *e-Polymers* **2007**, 085.
 22. Grassi, V. G.; Forte, M. M. C.; Dal Pizzol, M. F. *Polímeros* **2001**, *11*, 158.
 23. Moad, G.; Solomon D. H., *The Chemistry of Radical Polimerization*, Elsevier, 2006.
 24. Alfarraj, A. A.; Nauman, E. B. *Polymer* **2008**, *49*, 339.
 25. Díaz de León, R.; Morales, G.; Acuña, P.; Soriano, F. *Polym Eng Sci* **2010**, *50*, 373.
 26. Braun, D.; Cherdron, H.; Rehahn, M.; Ritter H.; Voit, B., *Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, Methods, Experiments*, Springer, 2005.
 27. Hui, A. W.; Hamielec, A. E. *J Appl Polym Sci* **1972**, *16*, 749.
 28. Mishira, M. K.; Yagci, Y., *Handbook of Radical vinyl Polymerization*, Marcel Dekker Inc., 1998.
 29. Estenoz, D. A.; Leal, G. P.; López, Y. R.; Oliva, H. M.; Meira C. R. *J Appl Polym Sci* **1996**, *62*, 917.
 30. Chen, C. C. *Polym Eng Sci* **2000**, *40*, 441.
 31. Arkema Inc. Difunctional Peroxides: Better Performance In Crystal Polystyrene [en línea] <<http://www.arkema-inc.com/literature/pdf/298.pdf>> [Consulta: 13

- septiembre 2010].
32. Chen, C. C.; Duh, Y. S.; Shu, C. M. *J Hazard Mater* **2009**, *163*, 1385.
 33. Odian, G. G., *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons Inc., 2004.
 34. Dick, J. S; Annicelli, R. A., *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*, Hanser Verlag, 2001.
 35. Karak, N., *Fundamentals of Polymers*, PHI Learning Private Limited, 2009.
 36. Rovere, J.; Correa, C. A.; Grassi, V.; Dal Pizzol, M. *Polímeros* **2008**, *18*, 12.
 37. Carretero-Gonzalez, J., Verdejo, R. Arroyo, M., Lopez-Manchado, M. A. *Rev LatinAm Metal Mater* 2009; *1*, 33
 38. Riegel, E. R., Kent, A. B., *Riegel's handbook of industrial chemistry*, Springer, 2003
 39. Nuyken, O.; Anwander, R, *Neodymium based Ziegler catalysts: fundamental chemistry*, Springer, 2006.
 40. Díaz de León, R.; Morales, G. *Polym Eng Sci* **2007**, *47*, 1827.
 41. Morales, G.; Díaz de León, R.; Acuña, P.; Flores, R.; Montalvo, A. *Polym Eng Sci* **2006**, *46*, 1333.
 42. Díaz de León, R.; Morales, G.; Acuña, P.; Olivo, J.; Ramos-De Valle, L. F. *Polym Eng Sci* **2005**, *45*, 1288.
 43. Matyjaszewski, K.; Davis T. P., *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons Inc., 2002.
 44. Díaz de León, R.; Morales, G.; Acuña, P.; Flores F. R.; Montalvo, R. A. *Rev Mex Fís* **2004**, *50*, 85.
 45. Bubeck, R. A.; Buckley, D. J.; Kramer, E. J.; Brown, H. *J Mater Sci* **1991**, *26*,

- 6249.
46. Cheng, C.; Hiltner, A.; Baer, E.; Soskey, P. R.; Mylonakis, S. G. *J Appl Polym Sci* **1995**, *55*, 1691.
 47. Cheng, C.; Hiltner, A.; Baer, E.; Soskey, P. R.; Mylonakis, S. G. *J Mater Sci* **1995**, *30*, 587.
 48. Hobbs, S.Y. *Polym Eng Sci* **1986**, *26*, 74.
 49. Okamoto, Y.; Miyagi, H. Kakugo, M.; Takahashi, K. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5639.
 50. Sepe, M. P., *Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering*, Plastics Design Library, 1998.
 51. Sardelis, K.; Michels H. J.; Allen, G. *J Appl Polym Sci* **1983**, *28*, 3255.
 52. Turley, S. G.; Keskkula, H. *Rubber Chem Technol* **1970**, *43*, 1129.
 53. Sacher, E. *J Appl Polym Sci* **1975**, *5*, 1421.
 54. Seymour, R. B.; Carraher, C. E., *Introducción a la química de los polímeros*, Ed. Reverté S. A., 2002.
 55. Shah, V., *Handbook of plastics testing and failure analysis*, Wiley-Interscience, 2007.
 56. Luciani, C.; Estenoz, D.; Díaz de León, R.; Morales, G.; Meira, G. *Congreso CONAMET/SAM*, 2004.
 57. American Society for Testing Materials. *Symposium on the Applications of Synthetic Rubbers*. Baltimore, U.S.A., 1944.
 58. Kuran, W., *Principles of Coordination Polymerisation*, John Wiley & Sons Inc., 2001.

-
59. Morton, A. A. *Ind Eng Chem Prod Res Dev* **1950**, *42*, 1488.
60. Morton, A. A.; Nelidow, I.; Schoenberg, E. *Rubber Chem Technol* **1957**, *30*, 426.
61. Holden, G., *Understanding Thermoplastic Elastomers*, Hanser Verlag, 2000.
62. Patterson, D. B.; Halasa, A. F. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4489.
63. Costa, G.; Locatelli, P.; Zambelli, A. *Macromolecules* **1973**, *6*, 654.
64. Natta, G.; Porri, L.; Corradini, P.; Zanini, G.; Ciampelli, F. *J Polym Sci* **1961**, *51*, 463.
65. Ricci, G.; Italia, S.; Porri, L. *Macromolecules* **1994**, *27*, 868.
66. Porri, L.; Gallazzi, M. C.; Vitulli, G. *J Polym Sci Pol Lett* **1967**, *5*, 629.
67. Heinz, M., *Polymers, patents, profits: a classic case study for patent infighting: Karl Ziegler, the Team 1953-1998*, Wiley-VCH, 2007.
68. Bruzzone, M.; Mazzei, A.; Giuliani, G. *Rubber Chem Technol* **1974**, *47*, 1175.
69. Yang, J. H.; Tsutsui, M.; Chen, Z.; Bergbreiter, D. E. *Macromolecules* **1982**, *15*, 230.
70. Evans, W. J.; Giarikos, D. G.; Ziller, J. W. *Organometallics* **2001**, *20*, 5751.
71. Aminova, G. A.; Manuiko, G. V.; Bronskaya, V. V.; Ignashina, T. V.; Ismagilova, A. I.; Litvinenko, G. I.; D'yakonov, G. S.; Bashkirov D. V. *J Eng Phy Thermophys* **2007**, *80*, 374.
72. Aminova, G. A.; Manuiko, G.; Bronskaya, V.; Ignashina, T. V.; Litvinenko, G. I.; D'yakonov, G. S.; Bashkirov, D. V.; Demidova E. V. *Theor Found Chem Eng*, **2008**, *42*, 60.
73. Aminova, G. A.; Manuiko, G.; Ignashina, T.; Bronskaya, V.; Kharitonova, N.; D'yakonov, G.; Arkhireev, V. *Theor Found Chem Eng* **2006**, *40*, 59.

-
74. Ricci, G.; Italia, S.; Cabassi, F.; Porri, L. *Polym Commun* **1987**, 28, 223.
 75. Cabassi, F.; Italia, S.; Ricci, G.; Porri, L. *Chem Abstr* **1989**, 111, 115796.
 76. Wilson, D. J. *J Polym Sci Pol Chem* **1995**, 33, 2505.
 77. Lee, D. H.; Hsu, C. C. *J Appl Polym Sci* **1980**, 25, 2373.
 78. Hsieh, H.; Yeh, H. *Rubber Chem Technol* **1985**, 58, 117.
 79. Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moragli, G. *J Am Chem Soc* **1955**, 77, 1708.
 80. Chiusoli, G. P.; Maitlis, P. M., *Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes*, Royal Society of Chemistry, 2008.
 81. Kouzai, H.; Masuda, T.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1992**, 25, 7096.
 82. Duvakina, N. V.; Monakov, Y. B. *Chem Abstr* **2002**, 137, 232959.
 83. Fraga, L. A.; Tavares, M. I. *Ann Magn Reson* **2004**, 3, 68.
 84. Stille, J. K.; Frey, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1697.
 85. Litvinov, V. M.; De, P. P., *Spectroscopy of rubbers and rubbers materials*, Rapra Technology Limited, 2002.
 86. Porri, L.; Giarrusso, A., *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press Oxford, 1989, vol 4.
 87. Armarego, W. L.; Perrin D. D., *Purification of Laboratorie Chemicals*; Elsevier, 2009.
 88. Kongkaewa, A.; Wootthikanokkhana *Science Asia* **1999**, 25, 35.
 89. Rozentsvet, V. A.; Khachaturov, A. S.; Ivanova V. P. *Polym Sci Ser A+* **2009**, 51, 870.

-
90. Mayo, D. W.; Miller, F. A.; Hannah, R. W., *Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra*. John Wiley & Sons Inc., 2004.
 91. Hampton, R. R. *Anal Chem* **1949**, *21*, 923.
 92. Shimba, A.; Morimoto, M.; Sato, E.; Kimura, F.; Onda, N. *Anal Sci* **2001**, *17*, i1503.
 93. Nakamura, Y.; Horiuchi, K., U. S. Patent N^o: 5, 225, 258 (**1993**).
 94. Yoshioka, A.; Komuro, K.; Ueda, A.; Watanabe, H.; Akita, S.; Masuda, T.; Nakajima, A., *Pure Appl Chem* **1986**, *58*, 1697.
 95. Tsurugi, J.; Fukumoto, T.; Yamagami, M.; Itatani, H. *J Polym Sci A1* **1966**, *4*, 563.
 96. Martínez, J. J.; Díaz de León Gómez, R., *Síntesis y manufactura de materiales compuestos resistentes al impacto: Estudio del fenómeno de inversión de fases y relación estructura-propiedades en función de diferentes variables de reacción*, Conferencia científica en el Congreso 10 Verano de la Ciencia de la Región Centro Aguascalientes, Ags. Agosto 24, 2008.
 97. Bolt, B., *Mathematical activities: a resource book for teachers*, Cambridge University Press, 1982.
 98. Ruston, A., *Farm Measurements - A Practical Treatment of Problems in Mensuration*, Ed. Read Books, 2010.
 99. Peacock, A. J.; Calhoun A. R., *Polymer chemistry: properties and applications*, Hanser Verlag, 2006.
 100. Billmeyer, F. W., *Ciencia de los polímeros*, Reverte, 2008.
 101. Cheung, M. E.; Boateng, V. B.; Fellers, J. F.; White, J. L. *J Appl Polym Sci* **1982**, *27*, 1395.
 102. Ludwico, W. A.; Rosen, S. L. *J Appl Polym Sci* **1975**, *19*, 757.

-
103. Butt, H.; Michael Kappl, M., *Surface and Interfacial Forces*, Wiley-VCH, 2010.
 104. Lekishvili, N. G.; Nadareishvili, L. I.; Samsonya S. A., *Polymers and polymeric materials for fiber and gradient optics*, Ed. VSP, 2002.
 105. Puskas, J. E.; Long, T. E.; Storey R. F., *In-situ spectroscopy of monomer and polymer synthesis*, Springer, 2003.
 106. Soto, G.; Nava, E.; Rosas, M.; Fuenmayor, M.; González, J. M.; Meira, G. R.; Oliva, H. M. *J Appl Polym Sci* **2004**, 92, 1397.
 107. Menard, K. P., *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*, CRP Press, 1999.
 108. Yu, Z.; Li, Y.; Wang, Y.; Yang, L.; Liu, Y.; Li, Y.; Li, Z; Zhao, Z. *Polym Eng Sci* **2010**, 50, 961.
 109. Miller, D. R.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **1976**, 9, 206.
 110. Maestrini, C.; Callaioli, A.; Castellani, L.; Ferrando, A. *J Mater Sci* **1999**, 34, 6045.
 111. Merz, E. H.; Claver, G. C.; Baer, M. *J Polym Sci* **1956**, 22, 325.
 112. Schmitt, J. A.; Keskkula, H. *J Appl Polym Sci* **1960**, 3, 2297.
 113. Rosen, S. *Polym Eng Sci* **1967**, 7, 115.
 114. Silberberg, J.; Han, C. D. *J Appl Polym Sci* **1978**, 22, 599.
 115. Wagner, E. R.; Robeson, L. M. *Rubber Chem Tech* **1970**, 43, 1129.
 116. Bucknall, C. B.; Soares, V. L. *J Polym Sci Pol Phys* **2004**, 42, 2168.
 117. Díaz de León, R.; Betancourt-Galindo, R.; Puente, B. A.; Acuña, P.; Falcón, L. *Mater Sci Forum* **2010**, 644, 135.
 118. Mark J. E., *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press Inc., 1999.

119. Resirene. Propiedades de Poliestireno de Impacto. <<http://www.plastcom.com.mx/Productos/Resirene/4220.pdf>> [Consulta: 20 octubre 2010].
120. Denka Transparent Polymer TP-801. Poly(Methyl Methacrylate Butadiene Styrene)<<http://www.ides.com/pweb/obds.aspx?E=100860>> [Consulta: 20 octubre 2010].
121. Martínez J. J. “Síntesis y caracterización de materiales compuestos resistentes al impacto: Influencia de los parámetros morfológicos sobre la resistencia al impacto” Tesis de Licenciatura, Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, Coahuila, México (2010).
122. Friebe, L.; Nuyken, O.; Windisch, H.; Obrecht, W. *Macromol Chem Phys* **2002**, *203*, 1055.
- 123 Evans, W. J.; Giarikos, D. G. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5130.
- 124 Kwag, G.; Kim, P.; Han, S.; Choi, H. *Polymer* **2005**, *46*, 3782.
- 125 Rao, G. S. S.; Upadhyay, V. K.; Jain, R. C. *J Appl Polym Sci* **1999**, *71*, 595.

X. Lista de tablas

5.1.	Formulaciones y velocidades de agitación empleadas para la obtención de HIPS y MBS.	40
5.2.	Reacciones llevadas a cabo en solución utilizando isopreno.	41
5.3.	Reacciones llevadas a cabo en masa utilizando isopreno.	42
5.4.	Reacciones llevadas a cabo en solución utilizando butadieno gaseoso.	42
5.5.	Temperaturas de reacción utilizadas dependiendo del iniciador empleado.	46
5.6.	Condiciones empleadas en el moldeo por inyección de HIPS y MBS.	48
5.7.	Asignación de señales correspondientes a las diferentes configuraciones del poliisopreno mediante RMN de ^1H .	50
6.1.	Efecto de la variación de la concentración de iniciador en la síntesis de HIPS y de MBS respecto a la conversión e inversión de fases.	67
6.2.	Efecto del tipo de iniciador o sistema de iniciación en la inversión de fases durante la síntesis de HIPS.	79
6.3.	Efecto del tipo de iniciador o sistema de iniciación en la inversión de fases durante la síntesis de MBS.	79
6.4.	Variación de la composición del medio de reacción respecto al contenido porcentual de hule empleado.	81
6.5.	Efecto de la variación de la concentración de hule en la síntesis de HIPS y de MBS respecto a la conversión e inversión de fases.	83
6.6.	Efecto de la adición de un ATC en la síntesis de HIPS y de MBS respecto a la conversión e inversión de fases.	89
6.7.	Efecto de la variación de la velocidad de agitación en la síntesis de HIPS y de	95

MBS respecto a la conversión e inversión de fases.	
6.8.	Valores de $A_{T_{gPB}}$, mE' , E' , D_p , ϕ , contenido de gel y peso molecular obtenidos con concentración de iniciador variable. 101
6.9.	Valores de $A_{T_{gPB}}$, mE' , E' , D_p , ϕ , contenido de gel y peso molecular obtenidos con diferentes tipos de iniciador o sistema de iniciación. 108
6.10.	Valores de $A_{T_{gPB}}$, mE' , E' , D_p , ϕ , contenido de gel y peso molecular obtenidos con concentración de hule variable. 110
6.11.	Valores de $A_{T_{gPB}}$, mE' , E' , D_p , ϕ , contenido de gel y peso molecular obtenidos sin y con ATC en la receta síntesis. 114
6.12.	Valores de $A_{T_{gPB}}$, mE' , E' , D_p , ϕ , contenido de gel y peso molecular obtenidos a 60 y 120 rpm. 118
6.13.	Valores de ϕ , D_p , GI y contenido de gel obtenidos mediante la modificación de diversos parámetros de síntesis. 136
6.14.	Comparación de los valores de resistencia al impacto Izod de PS, PMMA, HIPS y MBS, conforme a la norma ASTM D-256. 132
6.15.	Comparación de porcentajes de microestructura <i>cis</i> en los poliisoprenos, obtenidos del análisis de los espectros de RMN de 1H y de infrarrojo. 139
6.16.	Polimerización de isopreno llevada cabo en solución y empleando constante la cantidad de moles de $N_d = 2.4984 \times 10^{-4}$. 140
6.17.	Polimerización de isopreno llevada cabo en masa y manteniendo constante la cantidad de moles de $N_d = 4.9968 \times 10^{-5}$. 140
6.18.	Polimerización de isopreno llevada cabo en masa y manteniendo constante la cantidad de moles de $N_d = 1.49904 \times 10^{-4}$. 141
6.19.	Efecto de la incorporación de un donador de halógenos (t-BuCl) en el sistema 144

- catalítico, cuando la polimerización de isopreno es llevada cabo en solución.
- 6.20. Efecto de la incorporación de un donador de halógenos (t-BuCl) en el sistema catalítico, cuando la polimerización de isopreno es llevada cabo en masa. 144
- 6.21. Efecto de la variación de la relación molar [Al]/[Nd] para la polimerización de butadieno llevada cabo en solución. 147
- 6.22. Efecto de la variación de la cantidad de disolvente (hexano) en la polimerización de butadieno. 148
- 6.23. Polimerización de polibutadieno líquido llevada cabo en solución, empleando hexano como disolvente. 149

XI. Lista de figuras

- | | | |
|------|---|----|
| 2.1. | Efecto de diferentes parámetros de HIPS comercial producido en masa sobre propiedades finales. | 4 |
| 2.2. | Micrografías de HIPS vistas por TEM. En a) se puede apreciar la cohesión existente entre las partículas de hule y la matriz de PS. b) Mezcla mecánica de PS-PB sin compatibilizante. | 6 |
| 2.3. | Mecanismo de formación del copolímero de injerto para el HIPS y para el MBS, donde $R\bullet$ es cualquier radical peróxido. | 7 |
| 2.4. | Representación de la separación de fases. En (a) se representan el diagrama de fases de la mezcla de PS/PB/St. En la zona II las fases son co-continuas. Mientras que las zonas I_{PB} y I_{PS} , representan las fases predominantes de polibutadieno y PS. La polimerización del estireno se indica por la flecha $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. En (b), uno o ambos componentes del sistema polimeriza, lo que causa la separación de fases cuando se alcanza el grado crítico de polimerización. | 8 |
| 2.5. | Desarrollo de las fases en el HIPS con y sin agitación, tal y como se indica en la conocida patente de Amos. | 9 |
| 2.6. | Micrografías vistas por TEM de diferentes muestras tomadas durante la formación de HIPS (a-d), los porcentajes corresponden a la conversión. En el inciso e) se muestra el estado final; la region negra corresponde a la fase de PB. | 10 |
| 2.7. | Formación de radicales primarios a partir de la descomposición del AIBN. | 11 |
| 2.8. | Descomposición inicial del BPO en radicales benzoiloxi (50°C - 80°C) y posterior generación de radiales fenilo con la eliminación de CO_2 cuando el iniciador se somete a temperaturas mayores. | 12 |
| 2.9. | Generación de radicales metilo y benzoiloxi a partir de la descomposición del | 12 |

PBTB.		
2.10.	Estructura química del iniciador bifuncional Luperox 256.	13
2.11.	Mecanismo de iniciación térmica del St. En a) se observa la formación de un dímero tipo Diels-Alder. b) Transferencia de un hidrógeno del dímero a otra molécula de estireno.	13
2.12.	Auto iniciación térmica del MMA mediante la formación de un biradical seguida de una transferencia de hidrógeno de otra especie para formar el monoradical.	14
2.13.	Terminación del crecimiento de la cadena por transferencia de cadena a una molécula no radicalica y formación de un nuevo radical.	17
2.14.	Posibles morfologías de las partículas de hule en el HIPS.	19
2.15.	Ilustración esquemática del mecanismo de reforzamiento de las partículas de hule (σ_0 esfuerzo aplicado, σ_k concentración de esfuerzo en una sola partícula, σ_k' incremento de la concentración de esfuerzos debido a la superposición de campos de esfuerzos).	21
2.16.	Reacción de terminación por transferencia al alquilaluminio, la cual se ve favorecida o desplazada a los productos cuando la relación Al/Nd es incrementada.	28
2.17.	Microestructura de los elastómeros diénicos.	28
2.18.	Estructuras de las unidades base del polibutadieno.	37
2.19.	Mecanismo de formación de las unidades <i>cis</i> -1,4 y <i>trans</i> -1,4. La letra M representa una molécula de monómero, P _n representa la cadena de polímero ya formada y Mt representa al metal de transición.	29
2.20.	Mecanismo de polimerización con sistemas catalíticos de Nd. a) Alquilación del metal de transición seguido de b) paso de iniciación mediante la formación	30

- del complejo Nd-sistema π alilo. La letra D representa una molécula donadora de electrones y R es un radical del alquilaluminio, por ejemplo un radical alquilo.
- 2.21. Segundo paso, propagación de la cadena donde P es la cadena de polibutadieno. En las ecuaciones no se encuentran indicadas las tres moléculas donadoras de electrones (D), pero se debe tener en mente que siempre están coordinadas al átomo de Nd proporcionándole estabilidad, al aumentar su solubilidad en el medio. 31
- 2.22. En a) se muestra la formación del complejo NdCl_2H por la salida de un hidrógeno de la cadena polimérica, así como la regeneración de los dobles enlaces conjugados al final de la cadena, mientras que en b) se representa la regeneración del sitio activo en la especie NdCl_2H mediante la propagación de una nueva cadena. 31
- 2.23. Reacción de transferencia de cadena al monómero. 32
- 5.1. Metodología experimental para la obtención de los diversos hules. 35
- 5.2. Metodología empleada para la obtención y caracterización de HIPS y MBS reforzados con PB alto *cis*. 36
- 5.3. Espectro de RMN de ^1H del poliisopreno asignado por Kongkaewa y Wootthikanokkhana. 49
- 5.4. Posiciones de los picos utilizados para el método Morero. 51
- 5.5. Relación entre la medición de absorción por espectroscopía infrarroja y el porcentaje de componente *cis* en una mezcla que contiene cantidades conocidas de hule hevea (*cis*) y gutta percha (*trans*). 52
- 5.6. Método de línea base para determinar la absorción de infrarrojo. 53
- 6.1. Cambio en la tendencia de la viscosidad a causa de la variación de la 63

	composición del medio de reacción.	
6.2.	Efecto de la concentración del iniciador en la síntesis de HIPS (a y b) y de MBS (c y d).En a y c se muestra el efecto cuando se utiliza un 0.05% de iniciador y en b y d se observa el efecto al utilizar el 0.10% de iniciador.	66
6.3.	Efecto de la variación de la concentración de iniciador en la morfología de: a) HIPS con 0.05 %, b) HIPS con 0.10%, c) MBS con 0.05% y d) con 0.10% de iniciador.	68
6.4.	Efecto del tipo de iniciador o sistema de iniciador en la síntesis de HIPS.	70
6.5.	Efecto del tipo de iniciador o sistema de iniciador en la síntesis de MBS.	72
6.6.	Efecto de la morfología obtenida debido al del tipo de iniciador o sistema de iniciación en la síntesis de HIPS.	75
6.7.	Efecto de la morfología obtenida debido al del tipo de iniciador o sistema de iniciación en la síntesis de MBS.	76
6.8.	Efecto de la variación de la concentración de hule.	85
6.9.	Efecto de la variación de la concentración de hule en la morfología de: a) HIPS con 9.2 %, b) HIPS con 7.2 %, c) MBS con 9.2 % y d) con 7.2 % de hule.	86
6.10.	Efecto de la adición de agente de transferencia de cadena. En a y c no se adicionó ATC y en b y d se adicionó ATC en la misma concentración que el iniciador.	90
6.11.	Efecto de la adición de un ATC en la síntesis de HIPS (a y b) y de MBS (c y d). En a y c se muestran las morfologías obtenidas sin ATC. En b y d se presentan las morfologías obtenidas con ATC.	91
6.12.	Morfologías obtenidas para HIPS (a y b) y MBS (c y d) aplicando diferentes velocidades de agitación. En a y c las reacciones de llevada a cabo a 60 rpm y en b y d las reacciones se realizaron a 120 rpm.	93

6.13.	Efecto de la variación de la velocidad de agitación durante la etapa masa-1.	94
6.14.	Barrido idealizado de temperatura, representativo de un polímero.	97
6.15.	Comportamiento Dinámico-Mecánico en función de la temperatura para dos HIPS obtenidos con un copolímero 10/90:PS/PB.	97
6.16.	Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H1; clave de síntesis: H9.2B-0.05-0.0-60. HIPS sintetizado a menor concentración de iniciador.	99
6.17.	Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H2; clave de síntesis: H9.2B-0.10-0.0-60. HIPS sintetizado a mayor concentración de iniciador.	100
6.18.	Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M1; clave de síntesis: M9.2B-0.05-0.0-60. MBS sintetizado a menor concentración de iniciador.	100
6.19.	Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M2; clave de síntesis: M9.2B-0.10-0.0-60. MBS sintetizado a mayor concentración de iniciador.	101
6.20.	Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H3; clave de síntesis: H9.2P-0.05-0.0-60. Síntesis de HIPS con PBTB como iniciado.	103
6.21.	Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H4; clave de síntesis: H9.2A-0.05-0.0-60. Síntesis de HIPS con AIBN como iniciador.	104
6.22.	Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H5; clave de síntesis: H9.2T-0.00-0.0-60. Síntesis de HIPS, mediante autoiniciación térmica.	104
6.23.	Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H6; clave de síntesis: H9.2L-0.05-0.0-60. Síntesis de HIPS con Luperox 256 como	105

- iniciador.
- 6.24. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M3; clave de síntesis: M9.2P-0.05-0.0-60. Síntesis de MBS con PBTB como iniciador. 106
- 6.25. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M4; clave de síntesis: M9.2A-0.05-0.0-60. Síntesis de MBS con AIBN como iniciador. 106
- 6.26. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M5; clave de síntesis: M9.2T-0.00-0.0-60. Síntesis de MBS mediante autoiniciación térmica. 107
- 6.27. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M6; clave de síntesis: M9.2L-0.05-0.0-60. Síntesis de MBS con Luperox 256 como iniciador. 107
- 6.28. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H9; clave de síntesis: H7.2B-0.05-0.0-60. HIPS sintetizado a menor concentración de hule. 112
- 6.29. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M9; clave de síntesis: M7.2B-0.05-0.0-60. MBS sintetizado a menor concentración de hule. 113
- 6.30. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H7; clave de síntesis: H9.2B-0.10-0.1-60. HIPS sintetizado con ATC. 116
- 6.31. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M7; clave de síntesis: M9.2B-0.10-0.1-60. MBS sintetizado con ATC. 117
- 6.32. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción H8; clave de síntesis: H9.2B-0.05-0.0-120. HIPS sintetizado a mayor velocidad de agitación. 119
- 6.33. Comportamiento de E' y E'' en función de la temperatura. Reacción M8; clave de síntesis: M9.2B-0.05-0.0-120. MBS sintetizado a mayor velocidad de

- agitación.
- 6.34. Gráfico de Tenacidad vs el factor de disipación (área bajo la curva de $\tan \delta$ obtenido por DMA). Los puntos representan cada una de las muestras evaluadas tanto de HIPS como de MBS. 123
- 6.35. Grafico RI vs tenacidad, utilizando los valores obtenidos con la ecuación (2.1) y empleando el área bajo la curva de $\tan \delta$ de DMA. 123
- 6.36. Relación entre RI y D_p obtenida para los HIPS y los MBS sintetizados a diversas condiciones de reacción. 125
- 6.37. Efecto de la concentración de iniciador durante la síntesis de HIPS. En a) RI vs [I], b) morfología obtenida con 0.05% de iniciador, c) morfología obtenida con 0.10% de iniciador. 126
- 6.38. Efecto de la concentración de iniciador durante la síntesis de MBS. En a) RI vs [I], b) morfología obtenida con 0.05% de iniciador, c) morfología obtenida con 0.10% de iniciador. 127
- 6.39. Efecto del tipo de iniciador o sistema de iniciación respecto a la resistencia al impacto de los HIPS sintetizados. 128
- 6.40. Efecto del tipo de iniciador o sistema de iniciación respecto a la resistencia al impacto de los MBS sintetizados. 129
- 6.41. Morfologías obtenidas para MBS donde se muestra que existe una gran distancia entre partículas. Dichos materiales fueron sintetizados con a) AIBN y con b) Luperox 256. 130
- 6.42. Efecto de la concentración de hule durante la síntesis de: a) HIPS y b) MBS. 131
- 6.43. Efecto de la adición de un ATC durante la síntesis de: a) HIPS y b) MBS. 132
- 6.44. Morfologías obtenidas cuando se adiciona un ATC en la síntesis de: a) HIPS y de b) MBS. 133

6.45.	Efecto de la velocidad de agitación durante la síntesis. a) Reacciones de HIPS: H9.2B-0.05-0.0-60 y H9.2B-0.05-0.0-120. b) Reacciones de MBS: M9.2B-0.05-0.0-60 y M9.2B-0.05-0.0-120.	134
6.46.	Comparación de morfologías y valores de RI de dos HIPS sintetizados con diferente tipo de hule: a) PB- <i>cis</i> y en b) PB aniónico.	135
6.47.	Espectro de RMN de ¹ H de la muestra PI 2 de poliisopreno (<i>cis</i> -1,4 = 98.14%)	137
6.48.	Espectro de infrarrojo de la muestra PI 2 de poliisopreno.	138
6.49.	Influencia de los ligantes (L), en la microestructura de polibutadieno.	142
6.50.	Secuencia de reacciones para la formación de especies Nd-alílicas: a) reacción del hidruro con el butadieno, b) subsecuente cloración, c) interacción del Nd clorado alílico con el ácido de Lewis (el alquilaluminio) y finalmente d) coordinación de la especie activa con el monómero.	142
6.51.	Porcentaje de a) microestructura <i>cis</i> -1,4 y b) actividad catalítica en función de la relación molar [Al]/[Nd] para dos diferentes concentraciones de Nd. Los puntos negros ● representan las reacciones hechas con menos Nd (4.9968×10^{-5} moles) y los puntos blancos ○, representan las reacciones llevadas a cabo mas Nd (1.4990×10^{-4} moles).	143
6.52.	Espectro de infrarrojo de los polibutadienos obtenidos.	146

XII. Lista de ecuaciones

- 2.1 Tenacidad (lb-in/in³) = (1.606 * 10⁴ área de tan δ - 352) 22
- 5.1 % poliisopreno - 1,4 = $\left[\frac{2m}{2m + n} \right] * 100$ 49
- 5.2 % poliisopreno - 3,4 = $\left[\frac{n}{2m + n} \right] * 100$ 49
- 5.3 $C = (1.7455 A_{\lambda C} - 0.0151 A_{\lambda V})$ 51
- 5.4 $V = (0.3746 A_{\lambda V} - 0.0070 A_{\lambda C})$ 51
- 5.5 $T = (0.4292 A_{\lambda T} - 0.0129 A_{\lambda V} - 0.045 A_{\lambda C})$ 51
- 5.6 % cis - 1,4 = $\left(\frac{C}{C + V + T} \right) * 100$ 52
- 5.7 % vinil - 1,2 = $\left(\frac{V}{C + V + T} \right) * 100$ 52
- 5.8 % trans - 1,4 = $\left(\frac{T}{C + V + T} \right) * 100$ 52
- 5.9 $A_{843} = \log(I_0/I)$ 53
- 5.10 $A_{843} = \log(I_0/I)$ 53
- 5.11 % vinilo = $\frac{100 \times A}{A + B + C}$ 54

-
- 5.12 $\% 3,4 = \frac{100 \times B}{A + B + C}$ 54
- 5.13 $\% cis - 1,4 real = \frac{\%cis Tsurugi \times C}{A + B + C}$ 54
- 5.14 $\% trans - 1,4 = \frac{(100 - \%cis Tsurugi) \times C}{A + B + C}$ 54
- 5.15 $\% Conversion = \left(\frac{Peso\ del\ pol\imero\ precipitado - peso\ del\ PB_0}{Peso\ de\ muestra - peso\ del\ PB_0} \right) * 100$ 55
- 5.16 $P \approx \pi \left[3(a + b) - \sqrt{(3a + b)(a + 3b)} \right]$ 57
- 5.17 $D_i = 3(a + b) - \sqrt{(3a + b)(a + 3b)}$ 57
- 5.18 $D_p = \frac{\sum_{i=1}^n (n_i D_i)}{\sum_{i=1}^n (n_i)}$ 57
- 5.19 $A_i = (\pi)(a)(b)$ 57
- 5.20 $\phi = \frac{\sum_{i=1}^n (n_i A_i)}{A_{total}}$ 57
- 5.21 $PF_{injertado} = PF_{total} - PF_{libre}$ 59
- 5.22 $GI = \left(\frac{PF_{injertado}}{PB} \right) * 100$ 59

$$5.23 \quad EI = \left(\frac{PF_{injertado}}{PF_{total}} \right) * 100$$

60

XIII. Lista de abreviaciones

ϕ	Fracción volumen de la fase dispersa
ABS	Poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno)
AIBN	2,2'-azo(bisisobutironitrilo)
Al	Aluminio
Al(<i>i</i> -Bu) ₃	Triisobutil aluminio
AlEt ₂ Cl	Cloruro de dietil aluminio
AlR ₂ H	Hidruro de alquil aluminio
AlR ₃	Alquil aluminio
ATC	Agente de transferencia de cadena
A _{T_gPB}	Área bajo la curva correspondiente a la T _g del hule
BPO	Peróxido de benzoílo
CaH ₂	Hidruro de calcio
Ce	Cerio
Co	Cobalto
CS ₂	Disulfuro de carbono
D	Donador de electrones
DMA	Análisis dinámico mecánico
D _p	Diámetro promedio de partícula
E'	Módulo de almacenamiento obtenido a 25°C

EI	Eficiencia de injerto
GI	Grado de injerto
GPC	Cromatografía de permeación en gel
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorhídrico
HIPS	Poliestireno de alto impacto
IF	Inversión de fases
IR	Infrarrojo
KBr	Bromuro de potasio
LiH	Hidruro de litio
MBS	Poli(metil metacrilato-butadieno-estireno)
mE'	Pendiente de la disminución del módulo de almacenamiento correspondiente a la relajación de la fase hulosa
MEC	Metil etilcetona
MMA	Metil metacrilato
Mw	Peso molecular promedio en peso
Nd	Neodimio
Nd(OOCR) ₃	Carboxilato de neodimio
Nd(OR) ₃	Alcoholato de neodimio
NdCl ₃	Tricloruro de neodimio
NdX ₃	Halogenuro de neodimio

PB	Polibutadieno
PBTB	perbenzoato de tert-butilo
Ph	Fenilo
pH	Potencial de hidrógeno
PI	poliisopreno
PMMA	Polimetil metacrilato
PS	Poliestireno
R	Cadena hidrocarbonada
RI	Resistencia al impacto
RMN	Resonancia magnética nuclear
rpm	Revoluciones por minuto
St	Estireno
t-BuCl	Cloruro de terbutilo
TDM	Tert-dodecil mercaptano
TEM	Microscopía de transmisión de electrones
T _g	Temperatura de transición vítrea
THF	Tetrahidro furano
Ti	Titanio
Ti(OR) ₄	Alcoholato de titanio
TIBA	Triisobutil aluminio

TiCl ₃	Tricloruro de titanio
TiCl ₄	Tetracloruro de titanio
T _m	Temperatura de fundido
T _α	Transiciones alfa
T _β	Transiciones beta
T _γ	Transición gamma,
U	Uranio
TEA	Trietil aluminio