


## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ALBERTO ISAAC CANO SÁNCHEZ FIRMA 

TITULO: Síntesis por lotes y en continuo de poliestireno de alto impacto mediante diferentes estrategias experimentales: Caracterización y evaluación de propiedades finales.

ASESORES: Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez FIRMA 

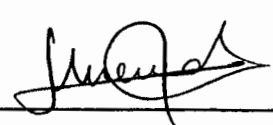
Dra. Graciela Morales Balado FIRMA 

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 21 de Agosto de 2009

Sello de la Institución

  
Dr. Juan Méndez Nonell  
Director General del CIQA

**CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA**



**TESIS**

**“Síntesis por lotes y en continuo de Poliestireno de alto impacto mediante diferentes estrategias experimentales: Caracterización y evaluación de propiedades finales”**

Presentada por:

**ALBERTO ISAAC CANO SÁNCHEZ**

Para obtener el grado de:

**MAESTRO EN TECNOLOGIA DE POLIMEROS**

Asesores:

**Dr. Ramón Díaz de León**

**Dra. Graciela Morales Balado**

Saltillo, Coahuila.

21 Agosto del 2009

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

**TESIS**

**Síntesis por lotes y en continuo de poliestireno de alto impacto mediante diferentes estrategias experimentales: Caracterización y evaluación de propiedades finales**

*Presentada por:*

**ALBERTO ISAAC CANO SÁNCHEZ**

*Para obtener el grado de:*

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

*Asesorado por:*

**Dr. Ramón Enrique Díaz de Leon Gómez**

**Dra. Graciela Morales Balado**

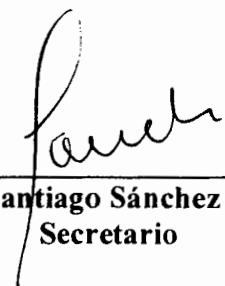


13 OCT 2009

**RECIBIDO**

**SINODALES**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Raúl Guillermo López Campos**  
Presidente

  
\_\_\_\_\_  
**M.C. Santiago Sánchez López**  
Secretario

  
\_\_\_\_\_  
**M.C. Adrian Méndez Prieto**  
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 21 de agosto de 2009



ALBERTO ISAAC CANO SÁNCHEZ

Nombre y Firma

  
CENTRO DE INFORMACIÓN

13 OCT 2009

**RECIBIDO**

## DEDICATORIA

Dedico esta tesis:

A mis padres, por todo el amor y apoyo brindado incondicionalmente...

A mis hermanos, por creer en mí...

A mi familia, por demostrarme que siempre hay un lado positivo en las cosas...

En especial, a mi hermana Gaby. Por enseñarme que la vida es tan corta, que no se debe desperdiciar ningún instante en sufrir... Te quiero.

*“La verdadera sabiduría esta en  
reconocer la propia ignorancia”.*

## AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en Química Aplicada y a su director, Juan Manuel Méndez Nonell, por el apoyo académico y económico brindado para la realización de este proyecto de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico brindado para la realización de este proyecto de investigación.

A mis asesores, el Dr. Ramón Díaz de León y la Dra. Graciela Morales Balado por su apoyo y cooperación para la realización de este proyecto de investigación.

A RESIRENE S.A. de C.V. y en especial al Ing. Martín Hernández Valdez, por el apoyo brindado para la realización del proyecto.

A mis sinodales, Dr. Guillermo López, M.C. Santiago Sánchez y M.C. Adrian Méndez, por sus comentarios y contribuciones, los cuales enriquecieron el contenido de este trabajo de investigación.

En especial, al Dr. Juan José Origel Latapir, por ser más que un compañero, un amigo. Gracias.

A la M.C. María Luisa López, M.C. Pablo Acuña, Tec. Ma. Guadalupe Méndez y Tec. Mario Humberto Palacios por su apoyo técnico durante la realización de este trabajo.

A mis compañeros: Carlos de Anda, Florentino Soriano, Elías González, Nayeli Chavero, Roberto Blanco, Rodrigo Ojeda, Marisol González, Karla Gutiérrez, Libertad Muñoz, Dan Zaragoza, Alberto Rodríguez, Almendra Ordaz, Adriana López, Amy Savage, Edmud Pérez, Diana Meza, Jose Castillo, Nidia Fuentes, Josué Mota y Diana Wong por la amistad brindada. En especial a Yeraldin Olivares, por el cariño, amistad y apoyo en este tiempo.

A mis amigos: Ismael, Javier, Osami, Ricardo, Beto, Jorge, Emanuel, Ale, Esme, Leti, Denis, Gaby, Lucy, Elizabeth, Aris, Eren, Yam, Natalia, Talmaid, y Brenda por el apoyo a larga distancia.

A mi familia, por el apoyo incondicional y por ser mi fuente de inspiración.

## RESUMEN

En el presente trabajo se llevo a cabo la síntesis de poliestireno de alto impacto (HIPS) variando la concentración de polibutadieno (PB) y copolímero estireno-butadieno (SB) en presencia de pequeñas cantidades de acrilonitrilo (AN), para ser evaluado posteriormente el desempeño mecánico de los materiales obtenidos. Las síntesis se llevaron a cabo en una primera etapa por proceso batch, empleando la técnica de polimerización masa-suspensión y posteriormente adecuadas a un proceso continuo, empleando la técnica de polimerización en masa.

Aun cuando la morfología obtenida para los diferentes procesos y en todas las formulaciones realizadas fue de tipo salame, los materiales obtenidos por proceso batch exhiben diversas modificaciones en su estructura, resultantes a las variaciones en la receta de síntesis. Mostrando un incremento en el diámetro de partícula y fracción volumen al agregar el AN y copolímero SB. Modificando así, el desempeño mecánico de los materiales obtenidos.

Por su parte, los materiales resultantes del proceso continuo, contrariamente a los observado por los materiales sintetizados por proceso batch, presentan una disminución en el tamaño de partícula al tener la mezcla de monómeros AN-SB en su formulación. Mostrando aun con la presencia de este fenómeno, una mejora en el desempeño mecánico de dichos materiales.

De igual forma se obtuvieron y caracterizaron materiales con la misma formulación por los dos diferentes procesos, mostrándose que, aunque el tipo de morfología obtenido por ambos procesos para una misma receta de síntesis es muy diferente, el comportamiento en el desempeño mecánico es similar.

## INDICE

	<b>PAGINA</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>II. ANTECEDENTES</b>	2
2.1 Historia del HIPS	2
2.2 Proceso de polimerización “in situ” de HIPS	4
2.2.1 Formación de la estructura morfológica del HIPS	11
2.2.2 Influencia del peso molecular de la matriz	14
2.2.3 Influencia del tipo de Hule	14
2.2.4 Influencia de la relación de volúmenes en las fases	15
2.2.5 Influencia del uso de copolímeros	16
2.3 Mecanismo de Reforzamiento y deformación en el HIPS	20
2.4 Procesos de obtención del HIPS	22
2.5 Fundamentos del desarrollo morfológico de la fase elastomérica en un proceso continuo	27
2.5.1 Relación de fases	27
2.5.2 Formación de partícula	28
<b>III. JUSTIFICACION</b>	30
<b>IV. HIPOTESIS</b>	31
4.1 Hipótesis general	31
4.2 Hipótesis específicas	31
<b>V. OBJETIVOS</b>	32
5.1 Objetivo general	32
5.2 Objetivos específicos	32
<b>VI. PARTE EXPERIMENTAL</b>	33
6.1 Metodología	33
6.2 Materias primas	34



6.2.1 Monómeros	35
6.2.2 Hules	35
6.2.3 Iniciadores radicálicos	35
6.2.4 Materias primas utilizadas en el medio de suspensión	36
6.3 Estrategia Experimental	36
6.4 Síntesis de HIPS en el proceso batch	38
6.4.1 Preparación del medio de suspensión	39
6.5 Síntesis de HIPS en el proceso continuo de RESIRENE S.A. de C.V.	39
6.6 Procesamiento del HIPS	41
6.6.1 Moldeo por inyección	41
6.7 Caracterización del HIPS	42
6.7.1 Porcentaje de conversión	42
6.7.2 Contenido de Gel	43
6.7.3 Peso molecular del poliestireno libre	43
6.7.4 Determinaciones relacionadas con el injerto en la fase dispersa	44
6.7.5 Viscosidad	45
6.7.6 Morfología	45
6.8 Pruebas de desempeño del HIPS	46
6.8.1 Resistencia al impacto	46
6.8.2 Resistencia a la tensión	46
<b>VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	47
7.1 Determinación de la inversión de fases en la etapa masa durante la síntesis de HIPS en un proceso batch	47
7.1.1 Efecto de la concentración de polibutadieno sobre la inversión de fases	49
7.1.2 Efecto de la concentración de acrilonitrilo sobre la inversión de fases	54
7.1.3 Efecto de la incorporación de SB sobre la inversión de fases	58
7.1.4 Morfología final en proceso batch	61
7.2 Síntesis de HIPS en proceso continuo	66
7.2.1 Efecto de la concentración de polibutadieno en la síntesis de HIPS en un proceso continuo	68
7.2.2 Efecto de la concentración de acrilonitrilo en la síntesis de HIPS en un proceso continuo	69

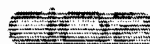
7.2.3 Efecto de la incorporación de SB en la síntesis de HIPS en un proceso continuo	71
7.2.4 Morfología final en proceso continuo	72
7.3 Desempeño mecánico de los HIPS	77
7.3.1 Desempeño mecánico de los materiales obtenidos en proceso batch	77
7.3.1.1 Relación: [PB]-parámetros morfológicos-propiedades mecánicas.	78
7.3.1.2 Relación: [AN]-parámetros morfológicos-propiedades mecánicas.	84
7.3.1.3 Relación: Incorporación de SB-parámetros morfológicos-propiedades mecánicas	88
7.3.2 Desempeño mecánico de los materiales obtenidos en proceso continuo	92
7.3.2.1 Relación: [PB]-parámetros morfológicos-propiedades mecánicas	93
7.3.2.2 Relación: [AN]-parámetros morfológicos-propiedades mecánicas	97
7.3.2.3 Relación: Incorporación de SB-parámetros morfológicos-propiedades mecánicas	101
7.4 Comparación de propiedades mecánicas entre los procesos batch y continuo	104
<b>VIII. CONCLUSIONES</b>	109
<b>IX. BIBLIOGRAFÍA</b>	110
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	112
<b>LISTA DE TABLAS</b>	118
<b>LISTA DE ECUACIONES</b>	119

## I. INTRODUCCION

De manera general, el reforzamiento de polímeros termoplásticos frágiles por medio de la incorporación de un hule, trae como resultado una mejora en su tenacidad, obteniendo materiales resistentes al impacto, de esta manera, se puede referenciar al Poliestireno de alto impacto ó HIPS por sus siglas en inglés (High Impact Polystyrene).

El HIPS es un material heterogéneo constituido por una matriz rígida de poliestireno (PS) en la cual se encuentran dispersas partículas de hule (generalmente polibutadieno, PB). Las propiedades de dicho material están determinadas por las características morfológicas y moleculares de ambas fases y de los fenómenos de interacción que tienen lugar en este tipo de sistemas heterogéneos. Existen diversos factores o parámetros que pueden variarse durante el proceso de síntesis del HIPS, a fin de provocar cambios en alguna de sus fases y por ende en las propiedades finales del material, como son; el tipo y concentración de hule e iniciador, el empleo de agentes de transferencia, la incorporación de un copolímero tipo SB o SBR y/o un monómero diferente, como es el caso del Acrilonitrilo (AN). Aunado a lo anterior, la forma de operación del proceso de obtención, ya sea por lotes (batch) o continua, también puede inducir modificaciones sobre la morfología de la fase dispersa, repercutiendo así en las propiedades finales del HIPS.

Ante esta situación, en el presente proyecto de investigación se pretendió encontrar sistemas de polimerización para producir HIPS como primera etapa en un proceso batch, estudiando el efecto de la incorporación de Acrilonitrilo (en cantidades del 2-6% en peso) sobre la morfología desarrollada a partir de recetas de síntesis convencionales, de tal manera de obtener materiales que presentaran un buen balance entre las propiedades finales tanto mecánicas como de flujo sin encarecer el producto comercial. Con el mismo fin se variaron las concentraciones de hule PB y/o copolímero SB con composición PS/PB=30/70% en peso, tomando como base diversos trabajos anteriores realizados en el grupo de investigación (*Díaz de León*, 2003). Como segunda etapa del proyecto, se adecúa el proceso batch a un proceso continuo, llevando esto a cabo en la planta piloto de Resirene S.A. de C.V. para obtener materiales que serán evaluados y comparados en su desempeño con los materiales obtenidos en el proceso anterior.



## II. ANTECEDENTES

### 2.1. Historia del HIPS.

A principios de los años 40' la producción comercial de estireno (St) y poliestireno (PS) fue baja, hasta que años más tarde, la rápida adecuación de este material en diversas aplicaciones propició un incremento significativo en su demanda. Dicho aumento en la producción se debió principalmente, a su bajo costo y buena procesabilidad conjuntamente asociado con excelentes propiedades ópticas de las piezas terminadas. Asimismo, su rigidez, propiedades eléctricas y buena resistencia al agua ayudaron a expandir la gama de aplicaciones de este material, sin embargo, el principal defecto o desventaja que presenta el PS es su alta fragilidad, la cual se manifiesta en una baja resistencia al impacto. Las estrategias experimentales implementadas para superar esta deficiencia han culminado en el desarrollo del "poliestireno de alto impacto" cuyas siglas en inglés son HIPS (High Impact Polystyrene), donde básicamente, se incorpora un elastómero a una matriz de PS, obteniendo con ello una mejora en la tenacidad de dicho material (*Angier*, 1965).

En lo que respecta a los procesos de obtención de HIPS, originalmente éste se producía mediante un mezclado mecánico en estado fundido de PS con un elastómero, principalmente polibutadieno (PB), utilizando extrusores o mezcladores tipo Banbury. En estos procesos se dispersaban concentraciones de PB en el intervalo del 5-20 % en peso y aunque el producto final tuviera una resistencia al impacto superior a la presentada por el PS original, el material reforzado final presentaba grandes deficiencias. Una de ellas relacionada con la alta viscosidad generada por la mezcla en fundido, lo cual provocaba un ineficiente mezclado de los materiales y una mala dispersión del elastómero en la matriz de PS. Otra de las deficiencias estaba asociada con las pobres interacciones interfaciales entre ambas fases termodinámicamente incompatibles, reflejándose finalmente en una pobre adhesión interfacial (*Manson*, 1976). Obteniendo mejoras de esta última deficiencia mediante la incorporación de copolímeros en bloques o injertados, ya que éstos promueven una mejora interfacial en el HIPS al actuar como un surfactante polimérico y proveer una adecuada estabilidad o adhesión entre las fases, generando un anclaje de la fase

---

elastomérica con la matriz de PS y con ello, mejorando considerablemente las propiedades finales del HIPS (*Aggarwal*, 1977).

Sin embargo, se puede lograr una mayor actividad interfacial si se lleva a cabo la polimerización de estireno en presencia de un elastómero. En este tipo de síntesis, la homopolimerización del estireno y la copolimerización de injerto entre el elastómero y el PS ocurren generalmente de manera simultánea, de tal forma que el polímero injertado elastómero-g-PS formado en esta, tiende a acumularse principalmente en la interfase entre el PS y el elastómero y provee la adhesión interfacial necesaria para un buen reforzamiento en las propiedades finales del material (*Sardelis*, 1987).

Cabe mencionar que, si bien en los dos procesos de obtención de HIPS mencionados anteriormente (mezcla en estado fundido y polimerización “in situ”) el producto final es un material heterogéneo formado por una fase continua de PS y una dispersa de elastómero, el producto obtenido mediante la reacción de injerto muestra características muy diferentes en el sentido de que las partículas de elastómero presentes en este tipo de sistemas contienen, en su gran mayoría, cantidades sustanciales de poliestireno tanto injertado (unido químicamente) como ocluido (unido físicamente). De esta forma, la fase elastomérica forma por sí misma un sistema micro-heterogéneo a nivel supramolecular ya que las especies mixtas elastómero-g-PS presentan separación de fases en sus microdominios conduciendo esto a la formación de muy diversas morfologías capaces de modificar considerablemente las propiedades finales del HIPS (*Fisher*, 1996).

En cuanto a la obtención de HIPS mediante la polimerización de estireno en presencia de un elastómero, *Ostromislenski* fue el primero en producir poliestireno modificado con hule natural mediante una polimerización en masa sin agitación, obteniendo así, un producto insoluble (*Ostromislenski*, 1927). Posteriormente, Dow Chemical patentó un proceso para la obtención de un producto soluble, en donde se detalla el empleo de PB para sintetizar HIPS. Por su parte, Monsanto llevó a cabo una investigación exhaustiva para producir un material semejante al desarrollado por Dow, descubriendo así un aspecto fundamental en la formación de la estructura morfológica del HIPS (*Amos*, 1974). Así, encontraron que mediante el empleo de una adecuada agitación en las etapas iniciales de pre-polimerización se eliminaba el gel observado con anterioridad.

Ante esta situación y conscientes de la importancia de su descubrimiento, planearon patentar su inventiva sin embargo, los planes fueron abortados cuando la patente de Amos *et al.* (Amos, 1954) fue otorgada a Dow Chemical.

De esta manera, la propuesta patentada por Dow Chemical para la producción de HIPS marcó las bases en el desarrollo de este material. considerando fundamentalmente la adecuada variación en los parámetros de síntesis y del proceso de polimerización (continuo y por lotes). Al respecto, lo reportado hasta la fecha tanto en patentes como en artículos sobre el desarrollo del HIPS, encuentra una convergencia en el sentido de que una mejora en las propiedades finales puede obtenerse a través de una mejora sustancial en la adhesión entre las fases a partir del tamaño y forma de las partículas obtenidas. Por ello, la diferencia o lo novedoso de cada trabajo reportado representa una extensión de las ya conocidas formas de mejorar la adhesión entre las fases en este tipo de sistemas poliméricos o bien la variación de diferentes parámetros, a fin de obtener tamaños óptimos de partícula que interaccionen de manera eficiente con la matriz de PS.

## **2.2. Proceso de polimerización “in situ” de HIPS.**

Este proceso se divide, de manera general, en dos etapas principales. La primera es conocida como etapa de pre-polimerización (Park, 1996, Sardelis, 1987), la cual puede llevarse a cabo mediante polimerización puramente térmica (autoiniciación del St) a temperaturas del orden de 120°C sin embargo, está ampliamente reportado que el empleo de iniciadores radicálicos promueve la reacción de injerto, utilizando entonces temperaturas en el orden de 70-110 °C, dependiendo esto del iniciador empleado (Hall, 1979, Acuña, 2003). En esta primera etapa es donde se establece y controla la estructura morfológica de las partículas, mediante la manipulación de los diferentes parámetros de síntesis que tienen efecto sobre la homopolimerización del estireno, la copolimerización de injerto y consecuentemente, sobre la separación e inversión de fases del sistema, inducida esta última por la aplicación de agitación mecánica al sistema de reacción una vez que los volúmenes de ambas fases tienden a ser iguales (Fisher, 1996). La importancia de lo mencionado con anterioridad, es el hecho de que durante, e instantes después de la

inversión de fases, tiene lugar la formación de la que prácticamente será la estructura final de las partículas en un HIPS (*Molau*, 1965).

Establecida la morfología en la primera etapa y una vez que la estructura queda estabilizada por la elevada viscosidad de la matriz, la reacción de polimerización continúa en una segunda etapa, la cual se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de 140-160 °C. Bajo estas nuevas condiciones de reacción, se induce el adecuado entrecruzamiento en los dominios de la fase elastomérica, generalmente a conversiones de estireno mayores al 95 % (*Stein*, 1975), obteniéndose partículas que cuentan con una adecuada integridad y lo suficientemente fijadas a la matriz para soportar futuros procesamientos (*Fisher*, 1996). En la Figura 2.1, se presenta un diagrama de fases en el cual se indican, de manera generalizada, los diversos eventos que tienen lugar en la producción de HIPS.

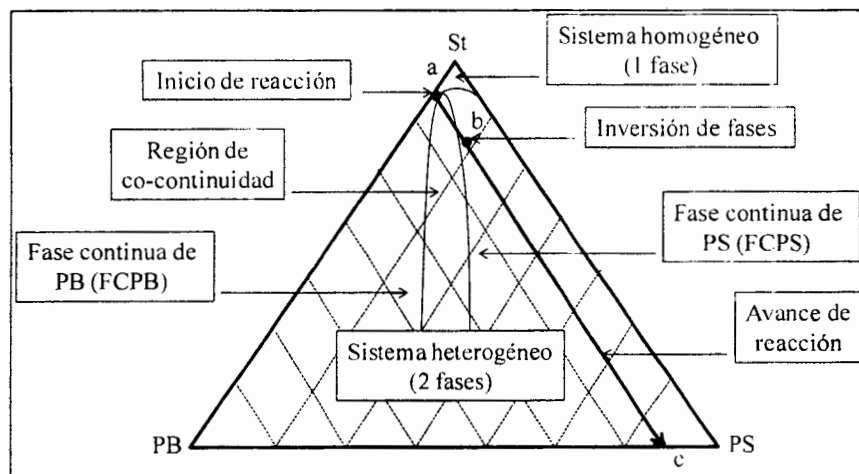


Figura 2.1 Diagrama de fases ternario para el sistema Estireno-PS-PB (*Fisher*, 1996).

En el diagrama de la Figura 2.1, en el sentido de los *pasos a-b* se representa la etapa 1 de pre-polimerización, donde el injerto y la inversión de fases controlan el balance de la morfología final. Por su parte, los *pasos b-c*, corresponden a la segunda etapa, donde la estructura morfológica ya no cambia y el St se polimeriza hasta su consumo total, predominantemente por homopolimerización.

En dicho diagrama se observa también que al llevar a cabo la polimerización de un sistema homogéneo comprendido por una solución de estireno/elastómero (caso específico, PB), la polimerización del St se indica por la flecha que *inicia en el paso a*, donde se produce simultáneamente la formación de copolímero injertado PB-g-PS y la formación de PS homopolímero. En este sentido, está reportado que a bajas conversiones de estireno (aproximadamente 2% de conversión), una vez formado PS homopolímero, existe una separación de fases *después del paso a*, dada la inestabilidad termodinámica provocada por las pequeñas entropías de solución entre los polímeros de PS y PB (*Ludwico*, 1975), conduciendo esto a un sistema heterogéneo formado por dos fases, el cual representa una emulsión polimérica aceite-en-aceite. La función principal de la reacción de injerto es estabilizar dicha emulsión durante la reacción de polimerización, pues el copolímero PB-g-PS formado en ésta, actúa como un emulsificante de las dos fases (*Riess*, 1983).

Si bien existe una separación de fases a muy bajas conversiones de estireno (1-2%) cuando se utiliza PB, ésta se puede correr hacia mayores conversiones al usar copolímeros SB, ya que éstos amplían la región homogénea al inicio de la reacción, requiriéndose una mayor cantidad de PS para lograr la separación de fases (*White*, 1975). Al producirse la separación de fases, una de ellas queda formada por la solución de estireno/PS y la otra, por estireno/PB de tal forma que ambas fases coexisten dispersas una en la otra y, dependiendo de la cantidad de PS formado en la reacción tanto de homopolimerización como de injerto, el PB dejará de ser la fase continua (*FCPB*) para ser eventualmente, la fase dispersa en una fase continua de PS (*FCPS*) como se indica en el diagrama *después del paso b*.

En lo que respecta a la formación de PS homopolímero, así como de copolímero injertado PB-g-PS, se ha reportado que ambas reacciones proceden de manera simultánea (*Schmit*, 1979). Sin embargo, esto solo se cumple bajo la condición de emplear un iniciador no selectivo como el peróxido de benzoílo (BPO), el cual ataca indistintamente al monómero de estireno y al PB. Esta reportado en la literatura que el iniciador ataca al monómero de estireno y a los enlaces de las unidades 1,4- y 1,2- del PB abstrayendo un átomo de hidrógeno alílico o bien adicionándose al doble enlace, para producir por un lado, un macroradical polibutadienilo en donde se llevará a cabo el injerto de PS y por otro, PS homopolímero (*Fisher*, 1996). Asimismo, se indica que en esta etapa de polimerización, la



competencia entre la homopolimerización y la copolimerización de injerto depende de la selectividad del iniciador la cual está dada por la siguiente expresión (EC. 2.1).

$$C = \frac{k_{PB} M_{St}}{k_{PS} M_{PB}} \quad \text{EC. 2.1}$$

Donde:

C=Selectividad del iniciador

$k_i$ =Constantes cinéticas de velocidad

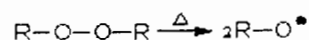
$M_i$ = Peso molecular de los componentes

Encontrándose experimentalmente que para valores de  $C \approx 2$ , el iniciador no se considera selectivo, pues las constantes de velocidad de injerto y de formación de PS son del mismo orden. Una vez que se llevan a cabo los injertos, éstos convierten las cadenas de PB en cadenas de copolímero PB-g-PS y a conversiones elevadas de estireno la mayoría de las cadenas contienen al menos un injerto (*Fisher*, 1996).

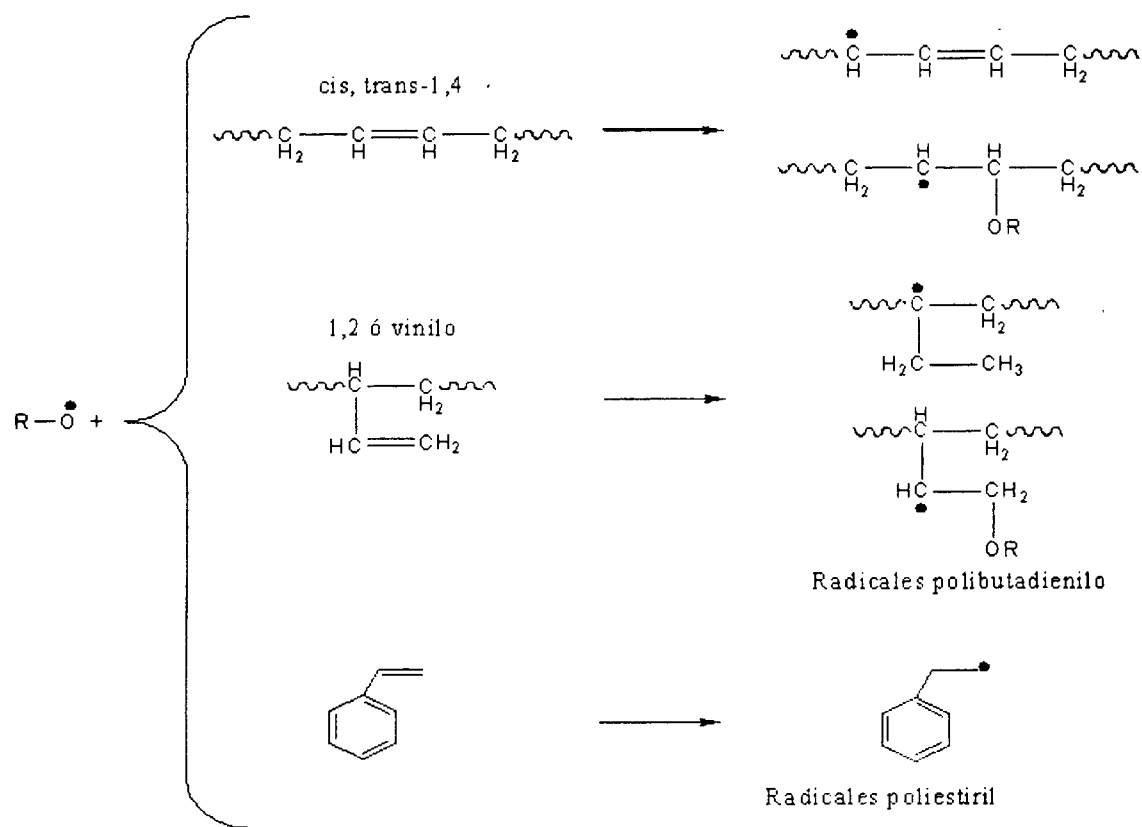
Las reacciones de homopolimerización de St y copolimerización de PB-g-PS mencionadas anteriormente que intervienen en los pasos a-b, son esquematizadas mediante reacciones químicas en la Figura 2.2.

#### ❖ Iniciación

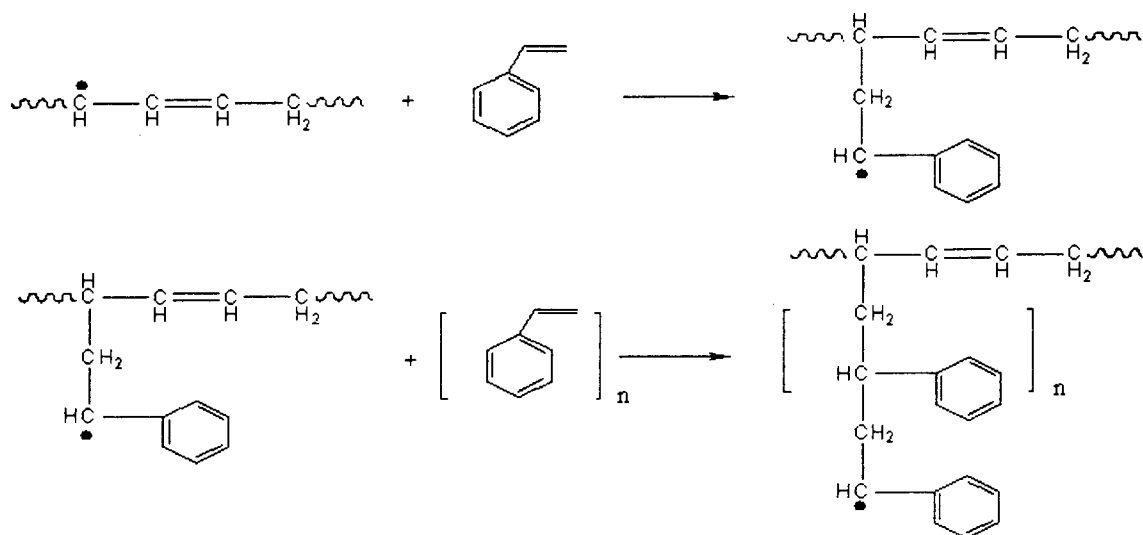
##### Descomposición del iniciador



## Ataque del iniciador

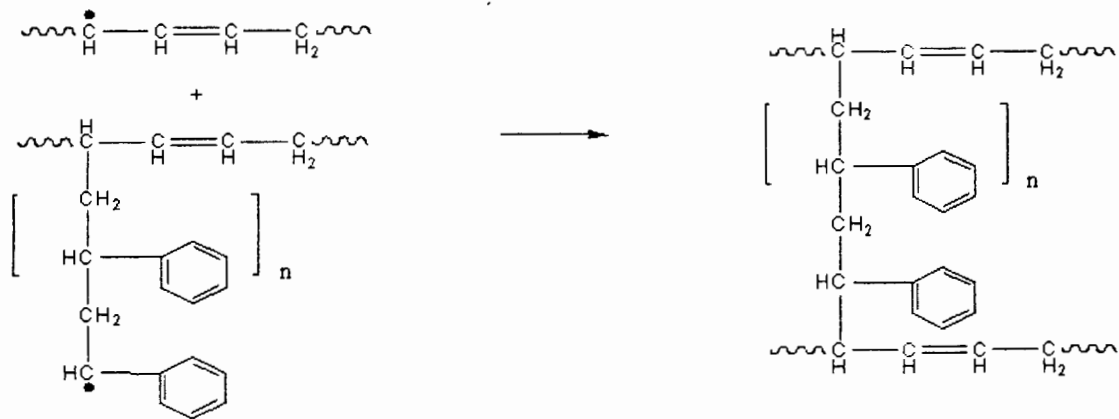


## ❖ Propagación



❖ Terminación

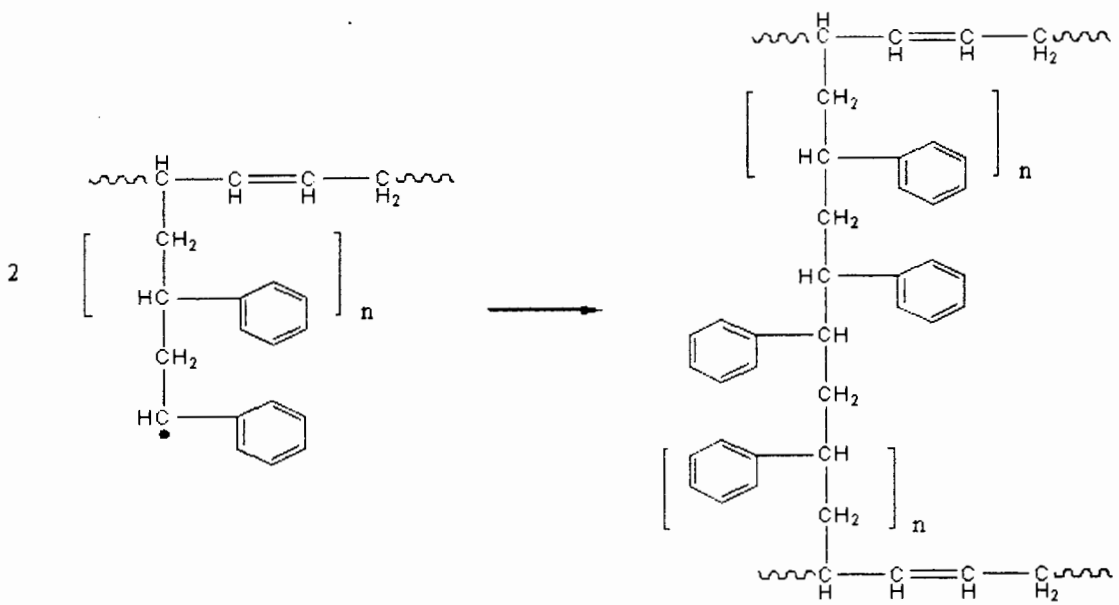
Terminación por combinación



Copolimero injertado PB-g-PS

Copolimero injertado y entrecruzado

ó



Copolimero injertado PB-g-PS

Copolimero injertado y entrecruzado



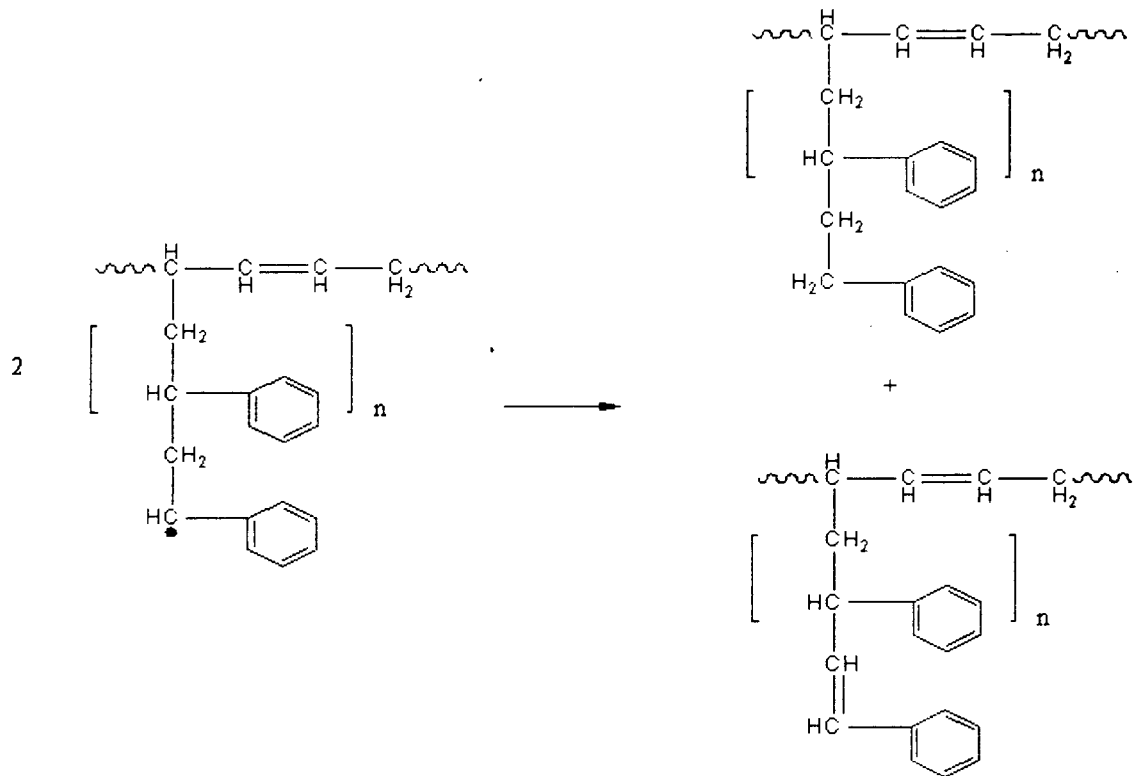
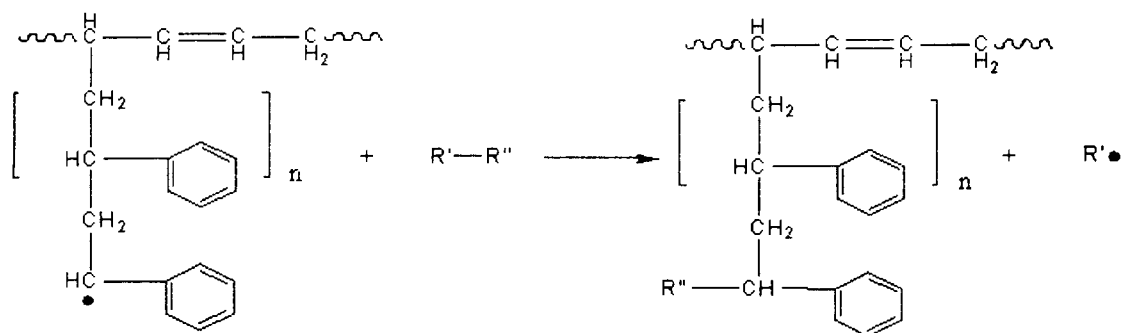
Terminación por desproporcionaciónTerminación por transferencia de cadena

Figura 2.2 Mecanismo de reacción para la producción de HIPS utilizando PB.

### 2.2.1. Formación de la estructura morfológica del HIPS.

De acuerdo a lo reportado en la sección anterior, la estructura morfológica en el HIPS se establece durante e instantes después de la inversión de fases (IF). En este punto (IF), la fase elastomérica se dispersa en forma de gotas en la fase PS bajo condiciones apropiadas de agitación y mezclado, pudiendo llevarse a cabo la formación de múltiples subdominios de PS dentro de fase elastomérica, originado que las gotas de la ahora fase dispersa contengan gotas ocluidas de la solución de PS (Molau, 1966). Inmediatamente después del punto de inversión, las gotas de la fase elastomérica sufren un encogimiento y posteriormente, cuando la relación de volúmenes de las fases es prácticamente constante, el tamaño de las partículas se mantiene sin cambios y representa el tamaño final de las mismas. Conforme la polimerización procede, el monómero tanto de la fase dispersa (fase elastomérica) como de la continua (fase PS) se convierte en PS, de forma que las fases gradualmente se tornan más rígidas, de tal manera que al alcanzar una conversión del monómero del 100%, el sistema final queda formado por una dispersión sólida de partículas de hule en una matriz de PS. Las partículas formadas por este mecanismo presentan generalmente una morfología tipo salame, típica morfología cuando se usa PB como hule precursor.

Aún cuando la explicación propuesta con anterioridad por parte de Molau en relación a la formación de la estructura salame, es correcta, ésta no es suficiente si se toma en cuenta la importancia de los injertos en la formación de la partícula. Al respecto, se propuso un mecanismo para la formación de la estructura salame considerando la capacidad de las cadenas de hule para estabilizar dicha estructura en función de los injertos producidos antes de la inversión de fases, basando dicho mecanismo en el empleo de PB como hule. En este sentido, se ha mencionado que el copolímero injertado PB-g-PS, producto de la reacción de injerto entre el PS y el PB, actúa como emulsificante y se sitúa o se concentra entre las dos fases. Considerando lo anterior, se puede mencionar que las cadenas injertadas de PS (g-PS), correspondientes al PB-g-PS, se pueden solubilizar o interdifundir con el PS homopolímero mientras que por su parte, el PB injertado (PB-g) del

copolímero PB-g-PS puede solubilizarse con el PB homopolímero que no ha sufrido ningún injerto. Sin embargo, se menciona que solamente las cadenas de PB-g-PS que presenten una cantidad de injertos mayor a 2 ( $G \geq 2$ ), son las que pueden actuar como emulsificantes (compatibilizantes), por su parte, las cadenas de PB-g-PS con un solo injerto no se solubilizan con las cadenas del PS homopolímero por lo que al no actuar como compatibilizante, forman exclusivamente, subdominios dentro de la fase del hule o fase de PB homopolímero (*Fisher*, 1996).

El mecanismo de formación de partícula propuesto por Fisher et al., pone de manifiesto que las oclusiones encontradas en la estructura salame, no corresponden a la oclusión de PS de la fase continua, como lo habían reportado Molau et al. con anterioridad, sino más bien, tales oclusiones son creadas dentro de la fase dispersa en forma de micelas como resultado de la incapacidad de las cadenas de PB monoinjertada de estabilizar la fase dispersa en la continua.

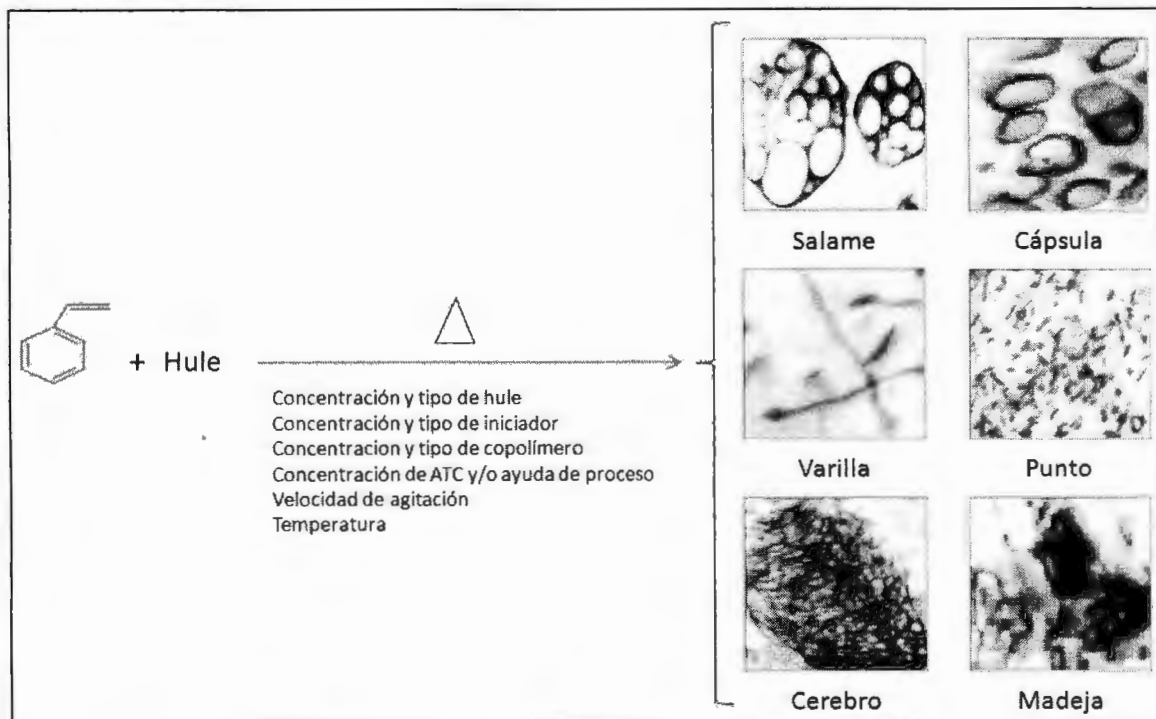
La importancia del tipo de morfología en el HIPS radica en que las propiedades finales de dichos materiales se ven afectadas directamente por las mismas, mostrando en la Tabla 2.1 el valor de resistencia al impacto para diferentes grados de HIPS, así como para el PS. En este sentido, se puede realizar un control morfológico mediante la manipulación de las variables de síntesis, como son: la temperatura de reacción, velocidad de agitación, tipo y concentración de hule e iniciador, etc. La modificación de éstas variables provocan a su vez modificaciones en los parámetros moleculares y morfológicos, como son: la relación de viscosidades entre la fase dispersa y la fase continua ( $\eta_{PB} / \eta_{PS}$ ), densidad de injerto, tamaño de partícula y fracción volumen.

**Tabla 2.1** Grados de Poliestireno de impacto.

Característica	PS	Medio impacto	Alto impacto
Hule (% peso)	0	3.4 - 4.5	5.1 - 10
Impacto izod (lbf-ft/in)	0.2	0.6	1.5

En base a dicha manipulación de variables de síntesis, es posible obtener diferencias estructurales en la morfología de la fase dispersa, las cuales dependiendo de su

configuración (lámelas, cápsulas, puntos, varillas, salame, cerebro) y tamaño, conferirán diferentes propiedades el producto final, como puede ser, un buen reforzamiento mecánico (morfología tipo salame) o en su caso, mejores propiedades ópticas (morfología tipo capsula). En este sentido, en sistemas poliméricos heterogéneos, como es el caso del HIPS, las características morfológicas finales de la fase dispersa tales como distribución, tamaño, volumen y tipo de la morfología entre otros, están determinados principalmente por parámetros relacionados con las fases al punto de la inversión, siendo estos: la relación de volúmenes entre las fases, la relación de viscosidades entre las mismas, así como la concentración y las características moleculares del copolímero injertado formado “*in situ*”, el cual actúa como emulsificante y modifica la tensión interfacial. La Figura 2.3 muestra las diferentes morfologías de la fase dispersa que pueden presentarse en un HIPS.



**Figura 2.3** Estructuras morfológicas presentadas por la fase dispersa en un HIPS.

Asimismo, se ha encontrado que el proceso mediante el cual se obtiene un HIPS, ya sea en forma continua o por lotes, modifica las características de la fase dispersa (*Kravchenko*, 1987). A continuación se describen los efectos principales de algunos de estos factores sobre las características morfológicas y moleculares en el HIPS.

### **2.2.2. Influencia del peso molecular de la matriz.**

El peso molecular de la matriz afecta principalmente las propiedades mecánicas y el flujo en fundido, siendo éste regulado normalmente por condiciones de proceso como la temperatura, la concentración de iniciador y el contenido de solvente. Otra manera de controlar este parámetro es mediante la adición de un agente de transferencia, siendo comúnmente el tert-docecilmercaptano el más usado, el cual presenta una constante de transferencia de alrededor de 4, y además es útil para el rango de temperatura de la reacción.

Por otro lado, un incremento del peso molecular repercute en una mayor viscosidad en fundido, lo que resulta en una mayor orientación molecular del material al instante de ser moldeado por inyección. Esto ocasiona un comportamiento anisotrópico, el cual repercute en las propiedades, aún más que los parámetros moleculares y morfológicos, ya que modifica también la relación de viscosidades, parámetro de suma importancia que será descrito más adelante.

### **2.2.3. Influencia del tipo de Hule.**

Se ha observado que la estructura molecular del hule empleado para la síntesis del HIPS, determina, en gran parte, las características de la fase dispersa. Por lo tanto, dependiendo del tipo de elastómero empleado, se obtendrán diversos tipos de morfologías. Entre los hules más utilizados para la síntesis de HIPS, se encuentran principalmente el polibutadieno y copolímeros en bloques de estireno-butadieno. Haciendo mención, de forma importante, que las diferencias estructurales en un PB y/o copolímeros de estireno-



butadieno en cuanto a contenidos estructurales de 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2-vinilos, pesos moleculares y tamaño del bloque de poliestireno, tienen efectos significativos sobre el tamaño de partícula y por ende, sobre la morfología.

Existen diversos trabajos reportados en la literatura por diferentes autores (*Reith*, 1978), basados fundamentalmente en las características y propiedades presentadas por HIPS obtenidos a partir de PB, en donde al uso de PB lineales de elevado peso molecular, con un contenido medio a bajo de isómero cis, aún bajo condiciones fuertes de agitación, conducen a la obtención de partículas elastoméricas de gran tamaño. Por otro lado, al utilizar PB lineales de bajo peso molecular y viscosidad reducida en solución, dan lugar a la obtención de tamaños de partícula menores, con la desventaja que estos últimos, presentan fluencia (creep) lo cual implica mayores problemas referentes al manejo y almacenamiento.

#### **2.2.4. Influencia de la relación de volúmenes en las fases.**

Esta relación se ve influenciada por diversos parámetros, como son: el contenido de hule, el número y tamaño de las oclusiones y el grado de injerto. Su importancia radica en que tanto la relación de volúmenes de las fases así como el contenido de hule son de suma importancia en las propiedades de reforzamiento del hule en el PS (*Cigna*, 1970). Por otra parte, el injerto, en etapas tempranas de la polimerización, convierte a la solución hule/estireno en una emulsión de una solución de poliestireno/estireno, dispersado en la solución de hule, siendo dicha solución estable para que las gotas de solución de poliestireno coalescan solo parcialmente. De este modo, la fase de hule dispersa, seguirá conteniendo inclusiones de la solución de poliestireno. Así, a un mayor contenido de PS atrapado dentro de la fase de PB después de la inversión de fases, mayor será la relación en volumen de las fases PB/PS.

En lo que respecta al tipo de proceso involucrado en la síntesis del HIPS, si la reacción se lleva a cabo en reactores tipo torre de manera continua o en un reactor tipo cascada, como usualmente sucede, entonces la reacción no es básicamente diferente de las corridas en batch, y las partículas contienen un buen número de oclusiones grandes en ambos casos. Por otro lado, si la reacción se lleva a cabo en un reactor continuo tipo tanque

agitado (CSTR) a conversiones elevadas, una solución relativamente diluida de hule (6-10% de sólidos) entra a una reacción en masa con cerca de 60% de sólidos, con una solución de poliestireno como fase continua. Al alimentar la primera solución a este segundo reactor, ésta es dispersada inmediatamente en la masa reaccionante, llevándose a cabo una pérdida de monómero muy rápida, lo que resulta en un injerto pequeño y sólo unas pequeñas oclusiones en el interior de las partículas, dependiendo adicionalmente del tiempo de residencia y de las partículas individuales dispersadas en el reactor. Estos efectos en un reactor continuo tipo tanque agitado, se describirán a mayor detalle en secciones posteriores.

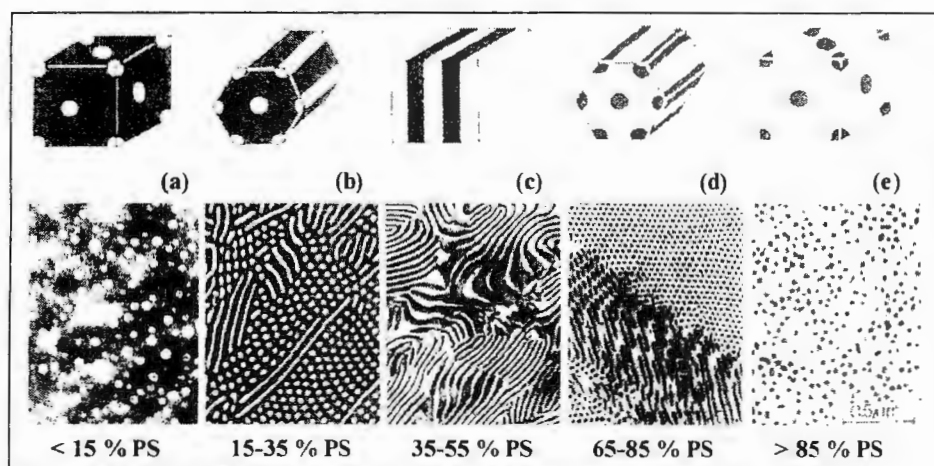
### 2.2.5. Influencia del uso de copolímeros.

El uso de copolímeros en la síntesis del HIPS, juega un papel importante en el desarrollo de la estructura morfológica final. Estudios realizados demuestran que empleando copolímeros en bloques lineales de estireno-butadieno, los cuales presentan la ventaja, a diferencia del PB de no sufrir fluencia (creep), pueden dar lugar a la obtención de materiales resistentes al impacto con partículas de tamaños menores a 0.7 micras (*Echte*, 1981). Por otro lado, se puede cambiar y controlar la subestructura de la fase dispersa permitiendo así, obtener una gran variedad de estructuras morfológicas (*Echte*, 1977 y *Echte*, 1980).

Los copolímeros en bloques forman estructuras periódicas ordenadas a nivel supermolecular tanto en el estado sólido como en solución, las cuales quedan determinadas por la relación entre el número de unidades repetitivas en los bloques (*Hendus*, 1967, *Hashimoto*, 1974 y *Gallot*, 1974). En la Figura 2.4 se muestran diferentes morfologías presentadas por copolímeros en bloques estireno/butadieno en función del contenido de PS.

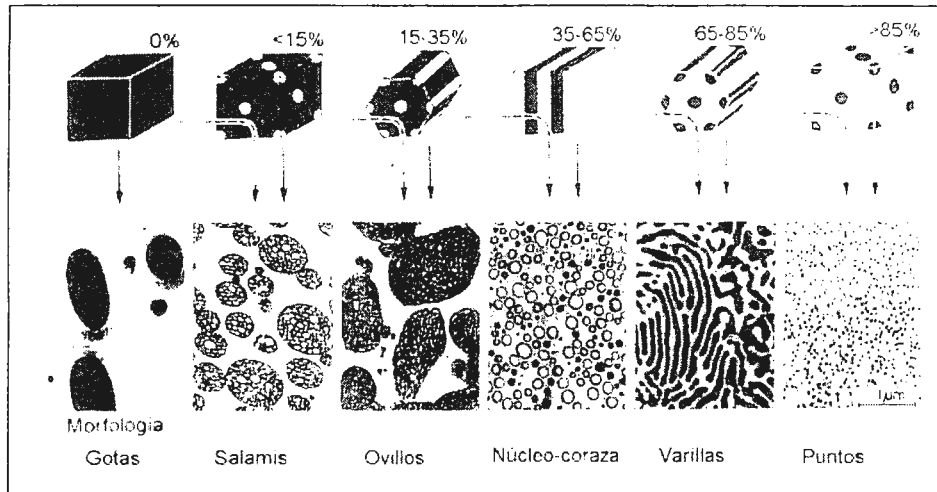
Por otra parte, al usar los copolímeros en bloques en la síntesis de HIPS, en la medida que tiene lugar la reacción de polimerización del estireno, se incrementa el contenido de PS como consecuencia de los injertos producidos sobre el copolímero en bloques, e independientemente del peso molecular de las cadenas injertadas, se produce un cambio en la morfología hacia el siguiente tipo. Estos cambios pueden observarse en la

Figura 2.5 (in dicadas por la flecha punteada). Un aspecto muy importante de los copolímeros en bloques de estireno-butadieno es que cuando son utilizados con PS y PB para producir HIPS mediante mezclado mecánico, éstos pueden actuar como emulsificantes poliméricos estabilizando la mezcla y favoreciendo la dispersión del PB en la matriz de poliestireno. Las morfologías obtenidas en este caso son las indicadas en la Figura 5 por la flecha continua.



**Figura 2.4** Morfologías de copolímeros en bloques estireno-butadieno en el estado sólido, en función de la composición.

Al respecto, y considerando la obtención de HIPS mediante la reacción de polimerización, se sabe que la eficiencia de emulsificación de los copolímeros en bloques depende de la composición del copolímero y del peso molecular del homopolímero formado "*in situ*" (**Riess**, 1967). Así, el PS homopolímero tiene capacidad de penetrar en los dominios del poliestireno del copolímero en bloques, en la medida que el peso molecular de este último sea superior al presentado por el homopolímero. Por otro lado, en la medida que se incrementa la porción de PS debido a la formación de injertos en los copolímeros, los dominios ricos en PS aumentan y finalmente, la morfología abruptamente cambia hacia el siguiente tipo. Si el peso molecular de los bloques de PS es menor que aquel del homopolímero, se produce entonces una separación de fases y la morfología del copolímero en bloques es la misma, excepto por una pequeña perturbación.



**Figura 2.5** Morfologías en HIPS obtenidas mediante mezclado mecánico ( — ) y por reacción de injerto ( - - - ) usando copolímeros de estireno-butadieno con composición variable.

En la literatura, existen diversos trabajos sobre el empleo de copolímeros SB en la síntesis de HIPS. En uno de ellos se lleva a cabo la obtención de HIPS a partir de copolímeros en bloques de tipo SB y SBS abarcando prácticamente todas las composiciones de PS/PB. Mediante este estudio fue posible establecer los cambios producidos en la morfología de los HIPS al variar la composición PS/PB en los diferentes copolímeros, encontrándose que a mayor contenido de PS la adhesión con la matriz aumenta (*Echte*, 1977 y 1980).

Por otro lado, se reporta que los copolímeros en bloques actúan como surfactantes y estabilizan las partículas elastoméricas al llevar a cabo la reacción de polimerización del St en presencia de tales copolímeros, a diferencia de lo que ocurre en presencia de polibutadieno, donde solamente el copolímero formado *in-situ* tiene la propiedad de actuar como surfactante, observándose una disminución en el tamaño de las partículas al aumentar la concentración del copolímero por encima del 10% en peso (*Molau*, 1968).

En otro trabajo del mismo autor, se llevó a cabo un estudio para determinar el mecanismo por el cual los copolímeros en bloques e injertados estabilizan sistemas heterogéneos y encontró que cuando se incrementa la concentración de los copolímeros en tales sistemas, el tamaño de las partículas tiende a disminuir, y viceversa, debido fundamentalmente a que el área interfacial de las partículas estabilizadas se ajusta a un

tamaño tal, que todo el copolímero pueda localizarse en la interfase (**Molau**, 1965). Dicho efecto es conocido como “efecto surfactante”.

Años más tarde Sardelis et. al.; sintetizaron diferentes HIPS a partir de copolímeros de SB aleatorios y en bloques parcialmente aleatorizados, encontrando mejores propiedades de impacto al utilizar los copolímeros aleatorizados, debido a que la morfología que estos presentan permiten una mayor adhesión con la matriz de PS como consecuencia de una mayor eficiencia en la reacción de injerto (**Sardelis**, 1987).

Recientemente, estudios realizados por Díaz de León et. al., sobre la síntesis de HIPS utilizando copolímeros en bloque SB, muestran el efecto surfactante al disminuir el tamaño de partícula de la fase dispersa con un aumento del 8 al 12% P/P del SB empleado. Así, se muestra que el copolímero en bloque SB, tiende a ubicarse en la interface de la mezcla de polímeros inmiscibles (PS y hule), con lo cual estabiliza el sistema por una disminución en la tensión interfacial (**Díaz de León**, 2003).

Se encuentra reportado que al desarrollar una morfología tipo cápsula empleando copolímeros SB, la partícula se encuentra estabilizada con la matriz tanto por el bloque de poliestireno del copolímero como por los injertos de PS sobre el SB. Observándose que para el valor crítico de concentración del copolímero (9% P/P), un aumento en la concentración del mismo hará que la manera más viable para que dicho copolímero pueda situarse en la interface sea a través de un aumento en el área superficial de la fase dispersa, lo cual se logra mediante una disminución en el tamaño de la partícula (**Echte**, 1989).

Una manera de revertir el mencionado “efecto surfactante” es mediante la adición de un monómero polar, como lo es el AN. Si bien no está ampliamente estudiado el efecto que este tiene sobre el sistema del HIPS, está comprobado que para algunos sistemas, la adición de este monómero en pequeñas cantidades (2-6% P/P) repercute en un aumento en el tamaño de partícula así como en una disminución de los tiempos de reacción (**Raudry**, 2005).



### **2.3. Mecanismo de Reforzamiento y deformación en el HIPS.**

El PS cristal es un material amorfo, el cual presenta muy buenas propiedades como son: procesabilidad, rigidez y baja absorción de agua, además de presentar transparencia y brillo. La gran desventaja de este material, es su alta fragilidad, razón por la cual se han desarrollado métodos para su adecuado reforzamiento. Dando lugar así, al HIPS.

Al incorporar una fase elastomérica en forma de partículas en la matriz rígida de PS, éstas actúan como concentradoras efectivas de esfuerzos, mejorando considerablemente la deformación plástica de la matriz a través de la formación de microfallas o “craze”, las cuales se definen como fibrillas orientadas, en el caso del PS, típicamente con tamaños entre 10 y 20 nm, las cuales tienen un alineamiento paralelo a la componente ténsil del esfuerzo aplicado. A partir de este proceso, es decir, de la formación de craze, se puede absorber una gran cantidad de energía, lo cual permite que los materiales reforzados exhiban una resistencia elevada a la propagación de grietas bajo condiciones de impacto (*Hobbs*, 1983).

En la Figura 2.6 se observa el mecanismo de deformación de materiales frágiles reforzados con hule, como es el caso del HIPS. Inicialmente, cuando se aplica un esfuerzo  $\sigma_0$ , las partículas tienden a concentrar los esfuerzos en la forma  $\sigma K$  en la zona ecuatorial, a partir de la cual inician las microfallas. Cabe mencionar que las partículas que originan el crecimiento de las microfallas se encuentran en un estado deformado. Al respecto se ha reportado que al momento de la deformación, las partículas responden al esfuerzo hidrostático (esfuerzo triaxial) por cavitación, lo cual resulta en una dilatación significativa del volumen de la misma. Posteriormente, una vez que se inicia el crecimiento de microfallas, se provoca una superposición de campos de esfuerzos en donde la propagación de las microfallas puede ser desactivada y/o continuada por otras partículas promoviendo con ello, la formación de una larga densidad de microfallas en la matriz rígida. Esto evita que el material presente una fractura a bajos niveles de deformación (*Katime*, 1995).



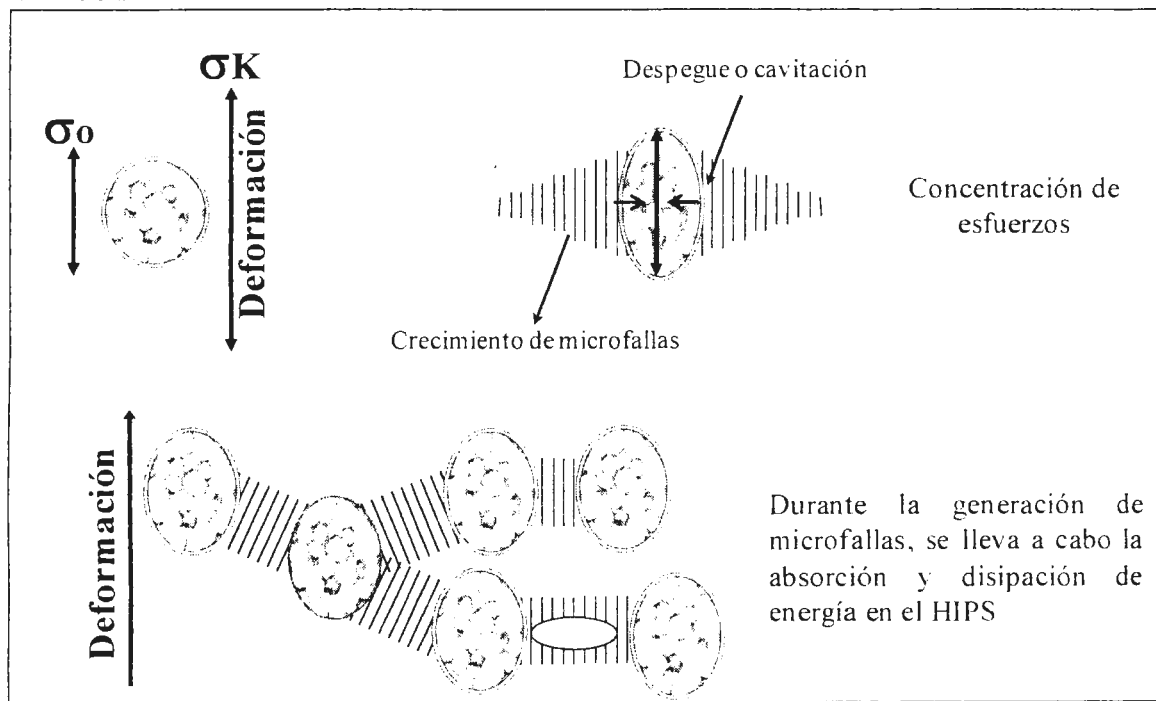


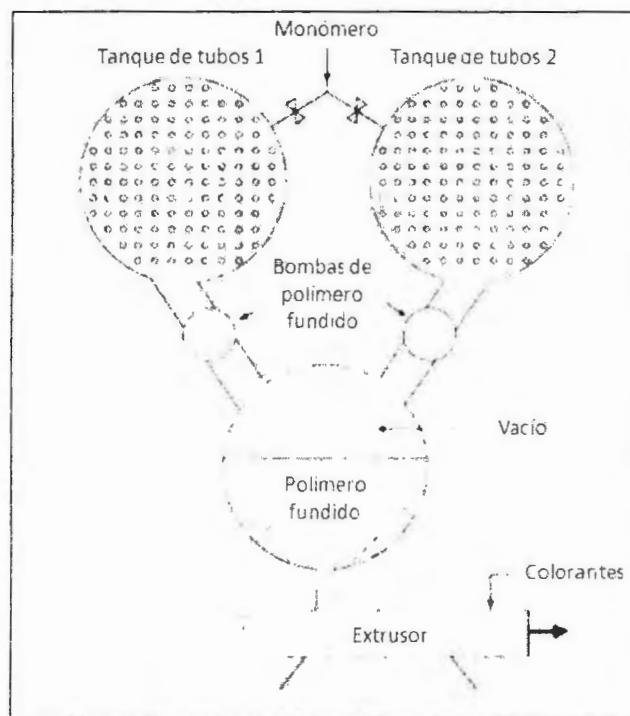
Figura 2.6 Etapas en el mecanismo de deformación y fractura en polímeros frágiles reforzados con hule.

Por otro lado, además de incrementarse la deformación por acción de las partículas, también se detiene el crecimiento de grietas. Sin embargo, después de la aplicación de un esfuerzo considerable, las partículas ya no pueden seguir terminando e iniciando microfallas por lo que inevitablemente el material sufre una fractura.

En cuanto al peso molecular de la matriz, éste debe ser lo suficientemente elevado para maximizar las propiedades, encontrándose que un aumento en la longitud de cadena cinética (considerando el peso molecular promedio en número,  $Mn$ ), provoca un incremento en la resistencia al crecimiento de microfallas (*Chen*, 1981).

## 2.4. Procesos de obtención del HIPS.

Los procesos empleados para la obtención del HIPS son básicamente una modificación de aquellos empleados para la síntesis de PS, es por eso que a continuación se describen los métodos de síntesis del PS y las correspondientes modificaciones realizadas para la obtención de materiales reforzados.



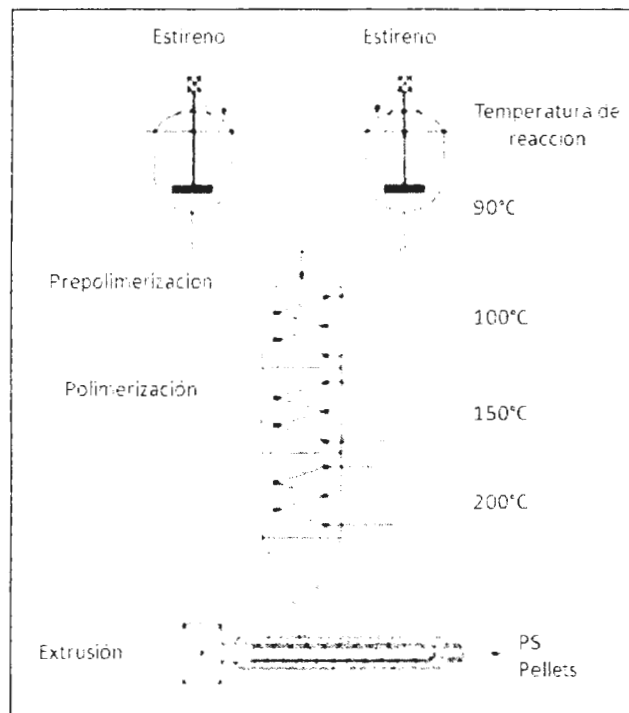
**Figura 2.7** Proceso DOW de "Tanque de Tubos". Primer proceso de polimerización para la producción de poliestireno en los Estados Unidos (*Boyer*, 1981).

Dow Chemical, en Estados Unidos, desarrolló un proceso comercial para la obtención de PS en los años 30's y condujo al proceso documentado por Boyer en el que se describe la polimerización a través del empleo de "Tanques de tubos" (*Boyer*, 1981), esquematizado en la Figura 2.7, la cual muestra un corte transversal a través del centro de los tres tanques sin agitación. El estireno se polimerizo térmicamente en el tanque de tubos 1 y 2 y posteriormente en el tanque receptor del fondo, el cual siempre se encontraba a la



mitad de su capacidad y bajo condiciones de vacío, donde se devolatiliza la mezcla de reacción.

Después de la caída de Alemania tras la segunda guerra mundial, los esfuerzos globales se enfocaron a desarrollar *procesos continuos* ya que esto significaba costos menores de producción, aunado al hecho de una mayor uniformidad en el producto final. Los reactores para estos procesos tomaron muchas formas, desde las torres iniciales y tanques tubulares a versiones agitadas con enfriamiento y tuberías rellenas con mezcladores estáticos como se muestra en la Figura 2.8.



**Figura 2.8** Esquema de la torre de proceso mejorada por BASF para la polimerización continua de poliestireno (*Boyer, 1981*).

En esta misma década, se desarrollaron los reactores tipo tanque agitado, los cuales se utilizaron indistintamente para polimerización en solución, suspensión y emulsión. Debido a que la mayoría de estos procesos no permitían alcanzar valores de conversión del 100%, se diseñaron los devolatilizadores, los cuales al trabajar a alta temperatura ( $\approx 240^{\circ}\text{C}$ ) y a alta presión permitieron obtener rendimientos más eficientes. En la Figura 8 se muestra el esquema de un proceso de producción desarrollado por BASF para la polimerización

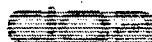
continua de poliestireno. En este diseño que data de 1936, el estireno primero es polimerizado hasta un 30-35% de conversión en un reactor agitado y luego es transferido a un reactor tipo torre donde es posible alcanzar un rendimiento superior al 97%.

Otra variante del proceso para la obtención de PS y HIPS, involucra una etapa de pre-polimerización usando 10% de un solvente (Etilbenceno), seguido por una polimerización en masa y posterior devolatilización para remover el solvente. El uso de solvente disminuye la viscosidad del polímero formado a altas conversiones y favorece el flujo y la transferencia de calor. El principal problema de agregar solvente es el incremento del costo del proceso debido no solo al costo mismo del solvente sino también al paso posterior de purificación para su remoción.

Actualmente, a escala industrial se utilizan básicamente 2 procesos para la producción de PS y/o HIPS, ambos inventados y desarrollados a principios de los años 50's. Trabajando uno de manera continua y el otro de forma discontinua, ambos permitiendo el ajuste de los parámetros del producto, como son: el injerto (principalmente antes de la inversión); ajustes del tamaño de partícula (después de la inversión de fases); además de permitir ajustes en el peso molecular de la matriz en todo el rango de conversión y el entrecruzamiento en la etapa final de la reacción.

En lo que concierne al proceso discontinuo, este fue desarrollado por Monsanto y consta de un reactor de pre-polimerización donde se lleva a cabo la polimerización en masa de St y hule (generalmente PB) en presencia de un iniciador radicalico que promueve la reacción de injerto, por ejemplo el peróxido de benzoilo, y un segundo reactor, donde se lleva a cabo la polimerización en suspensión (*Stein*, 1958). Dicho proceso es esquematizado en la Figura 2.9.

En la etapa de pre-polimerización, la polimerización se lleva a cabo hasta alcanzar una conversión tal que permita que el fenómeno de la inversión de fases tenga lugar (generalmente a conversiones de entre el 15-25%). Con ayuda de agitación, se fijan el tamaño y la estructura de la partícula, las cuales están internamente relacionadas con parámetros tales como; la relación de viscosidad de las fases, dada por los respectivos pesos moleculares, y por la concentración de injerto del copolímero. Una vez superada la



inversión de fases, la masa reaccionante altamente viscosa, es dispersada en el medio de suspensión. En esta etapa la polimerización se lleva a cabo en presencia de iniciadores de alta temperatura, por último, a valores de conversión del orden del 95%, tiene lugar el entrecruzamiento de la fase elastomérica.

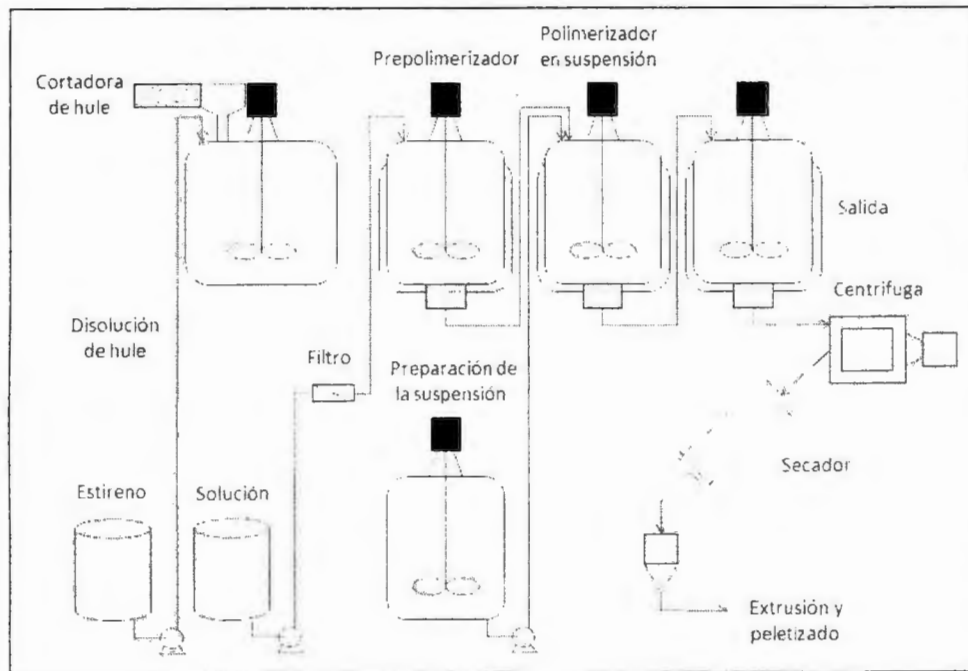


Figura 2.9 Proceso masa-suspensión patentado por Monsanto (Stein, 1958).

Por otra parte, DOW Chemical desarrolló el proceso en continuo a principio de los años 50's por Platzer (Platzer, 1970). En este proceso, la polimerización en masa es llevada a cabo en una serie de reactores tipo torre. En la Figura 2.10 se detalla este proceso continuo para la polimerización en masa del estireno.

En el primer reactor, las reacciones de injerto y la inversión de fase son seguidas por un ajuste del tamaño de partícula. En el segundo y tercer reactor, la polimerización alcanza de un 80 a un 85% de conversión y los volátiles son eliminados de la reacción en masa después de que el material es supercalentado y "flasheado" en una cámara de vacío. El

polímero fundido es entonces enfriado y peletizado. Entre los pasos de devolatilización y el transporte del polímero fundido, tiene lugar el entrecruzamiento del hule.

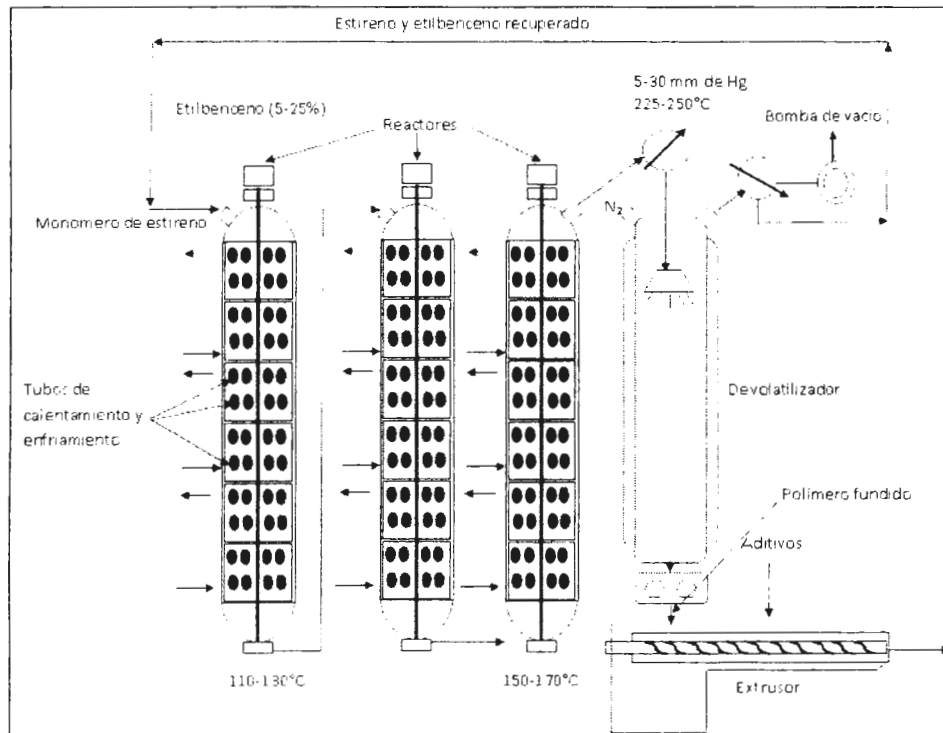


Figura 2.10. Proceso continuo de polimerización en masa desarrollado por Dow Chemical (Stein, 1958).

En ambos procesos industriales, la síntesis del HIPS a partir de polibutadieno-estireno con relaciones en peso del orden del 1:10, puede llevarse a cabo mediante polimerización térmica o iniciada por iniciadores radicálicos tipo peróxido, ya sea mediante suspensión y/o en masa.

Si bien la obtención de HIPS a nivel industrial es llevada a cabo en procesos en continuo como los hasta aquí descritos, la síntesis en procesos por lotes (batch) es muy utilizada a nivel investigación ya que se eliminan los problemas asociados con la cantidad de material sintetizado como es la viscosidad, el control de temperatura, el costo del material, etc. Cabe resaltar que la extensa mayoría de los estudios realizados en lo que se refiere a control morfológico, formación de partícula y relación de condiciones de síntesis-

estructura morfológica-propiedades, se basan principalmente en estudios realizados en procesos por lotes. Son escasas las excepciones en las cuales los conocimientos mencionados anteriormente, asociados a procesos continuos de polimerización, son de dominio público.

La primera etapa de la experimentación realizada, fue hecha en un proceso batch, el cual se describe a mayor detalle en la sección 6.4. de la parte experimental. De igual manera, el proceso continuo utilizado para la segunda etapa de experimentación en la planta piloto de RESIRENE S.A. de C.V., es una adecuación del proceso Monsanto y se describe en la sección 6.5.

## **2.5. Fundamentos del desarrollo morfológico de la fase elastomérica en un proceso continuo.**

Como se menciona en las secciones precedentes, las propiedades finales de los HIPS, en lo que respecta principalmente a la resistencia al impacto, se basan fundamentalmente en el tipo de morfolología final de la fase dispersa, así como de las características moleculares de la fase continua, siendo determinadas principalmente por parámetros relacionados con las fases al punto de inversión.

En el proceso continuo, los conceptos en el punto de inversión de fases no están ampliamente estudiados y reportados, y no es posible trasladarlos de un proceso batch a uno continuo directamente, debido a las diferencias existentes entre los procesos. A continuación se explican conceptos utilizados para explicar el desarrollo morfológico de la fase elastomérica en un proceso continuo.

### **2.5.1. Relación de fases.**

En proceso batch, la relación de volúmenes de fases tiene un rol importante en el desarrollo morfológico del HIPS debido a que de ella dependen en gran medida las características finales del material sintetizado. Al inicio de dicho proceso se tiene una

solución de monómeros en la cual ocurre una separación de fases al comenzar la polimerización. Posteriormente, el volumen de la fase dispersa aumenta conforme se incrementa la conversión de estireno hasta el punto de inversión de fases, en el cual se transforma en la fase continua.

Para proceso continuo, este concepto es diferente debido al sistema de reacción. A continuación se describe dicho sistema. En el reactor de polimerización se cuenta con un equilibrio termodinámico entre las fases del sistema, el cual determina las cantidades y concentraciones de los componentes en cada fase. Al ser adicionada alimentación fresca por parte del tanque disolvedor, el equilibrio entre las fases se ve perturbado y se requiere que el estireno de la solución alimentada se difunda inmediatamente entre la mezcla reaccionante (melaza), para que de esta forma se alcance el equilibrio nuevamente. De tal manera, al migrar parte del estireno ya sea como PS libre o para formar parte en la reacción de injerto, la fase de hule precipita y forma así la estructura de la fase dispersa.

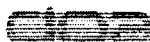
### **2.5.2. Formación de partícula.**

El mecanismo de la formación de partícula en proceso continuo, es un tema que aun está en constante estudio y no está explicado ampliamente. Siendo la reacción de injerto, el tiempo de residencia y los esfuerzos de corte generados por la velocidad de agitación, factores importantes que tienen relevancia en la formación de la partícula, partiendo de que se tiene una mezcla reaccionante en equilibrio termodinámico entre las fases y alimentación continua a dicha mezcla de una solución nueva al reactor.

La reacción de injerto, al igual que en el proceso batch, favorece a la estabilidad de la partícula en la matriz, pero al darse una gran cantidad de injerto en la partícula, esta tiende a disminuir su tamaño.

Por su parte, la agitación es la manera más común de controlar el tamaño de partícula e incluso puede ser modificada la morfología de la partícula con altos esfuerzos de corte. Siendo esta una parte importante en el reactor, ya que la agitación es necesaria para evitar que las partículas coalescan entre sí, funcionando los injertos como emulsificantes.

Por último, los tiempos de residencia tienen influencia en la partícula, ya que a mayores tiempos de residencia se genera mayores grados de injerto y con esto una disminución en el tamaño de la partícula. Por lo cual se deben tener tiempos de residencia tales que permitan que el injerto de una buena adhesión interfacial en la matriz y no afecte el tamaño de la misma.



### III. JUSTIFICACION

En estudios previos (*Díaz de León*, 2003; *Raudry*, 2005), se ha identificado que mediante la adición de pequeñas cantidades de acrilonitrilo y la incorporación de un copolimero de estireno/butadieno (SB), se generan modificaciones en la estructura morfológica del HIPS, trayendo consigo incrementos considerables en las propiedades finales de resistencia al impacto. Sin embargo, los resultados han emanado de un proceso batch, lo cual dificulta su posible implementación en un procesos industrial donde la síntesis se lleva a cabo en forma continua. Ante este hecho y reconociendo la calidad de los resultados obtenidos previamente, la empresa RESIRENE S.A. de C.V. afronta conjuntamente con CIQA, la viabilidad técnica de la obtención continua de HIPS comercial con polibutadieno (PB) como elastómero base y su modificación, empleando pequeñas cantidades de acrilonitrilo e incorporando un copolímero SB, para la obtención de materiales comerciales con la mejora en la propiedad de resistencia al impacto.



## **IV. HIPOTESIS**

Con la variación de los diferentes parámetros (concentración de polibutadieno, concentración de acrilonitrilo y concentración de copolímero SB) se pretende sintetizar diversos materiales resistentes al impacto con propiedades mecánicas mejoradas, primeramente en un proceso batch para su posterior implementación en un proceso continuo, obteniendo en ambos casos, dichas mejoras. Logrando esto con un incremento en el tamaño de partícula de la fase dispersa con el agregado de AN y confiriéndole la estabilidad necesaria con el copolímero SB, obteniendo así, mejoras en las propiedades finales.

### **HIPOTESIS PARTICULARES**

- Se plantea que las pequeñas cantidades (2-6% P) de un monómero polar como el acrilonitrilo (AN), provocara incrementos en la tensión interfacial de la fase elastomérica.
  
- Se propone que la presencia de copolímero estireno/butadieno (SB) con composición 30/70 en la formulación, permitirá una mejor adhesión interfacial y una mejor definición en los dominios elastoméricos.
  
- Los cambios producidos por la incorporación de AN y copolímero SB mejoraran la resistencia al impacto en los materiales obtenidos.



---

## V. OBJETIVOS

### **5.1. Objetivo General.**

Estudiar la síntesis de poliestireno de alto impacto en operación continua, empleando la técnica de polimerización masa-suspensión y por lotes, con la técnica de polimerización en masa, mediante la modificación de las siguientes variables; i) concentración de polibutadieno, ii) concentración de acrilonitrilo y iii) concentración de copolímero SB.

### **5.2. Objetivos Específicos.**

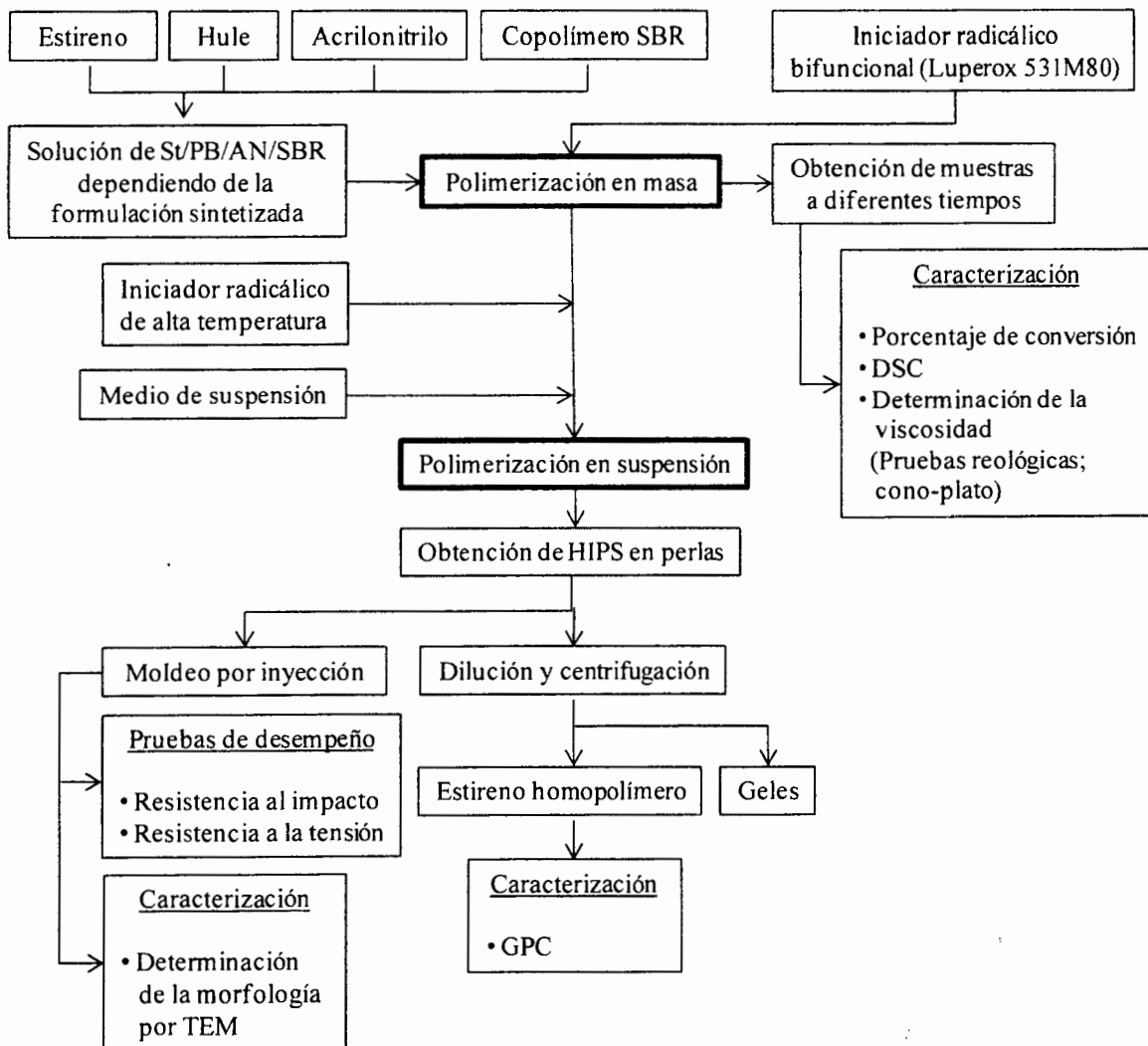
- Sintetizar y caracterizar HIPS mediante un proceso por lotes empleando la técnica de polimerización masa-suspensión, variando i) concentración de polibutadieno, ii) concentración de acrilonitrilo y iii) concentración de copolímero SB, de forma de establecer una relación entre las variables de síntesis y las características y propiedades finales.
  
- Sintetizar y caracterizar HIPS mediante un proceso continuo empleando la técnica de polimerización en masa, variando i) concentración de polibutadieno, ii) concentración de acrilonitrilo y iii) concentración de copolímero SB, a fin de establecer una relación entre las variables de síntesis y las características y propiedades finales.
  
- Llevar a cabo un estudio comparativo entre los HIPS obtenidos en proceso por lotes y los obtenidos por proceso continuo bajo las mismas formulaciones de síntesis a fin de identificar las diferencias en sus propiedades de desempeño finales.

## VI. PARTE EXPERIMENTAL

La parte experimental se llevó a cabo en dos etapas, la primera de ellas abarca el estudio de la síntesis del HIPS en un proceso en batch y la segunda, el estudio realizado en un proceso continuo, llevado a cabo en la Planta Piloto de RESIRENE S.A. de C.V.. A continuación se describe la metodología llevada a cabo en cada una de las etapas.

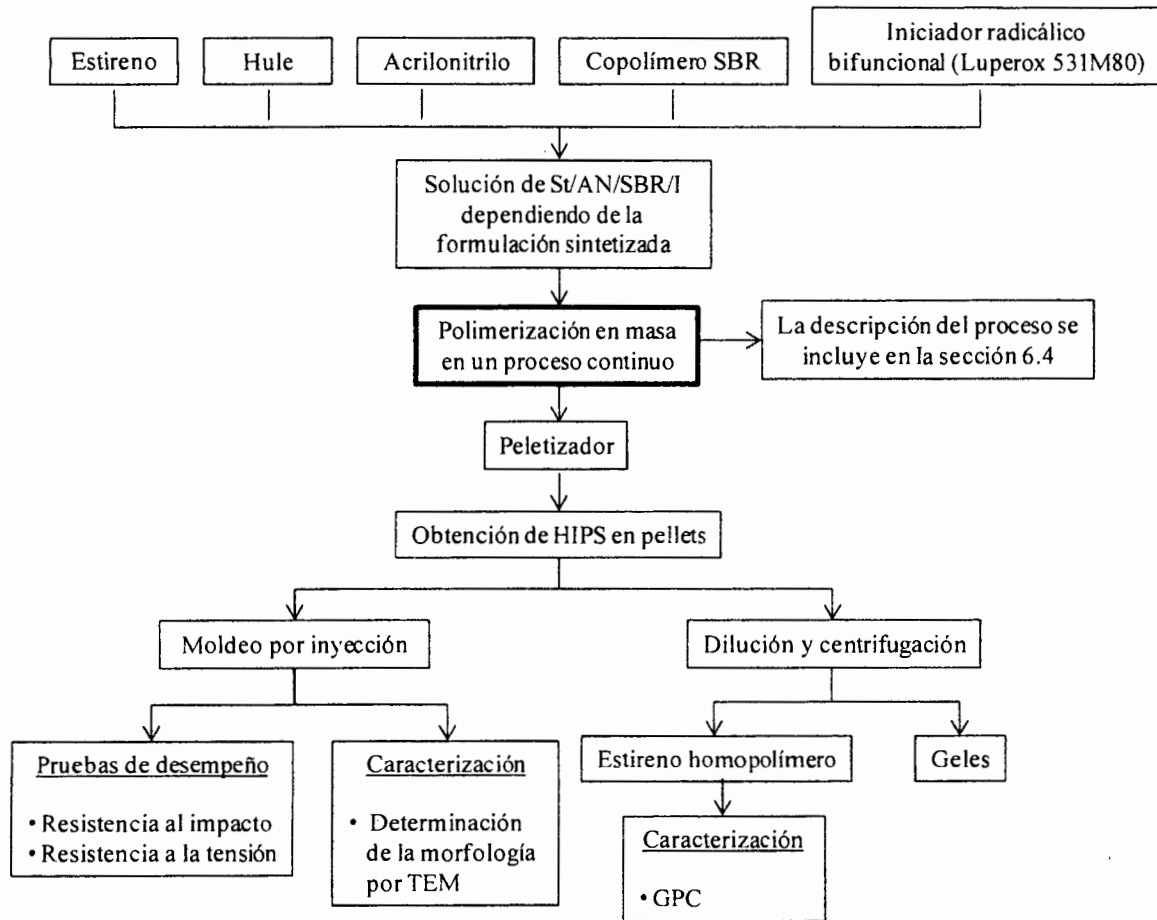
### 6.1. Metodología.

En la Figura 6.1 se presenta la metodología experimental empleada en la síntesis y evaluación de los diversos HIPS obtenidos en un proceso batch.



**Figura 6.1** Metodología experimental empleada en los diversos materiales obtenidos por proceso batch.

Para los materiales sintetizados en un proceso continuo, en la Figura 6.2 se presenta la metodología experimental llevada a cabo para el proceso de síntesis y evaluación en los materiales en el siguiente diagrama de flujo.



**Figura 6.2.** Metodología experimental empleada en los diversos materiales obtenidos por proceso continuo.

## 6.2. Materias primas.

A continuación se describen las características principales de las materias primas utilizadas para la síntesis de los diferentes HIPS mediante ambos procesos de polimerización, en batch y continuo, descritos en el apartado anterior.

### 6.2.1. Monómeros

En ambos casos (proceso batch y continuo), el monómero de estireno fue grado industrial, el proveedor para el proceso batch es Plastiformas. De igual manera se utilizó Acrilonitrilo con un 99% de pureza de Sigma-Aldrich para el mismo proceso.

Los proveedores para el proceso continuo son manejados por Resirene S.A. de C.V.

### 6.2.2. Hules

Se utilizó un polibutadieno Diene 40 tanto para la síntesis en proceso batch como en continuo, así como un copolímero Solprene-1322 (PB/PS:70/30). Ambos fueron suministrados por RESIRENE S.A de C.V. y sus características se presentan en la Tabla 6.1 y 6.22 respectivamente.

**Tabla 6.1** Características del Hule empleado.

Hule	Mw (g/mol)	cis (%)	trans (%)	vinilos (%)
<b>Diene 40</b>	363,000	40	50	10

**Tabla 6.2** Características del copolímero empleado.

Hule	Mn (g/mol)	PS total (%)	PS en el bloque (%)	I = Mw/Mn
<b>Solprene 1322</b>	218,552	30	22	1.155

### 6.2.3. Iniciadores radicálicos

Se empleó el iniciador radicálico Luperox 531M80 grado industrial para la etapa masa y perbenzoato de ter-butilo (PBTB) para la posterior etapa de suspensión (proceso en batch). Ambos utilizados tal y como se recibieron y fueron suministrados por RESIRENE S.A de C.V. y Promotores y Catalizadores Orgánicos de México S.A. de C.V. respectivamente.

#### 6.2.4. Materias primas utilizadas en el medio de suspensión

- Medio de suspensión: Agua destilada.
- Agente de suspensión: Alcohol polivinílico ( $M_w = 124-186$  Kg/mol y grado de hidrólisis de 87-89%) de Sigma-Aldrich.
- Estabilizador de suspensión: Cloruro de sodio, grado reactivo analítico, de Química Dinámica.
- Surfactante: Nonilfenol, grado industrial, proporcionado de General Electric Specialty Chemicals.

### 6.3. Estrategia Experimental

La parte experimental se dividió en dos etapas con el fin de alcanzar el objetivo propuesto referente al escalamiento de un proceso batch a uno continuo. La primera consiste en realizar las diversas síntesis en un proceso en batch, con el propósito de obtener conocimiento sobre el comportamiento morfológico de los materiales así como las mejores condiciones de síntesis en cuanto a concentración de iniciador, hule, copolímero y acrilonitrilo, para posteriormente adecuarlas en la segunda etapa, a un proceso continuo.

Las diferentes formulaciones sintetizadas fueron planeadas en conjunto con RESIRENE S.A de C.V., para manejar cantidades similares a las que son utilizadas en el proceso real. Así, la concentración de hule utilizada varió de un 6 a un 10%, la concentración de AN entre 2 y 6%, cantidad suficiente para generar modificaciones morfológicas en la estructura del HIPS de acuerdo a reportes previos (*Raudry*, 2005), y manejable en el proceso continuo sin inducir riesgo alguno. La cantidad de copolímero empleado es del 40% respecto al hule total, porcentaje óptimo para evitar pérdida de propiedades (*Díaz de León*, 2003)

En la Tabla 6.3 y Tabla 6.4, se muestran las formulaciones que se sintetizaron en el proceso batch y el proceso continuo, respectivamente. En ambos casos, el primer número de la clave de síntesis, empezando de izquierda a derecha, representa el porcentaje de hule, el siguiente es el porcentaje de Acrilonitrilo y el último número es el porcentaje de

copolímero SB, expresados todos ellos como porcentajes en peso. La letra B ó C en la clave de síntesis, representa si el proceso de síntesis es en batch o continuo, respectivamente. La cantidad de hule global en las síntesis con y sin copolímero SB es la misma en ambos casos.

**Tabla 6.3** Formulaciones utilizadas para la síntesis de HIPS en el proceso batch

Clave del material	Clave de síntesis	[PB] (%P/P)	[AN] (%P/P)	[PB] presente en el SB (%P/P)
HIPS-B01	[6-2-0]	6	2	0
HIPS-B02	[10-2-0]	10	2	0
HIPS-B03	[6-6-0]	6	6	0
HIPS-B04	[10-6-0]	10	6	0
HIPS-B05	[3.6-2-2.4]	3.6	2	2.4
HIPS-B06	[6-2-4]	6	2	4
HIPS-B07	[3.6-6-2.4]	3.6	6	2.4
HIPS-B08	[6-6-4]	6	6	4

[PB]: Concentración de polibutadieno; [AN]: Concentración de acrilonitrilo;

SB: Copolímero estireno/butadieno

**Tabla 6.4** Formulaciones utilizadas para la síntesis de HIPS en el proceso continuo

Clave del material	Clave de síntesis	[PB] (%P/P)	[AN] (%P/P)	[PB] presente en el SB (%P/P)
HIPS-C01	[6-2-0]	6	2	0
HIPS-C02	[9.2-2-0]	9.2	2	0
HIPS-C03	[6-6-0]	6	6	0
HIPS-C04	[9.2-6-0]	9.2	6	0
HIPS-C05	[3.6-2-2.4]	3.6	2	2.4
HIPS-C06	[5.52-2-3.68]	5.52	2	3.68
HIPS-C07	[3.6-6-2.4]	3.6	6	2.4
HIPS-C08	[5.52-6-3.68]	5.52	6	3.68

[PB]: Concentración de polibutadieno; [AN]: Concentración de acrilonitrilo;

SB: Copolímero estireno/butadieno

En todas las síntesis realizadas, la concentración de iniciador fue de 0.018% en peso con respecto a la formulación total, esto propuesto por la empresa RESIRENE S.A de C.V., con la finalidad de mantener un apego a su proceso industrial.

#### **6.4. Síntesis de HIPS en el proceso batch**

Para llevar a cabo la síntesis de los diferentes materiales en un proceso intermitente o batch, se uso la técnica masa-suspensión, para lo cual se utilizó un reactor Parr modelo 4551 con capacidad de 1 galón y sistema de agitación mecánica de ancla-turbina. Si bien esta técnica no es aplicada a nivel industrial para la producción de HIPS, permite, a nivel de investigación obtener una excelente consistencia y reproducibilidad del proceso, así como correlaciones adecuadas entre las condiciones de síntesis y las propiedades finales de los materiales obtenidos.

La técnica de polimerización empleada de igual manera para cada síntesis, se describe a continuación. En el reactor Parr, se agregan los monómeros de St, PB, AN y el copolímero SB, dependiendo de la receta de síntesis y se ajusta la velocidad de agitación en 40 rpm hasta la total disolución de la mezcla a temperatura ambiente. Una vez alcanzado este punto, se adiciona el iniciador Luperox 531M80, ajustando la agitación mecánica en 60 rpm (*Raudry*, 2005) y elevando la temperatura hasta alcanzar los 110°C, temperatura que es mantenida constante para llevar a cabo la polimerización en masa por un lapso de 2 h, esto con la finalidad de asegurar que tenga lugar la inversión de fases, lo cual ocurre aproximadamente a una conversión de 20%.

Durante esta etapa se toman diferentes muestras, la primera cuando se alcanzan los 110°C y luego cada 20 minutos. En todos los casos las muestras se enfrían rápidamente para evitar que continúe el proceso de polimerización y se separan para posterior análisis fisicoquímico y morfológico.

Al concluir la etapa masa, se agrega el PBTB y se homogeniza el medio de reacción mediante agitación mecánica. Posteriormente, se agrega el medio de suspensión para dar comienzo a la etapa de suspensión. Así en esta nueva etapa, se ajusta la velocidad de



agitación hasta 700-730 rpm elevando la temperatura de reacción a 125°C a una velocidad de calentamiento de 2°C/min y manteniéndola constante por 1.5 horas, para posteriormente alcanzar la temperatura de 150°C y mantener la polimerización por 2.5 horas mas, para asegurar la total conversión del monómero.

Finalmente el polímero obtenido en forma de perlas, se filtra, lava y seca para su posterior procesamiento. Es importante mencionar que la polimerización tanto en etapa de masa como suspensión, son llevadas a cabo en atmosfera inerte, utilizando nitrógeno en ambas etapas.

#### **6.4.1. Preparación del medio de suspensión**

El medio de suspensión se preparó en un recipiente metálico con capacidad de un galón, en el que se agregaron 2 litros de agua destilada y se calentaron hasta el punto de ebullición. Alcanzado dicho punto, se agregaron 2.3 g de alcohol polivinílico, 2 g de cloruro de sodio y 0.85 g de nonil fenol, manteniendo el calentamiento durante 1.5 horas.

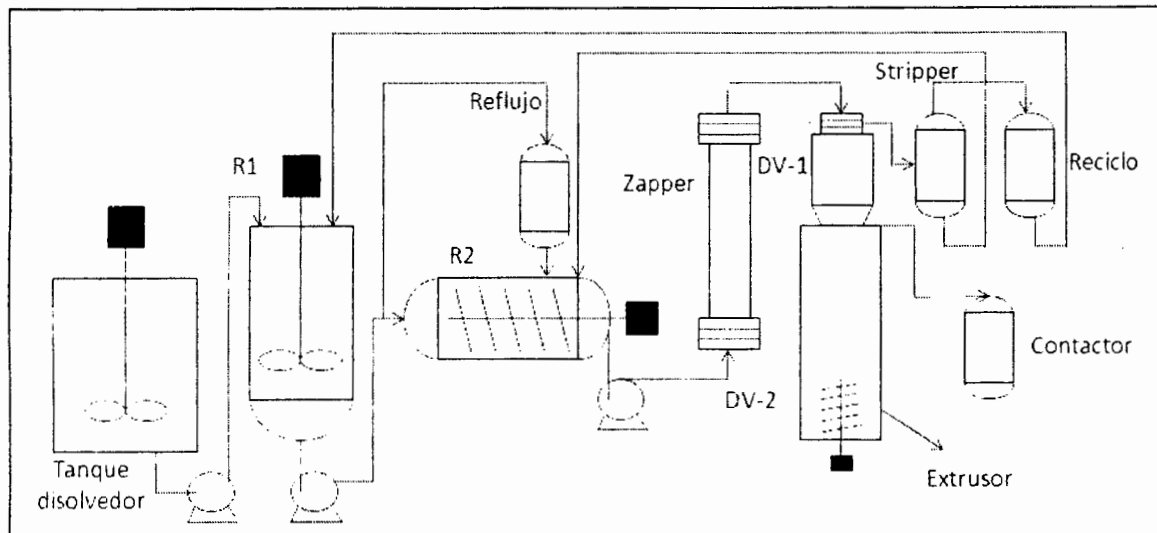
#### **6.5. Síntesis de HIPS en el proceso continuo de RESIRENE S.A. de C.V.**

Se presenta a continuación una breve descripción sobre el proceso usado en RESIRENE SA de CV para la obtención de HIPS en un proceso en continuo, en la Figura 6.3, se esquematiza la tecnología Monsanto la cual es utilizada por la empresa.

El proceso continuo de polimerización en masa para HIPS o PS impacto se llevó a cabo en una serie de tres reactores, seguido de 2 pasos de devolatilización. Se obtuvieron productos con un contenido de entre 3 al 10% de hule PB, con el 2 al 6% de AN, 0.5 a 5% de lubricante (ayuda de proceso) y de 0.05 a 2% de antioxidante, estabilizador térmico y pigmento (a fin de mejorar la tonalidad blanca).

El proceso inicia en el tanque disolvedor, en el cual se mezclan y disuelven todos los componentes de la formulación por medio de agitación. Posteriormente, en el primer

reactor (R1), el cual es un reactor de tanque con agitación continua (CSTR), se convierte del 25-40% del St alimentado fresco (proveniente del tanque disolvedor) y reciclado en presencia de hule polibutadieno, llevándose a cabo la reacción en un rango de temperaturas de 115°C a 130°C, en presencia de 0.0-0.018 de Luperox 31M50 como iniciador. Manteniendo la temperatura con la circulación de aceite en la chaqueta de calentamiento y por la chaqueta de agua de enfriamiento.



**Figura 6.3** Proceso continuo de polimerización en masa, Tecnología Monsanto empleada por Resirene S.A. de C.V.

El efluente de la primera etapa de reacción se convierte del 50-65% de sólidos totales en el segundo reactor isobárico (R2), a una temperatura de salida de 160°C a 180°C y es controlado vía enfriamiento con reflujo. Siendo posteriormente alimentado a la siguiente etapa, la cual consiste en un reactor tipo intercambiador de calor de tubo y coraza (Zapper). Obteniendo una conversión de salida de 70 a 85% de sólidos, a una temperatura entre 170°C a 200°C.

El efluente del tercer reactor fluye por un pre-calentador del devolatilizador antes de entrar al proceso de devolatilización, donde es calentado aproximadamente de 200°C a 250°C para entrar al tanque de pre-flasheo, el cual opera de 50 a 150 Torr. La combinación

de baja presión y alta temperatura permite evaporar el monómero residual de la masa de polímero, reduciendo el monómero residual de 2 a 3%, para después caer en el devolatilizador el cual opera de 5 a 15 Torr. Esta reducción de la presión permite remover aún más monómero residual llevando el producto a los niveles de especificación. Al final, se bombea el material al área de peletizado para disponer del producto final.

Los vapores del tanque de preflasheo, los cuales contienen aceite mineral, oligómeros e impurezas (etilbenceno) y monómero de estireno, son enfriados y parcialmente condensados en el Stripper, y regresados en parte, al segundo reactor y/o retirados del proceso. Los vapores no condensados en el Stripper se condensan y recolectan en su totalidad en el tanque de Reciclo para ser regresados al primer reactor. Los vapores del devolatilizador son totalmente condensados en el tanque Contactor del cual se envían al Stripper.

## **6.6. Procesamiento del HIPS.**

Independientemente del método de obtención de los diversos HIPS, proceso continuo o batch, el procesamiento de los materiales fue el mismo para todos.

### **6.6.1. Moldeo por inyección**

Los HIPS obtenidos en forma de perlas por proceso batch y los obtenidos en forma de pellets en proceso continuo, fueron inyectados y moldeados en una Inyectora de FU CHUN SHIN modelo Hi Tech HT-150, para obtener probetas estándar que permitieron realizar las pruebas morfológicas, así como las pruebas mecánicas de resistencia al impacto y resistencia a la tensión. Las condiciones de inyección empleadas se muestran en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5 Condiciones empleadas en el moldeo por inyección de HIPS

Parámetro	Magnitud	Unidades
Perfil de temperaturas	240/220/200	°C
Temperatura de inyección	240	°C
Presión de sostenimiento	130/110/1100	bar
Presión de inyección	130	bar
Velocidad de inyección	50	s
Tiempo de inyección	3	s
Tiempo de enfriamiento	18	s

## 6.7. Caracterización del HIPS.

Los métodos de caracterización de los diferentes materiales obtenidos por el proceso batch y continuo, se describen a continuación. Tomando en cuenta que dependiendo del método de obtención se pueden o no realizar dichas caracterizaciones, debido a la toma de muestras en la etapa masa, que solo se realizó en el proceso por lotes.

### 6.7.1. Porcentaje de conversión

Este método de caracterización sólo fue realizado a las muestras obtenidas en la etapa masa del proceso batch. Para esto se pesan entre 3 y 5 gramos de muestra y se disuelve en 20-25 ml de tolueno. Una vez disuelta, la muestra se precipita en metanol (relación tolueno-metanol de 1:10). El polímero obtenido se filtra y se deja a temperatura ambiente por 24 horas, con la finalidad de evaporar la mayor cantidad posible de solvente y evitar que al meterlo a la estufa el polímero plastifique. Una vez evaporado el solvente, la muestra se introduce a la estufa hasta obtener peso constante. El porcentaje de conversión se obtiene por gravimetría de acuerdo a la EC. 2.

$$\% \text{ Conversión} = \frac{\text{Peso del polímero precipitado} - \text{PB}_0}{\text{Peso de muestra} - \text{PB}_0} * 100$$

EC. 6.1

Donde:

$PB_0$  = % de polibutadieno empleado en la síntesis

### 6.7.2. Contenido de Gel

El contenido de gel fue determinado mediante la disolución de 0.5 g de muestra final del polímero obtenido, tanto en el proceso batch (perlas), como en el proceso continuo (pellets), en 25 ml de una mezcla de solventes de Metil-Etil-Cetona/Dimetilformamida (MEK/DMF) en una relación volumétrica del 50:50. Posteriormente se separó la fracción insoluble (gel) de la soluble (matriz de PS) por medio de una centrifugación, utilizando una centrifuga modelo Allegra 64R de Beckman Coulter con condiciones de operación de 20,000 rpm y una temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  por un lapso de 1 hora, realizando dicho procedimiento 2 veces por muestra. La fracción soluble (sobrenadantes), se precipita en metanol para obtener el poliestireno libre y los tubos de centrifuga que contienen la parte insoluble, se secan en una estufa de vacío, hasta obtener peso constante.

### 6.7.3. Peso molecular del poliestireno libre

El peso molecular promedio en número de la matriz de poliestireno o poliestireno libre, fue determinado por medio de la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC), la cual se llevó a cabo en un equipo Hewlett Packard equipado con tres columnas ultrastyrigel ( $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$ , A $^{\circ}$ ) con estándares de poliestireno (580-390000 g/mol), utilizando THF (grado HPLC) como solvente a temperatura ambiente. Dicha determinación se llevó a cabo para producto final en ambos tipos de proceso.

#### 6.7.4. Determinaciones relacionadas con el injerto en la fase dispersa

A partir de las determinaciones del contenido de gel, poliestireno libre y su peso molecular promedio en número, se obtuvieron la eficiencia y el grado de injerto, parametros relacionados con la fase dispersa, de acuerdo a la EC. 6.2 y EC. 6.3, respectivamente.

$$E_{\text{injerto}} = \frac{PS_{\text{total}} - PS_{\text{libre}}}{PS_{\text{total}}} * 100 \quad \text{EC. 6.2}$$

$$G_{\text{injerto}} = \frac{PS_{\text{injertado}}}{P_{\text{inicial SB}}} * 100 \quad \text{EC. 6.3}$$

Donde:

$E_{\text{injerto}}$  = Eficiencia de injerto = Fracción de poliestireno que se encuentra unida al hule respecto al contenido de poliestireno total teórico

$G_{\text{injerto}}$  = Grado de injerto = Fracción en peso de PS injertado con respecto al contenido de SB expresada en porcentaje

$PS_{\text{total}}$  = Poliestireno total = poliestireno total teorico en el HIPS

$PS_{\text{libre}}$  = Poliestireno libre = Cantidad de poliestireno soluble en el HIPS

$PS_{\text{injertado}}$  = Poliestireno injertado = Cantidad de poliestireno unido al SB =  $PS_{\text{total}} - PS_{\text{libre}}$

$P_{\text{inicial SB}}$  = Peso inicial del SB



### 6.7.5. Viscosidad

Esta caracterización solo fue realizada a las muestras obtenidas en la etapa masa del proceso batch. La evaluación se llevó a cabo en un reómetro Paar Physica modelo PHYSICA UDS 200, empleando una configuración cono-plato a temperatura ambiente (25°C). La muestra fue puesta en el plato y sometida a diferentes velocidades de corte, obteniendo como resultado la viscosidad a su correspondiente velocidad de corte.

Se empleo entre 0.5 y 2g de material para cada determinación, dependiendo de la viscosidad del mismo, ya que es necesario que la muestra recubra en su totalidad la geometría del cono.

### 6.7.6. Morfología

La morfología fue analizada en los materiales obtenidos para los dos diferentes procesos. Para ello, se utilizó el equipo de microscopía electrónica de transmisión (TEM) modelo JSM-7401F de JEOL. Se utilizaron como muestras las probetas inyectadas de producto final, las cuales fueron previamente cortadas utilizando un ultramicrotomo criogénico marca LEICA con cuchilla de diamante a una temperatura de -120°C, esto con la finalidad de no deformar la morfología de la fase dispersa al momento del corte. Dichos cortes fueron obtenidos con un espesor aproximado de 100 nm y posteriormente teñidos con tetraóxido de osmio para contrastar las fases. A partir de la micrografía obtenida, se determinó el diámetro promedio de partícula ( $D_p$ ) y la fracción volumen ( $\phi$ ) de la fase dispersa.

## **6.8. Pruebas de desempeño del HIPS.**

Al igual que en la caracterización, dependiendo del proceso de obtención de los diversos materiales, se aplicaron diferentes pruebas de desempeño para cada uno de ellos.

### **6.8.1. Resistencia al impacto**

La resistencia al impacto se determinó mediante el método de impacto IZOD para los materiales obtenidos en el proceso batch y continuo de igual forma. Se utilizaron para esta medición probetas inyectadas con dimensiones de acuerdo a la norma ASTM D-256. El método consiste en impactar una probeta con muesca, utilizando un péndulo de energía conocida. Las pruebas fueron realizadas en un equipo CSI modelo 137.

### **6.8.2. Resistencia a la tensión**

Se llevaron a cabo pruebas de resistencia a la tensión a los diferentes materiales sintetizados (proceso batch y continuo) en un equipo Universal Instron, modelo 1122 de acuerdo a la norma ASTM D-638 a partir de las probetas previamente inyectadas. Con la pendiente de la curva esfuerzo deformación, se determinó también el módulo de Young.



## **VII. DISCUSION DE RESULTADOS**

Esta sección de discusión de resultados, se encuentra sub-dividida en cuatro secciones. En la sección 7.1 se presentan y discuten los resultados referentes al proceso batch, con principal énfasis en el fenómeno de inversión de fases, el cual determina las características morfológicas del producto final. En la 7.2 se analiza la síntesis de HIPS en un proceso continuo con un enfoque en la formación de la morfología. En la 7.3 se detalla el análisis del desempeño mecánico de los HIPS obtenidos en batch y continuo en función de diferentes características moleculares y morfológicas. Finalmente, en la sección 7.4 se compara la resistencia al impacto entre los diferentes materiales sintetizados en proceso batch y continuo bajo una misma condición experimental.

Cabe hacer mención que la importancia de la síntesis de los materiales en el proceso batch, radica en que en esta etapa se determinaron las condiciones apropiadas de síntesis en cuanto a concentraciones de monómeros, tipo de iniciador y principalmente para determinar el punto de inversión de fases en función de la conversión. El conocimiento generado, fue empleado posteriormente en la síntesis de los diversos materiales en proceso continuo.

### **7.1. Determinación del punto de la inversión de fases en la etapa masa durante la síntesis de HIPS en un proceso batch.**

Como se mencionó en secciones precedentes, durante la inversión de fases se establece la morfología en el HIPS, la cual a la postre determinará sobre las propiedades finales. Ahora bien, cuando se lleva a cabo la síntesis de HIPS en un proceso masa-suspensión (caso que nos compete), es de suma importancia que la inversión de fases ocurra en la primer etapa, ya que si se continúa la polimerización en suspensión, no habiendo ocurrido la inversión de fases, el material final presentará propiedades deficientes. Lo anterior, debido a la formación de un sistema totalmente reticulado. En este sentido, es necesario determinar la instancia en la que se lleva a cabo dicho fenómeno, a fin de asegurar su ocurrencia.

La técnica más confiable para llevar a cabo la determinación del fenómeno de inversión de fases es la microscopía electrónica de transmisión (TEM) ya que mediante la toma de micrografías a diferentes conversiones, se observa visualmente el fenómeno. Por otra parte, el proceso de observación y preparación de muestras es muy tardado y complejo (acondicionamiento de muestra para preparación de pirámide, corte criogénico de la muestra, tinción y observación). Por esto, adicionalmente se han desarrollado otras técnicas para determinar la inversión de fases, las cuales se basan en utilizar como indicadores a la viscosidad y a la capacidad calorífica (*Díaz de León, 2007*). En esta sección se discute la influencia de las diferentes variables de síntesis sobre la inversión de fases, tomando como indicador del evento, el comportamiento de la viscosidad.

Dicho comportamiento de la viscosidad sobre el intervalo de inversión de fases se puede presentar de dos maneras, como un máximo y mínimo en la viscosidad o como un aumento exponencial de la misma. El primer comportamiento citado, se explica teniendo en cuenta lo siguiente: al inicio de la reacción el sistema está comprendido por una sola fase estireno/hule, sin embargo inmediatamente después de que ocurre la polimerización del estireno, ocurre una separación y dispersión de la fase de estireno/PS (fase dispersa) en la fase de estireno/PB (fase continua), a medida que la polimerización avanza, la viscosidad tiende a incrementar debido principalmente a la producción de PS. Asimismo, los volúmenes de ambas fases comienzan a equipararse. Una vez que los volúmenes se igualan, (ocurrencia del máximo en la curva de viscosidad) se establece un periodo de co-continuidad, y a partir de este punto la viscosidad comienza a disminuir debido a su menor resistencia al flujo en comparación con un sistema disperso. Una vez que se produce la suficiente cantidad de PS, como para perturbar la región de co-continuidad, se genera ahora la dispersión de la fase estireno/hule en la fases estireno/PS, comenzando ahora el incremento en la viscosidad. Posteriormente la viscosidad aumenta por la producción de PS y mantiene el comportamiento típico exponencial ocurrente en este tipo de polimerizaciones.

### 7.1.1. Efecto de la concentración de polibutadieno sobre la inversión de fases.

En la Tabla 7.1 se reportan los intervalos de conversión donde tiene lugar la inversión de fases, determinados a partir del comportamiento de la viscosidad mostrado en las Figuras 7.1-7.4. La Tabla 7.2 muestra la ecuación de la línea recta a la cual se ajustan los valores de conversión obtenidos de la etapa masa. Los valores de la pendiente de las distintas ecuaciones a pesar de no presentar una variación tan considerable entre ellos, nos permiten identificar las posibles tendencias en función de las distintas variables de síntesis.

Tabla 7.1 Rango de conversión en el intervalo de inversión de fases para los diversos materiales sintetizados.

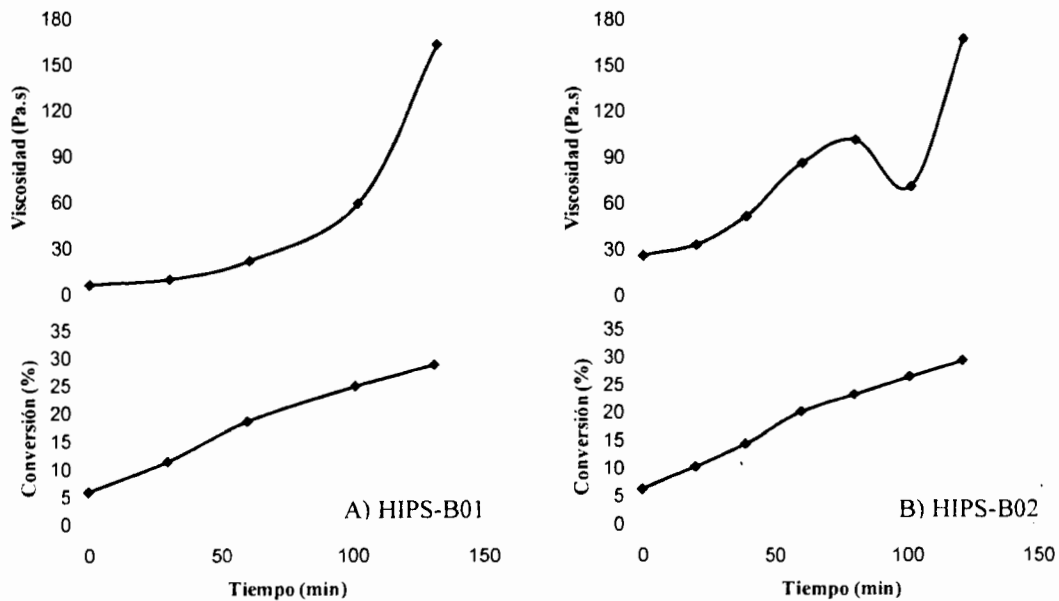
REACCION	Clave de síntesis	Intervalo de conversión en la IF	Mn (g/mol)
HIPS-B01	[6-2-0]	18.5-24.8	125,000
HIPS-B02	[10-2-0]	23.1-26.3	118,000
HIPS-B03	[6-6-0]	11.5-14.7	120,000
HIPS-B04	[10-6-0]	17.0-23.6	114,000
HIPS-B05	[3.6-2-2.4]	11.7-13.4	117,000
HIPS-B06	[6-2-4]	12.2-13.9	123,000
HIPS-B07	[3.6-6-2.4]	11.0-13.5	122,000
HIPS-B08	[6-6-4]	13.1-17.1	109,000

IF: Inversión de fases; Mn: Peso molecular promedio en número

Tabla 7.2 Pendientes y correlaciones de los gráficos de Conversión vs Tiempo al ajustar a una línea recta los valores de conversión obtenidos de la etapa masa para los HIPS sintetizados.

Clave del material	Clave de síntesis	Ecuación de tendencia	Correlación ( $R^2$ )
HIPS-B01	[6-2-0]	$y = 0.176x + 6.528$	0.989
HIPS-B02	[10-2-0]	$y = 0.193x + 6.912$	0.989
HIPS-B03	[6-6-0]	$y = 0.177x + 3.885$	0.990
HIPS-B04	[10-6-0]	$y = 0.222x + 4.312$	0.998
HIPS-B05	[3.6-2-2.4]	$y = 0.153x + 4.956$	0.988
HIPS-B06	[6-2-4]	$y = 0.153x + 4.881$	0.960
HIPS-B07	[3.6-6-2.4]	$y = 0.177x + 4.775$	0.992
HIPS-B08	[6-6-4]	$y = 0.166x + 6.795$	0.972

Por su parte, las Figuras 7.1-7.4 muestran el comportamiento de viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización de los diferentes HIPS sintetizados (bajo contenido de AN, alto contenido de AN e incorporación de copolímero SB) en función de la concentración de PB. Haciendo una mención importante en que antes de obtener la primer muestra a “tiempo cero”, se parte de un tiempo de precalentamiento para alcanzar la temperatura de 110°C por lo que, a “tiempo cero”, ya se cuenta con cierto porcentaje de conversión.



**Figura 7.1** Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización para un incremento en la concentración de PB. Sistema con 2% de AN. A) HIPS-B01 [6-2-0]; B) HIPS-B02 [10-2-0]

En la Figura 7.1 (donde se analiza el efecto de la concentración de PB empleando la menor concentración de AN), se aprecia que al aumentar el contenido de hule A)  $\rightarrow$  B) se presenta un incremento en la velocidad de polimerización, (tomando como referencia el aumento en el valor de la pendiente mostrado en la Tabla 7.2 para ambas reacciones, 0.176 y 0.193, respectivamente), obteniendo mayores conversiones de poliestireno a menores tiempos. Este comportamiento se debe a que un incremento en el contenido de hule en el sistema, implica una disminución en la concentración de monómero, de manera que la concentración de radicales disponible para el monómero es mayor (todas las reacciones se llevaron a cabo utilizando la misma concentración de iniciador), teniendo como consecuencia un incremento en la velocidad de polimerización. Dicho efecto deriva

también en la obtención de un menor peso molecular del poliestireno mostrado también en la Tabla 7.1.

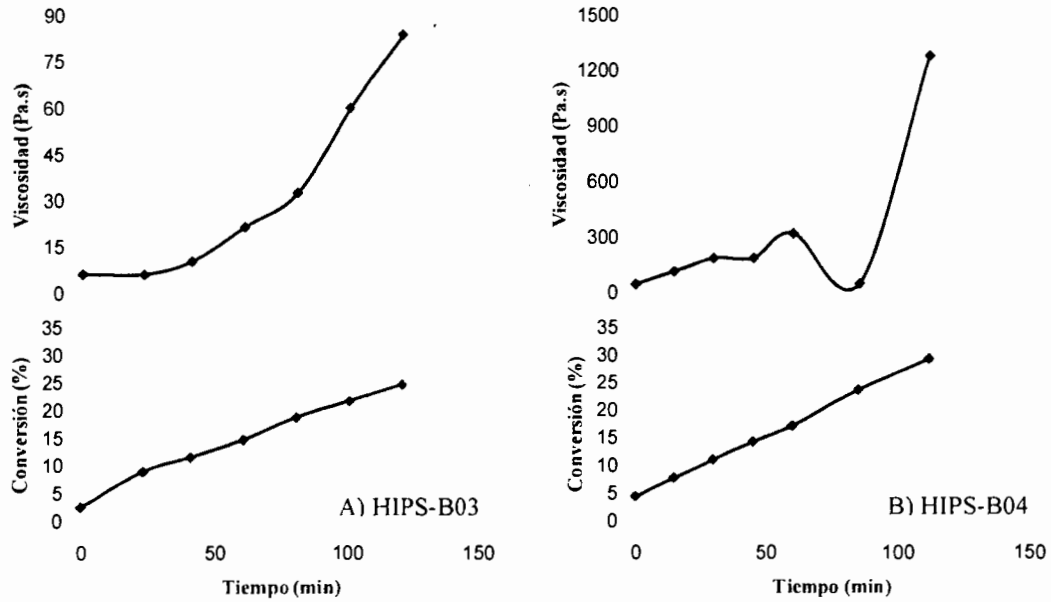


Figura 7.2 Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización para un incremento en la concentración de PB. Sistema con 6% de AN. A) HIPS-B03 [6-6-0]; B) HIPS-B04 [10-6-0]

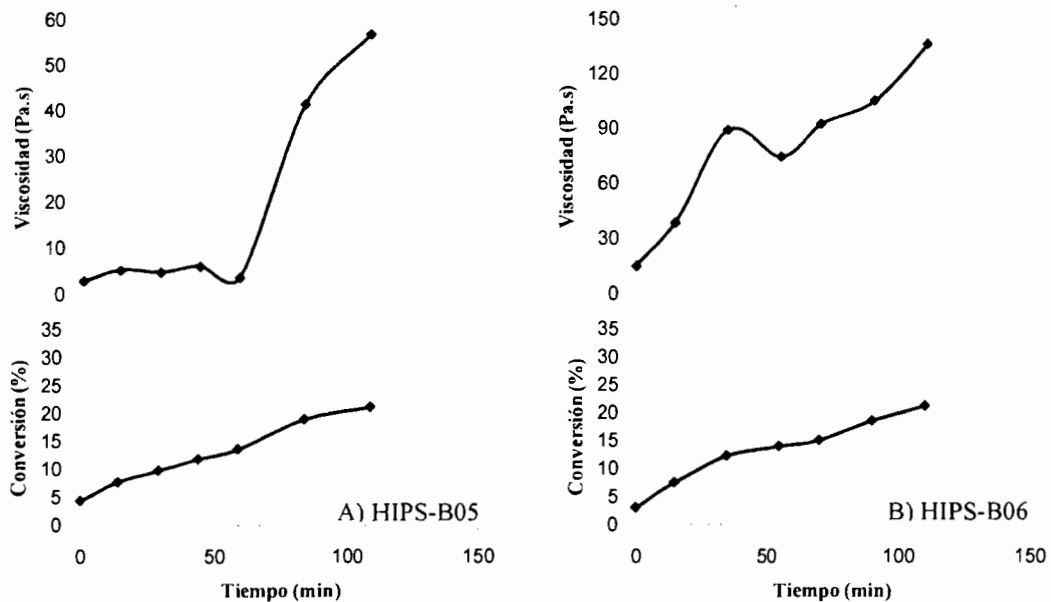
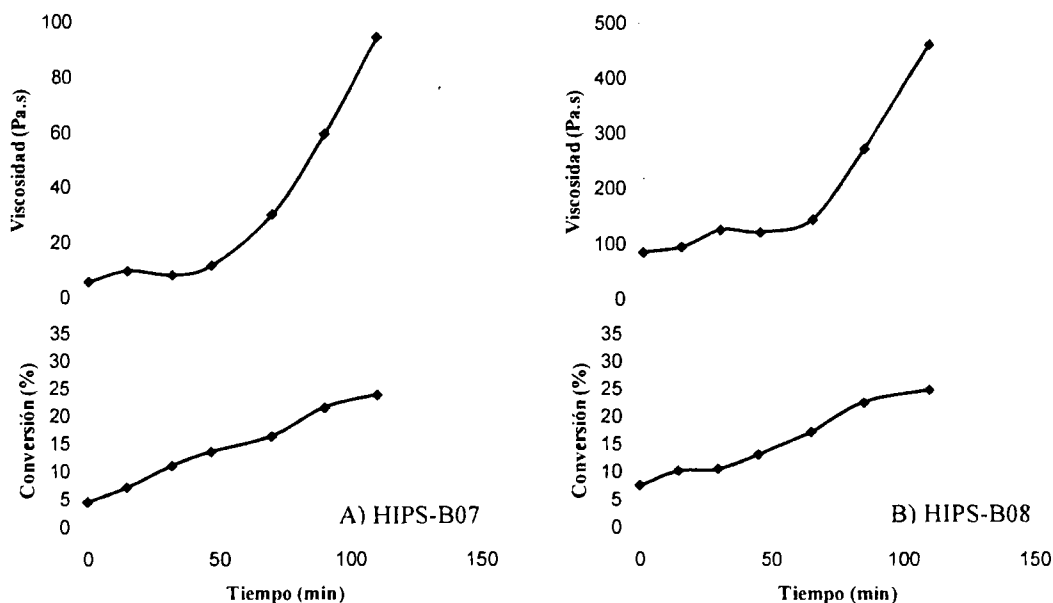


Figura 7.3 Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización para un incremento en la concentración de hule. Sistema con 2% de AN. A) HIPS-B05 [3.6-2-2.4]; B) HIPS-B06 [6-2-4]



**Figura 7.4** Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización para un incremento en la concentración de hule. Sistema con 6% de AN. A) HIPS-B07 [3.6-6-2.4]; B) HIPS-B08 [6-6-4]

En lo que corresponde a la viscosidad, en la Figura 7.1A se muestra un cambio exponencial entre el 18.5 y 24.8 % de conversión. En este intervalo de conversión tiene lugar la inversión de fases. Sin embargo, la inversión de fases, también puede presentar un máximo y un mínimo en la viscosidad durante la polimerización, como se explicó anteriormente, tal y como ocurre en la síntesis de HIPS mostrado en la Figura 7.1B, donde se muestra este comportamiento en un rango de conversión de entre el 23.1 y 26.3%, posterior al cual se observa un aumento exponencial en la viscosidad.

Ahora bien, al realizar una comparación entre la Figura 7.1A y 7.1B, se observa como el aumento en la concentración de PB, desplaza la región de inversión de fases hacia mayores conversiones. Esto se debe a que al tener una mayor cantidad de hule, es necesario también una mayor cantidad de PS para igualar la relación de volúmenes, obtener la co-continuidad y posteriormente llevarse a cabo la inversión de fases.

Al analizar la Figura 7.2A y 7.2B (donde se analiza el efecto de la concentración de PB empleando una mayor concentración de AN), se observa el mismo comportamiento que en la Figura anterior. Es decir un aumento en la velocidad de polimerización es provocado por un incremento en la concentración de PB (dado por un incremento en el valor de la pendiente de acuerdo a la Tabla 7.2, 0.177 y 0.222, respectivamente), obteniéndose un menor peso molecular en el PS producido. En lo que respecta al punto de inversión de fases, este se presenta en la Figura 7.2A en un rango de conversión de entre 11.5 y 14.7%. Por su parte, en Figura 7.2B ocurre entre 17 y 23.6% de conversión. Presentándose de igual manera un corrimiento del punto de IF hacia mayores conversiones debido al aumento en la concentración del hule.

En la Figura 7.3 (donde se analiza el efecto de la concentración de PB empleando la adición de copolímero SB y menor concentración de AN), se observa que contrariamente a lo expuesto en las Figuras anteriores, el incremento en la concentración de polibutadieno en sistemas que contienen copolímero SB no sufren modificación significativa en la velocidad de polimerización. Siendo esto corroborado por el valor de la pendiente mostrado en la Tabla 7.2. Pese a esto, existe un ligero aumento en el peso molecular de la matriz.

A pesar de que en este trabajo de investigación no se realizaron experimentos de repartición de especies (iniciador, AN y estireno) entre las fases de estireno/hule y estireno/PS durante la polimerización. Se encuentra reportado que el iniciador no se distribuye de manera equitativa entre las fases (*Ludwico*, 1975). Inclusive, cuando se adicionan copolímeros SB en la síntesis de HIPS, existe una marcada tendencia por parte del iniciador en ubicarse preferentemente en la fase donde se encuentra el copolímero SB, es decir en la fase estireno/hule. Este evento puede conducir inevitablemente a modificaciones en el peso molecular del PS producido en la fase estireno/PS, como así también en la velocidad de polimerización. En nuestro caso, la introducción del acrilonitrilo también se sugiere puede estar modificando los repartos de especies y en ese mismo sentido realizar cambios no previstos en el comportamiento cinético o de crecimiento de especies. Con lo anterior expuesto, podemos apreciar que la presencia de distintas especies durante la síntesis de HIPS, puede afectar el rumbo de la polimerización en donde los resultados en algunos casos pueden o no encontrar una correlación. Por su parte, el punto de inversión de

fases ocurre en el rango de conversión del 11.7-13.9 % aun con el aumento de concentración de hule.

Finalmente en la Figura 7.4 (donde se analiza el efecto de la concentración de PB empleando la adición de copolímero SB y mayor concentración de AN) se observa que al aumentar la concentración de hule, la velocidad de polimerización también se mantiene sin cambios significativos, lo cual es verificado en la Tabla 7.2 con el valor de las pendientes de la línea de tendencia. En lo que respecta al punto de inversión de fases, el rango de se mantiene entre un 11 y 17.1% de conversión con el incremento en la concentración de hule. Es claro notar que el incremento en la concentración de hule, al traer consigo un aumento en la viscosidad Figura 7.4B, requiere de mayor cantidad de PS (aproximadamente un 3 % de conversión respecto al requerido en la Figura 7.4A) para superar el periodo de co-continuidad y provocar la inversión de fases.

### **7.1.2. Efecto de la concentración de acrilonitrilo sobre la inversión de fases.**

A continuación se presentan los resultados de la comparación entre los diferentes sistemas (para una baja concentración de PB, alta concentración de PB e incorporación de SB), para estudiar el efecto de la concentración del AN sobre el fenómeno de IF. Dichos resultados son esquematizados en las Figuras 7.5-7.8.

En lo que respecta al aumento en la concentración de acrilonitrilo (del 2 al 6%) para los sistemas que contienen 6% de hule, vemos en la Figura 7.5 que el punto de inversión de fases se desplaza hacia menores conversiones. Para explicar este comportamiento, es necesario tener en cuenta lo siguiente: Durante la polimerización del HIPS ocurren dos distintos eventos importantes, dependientes totalmente de la cantidad de PS formado durante la polimerización. Uno de ellos tiene que ver con la separación de fases para formar las fases estireno/hule y estireno/PS, y tiene lugar a bajas conversiones de PS. El otro evento es propiamente la inversión de fases, el cual dependerá entre otras condiciones, de la separación inicial de fases.



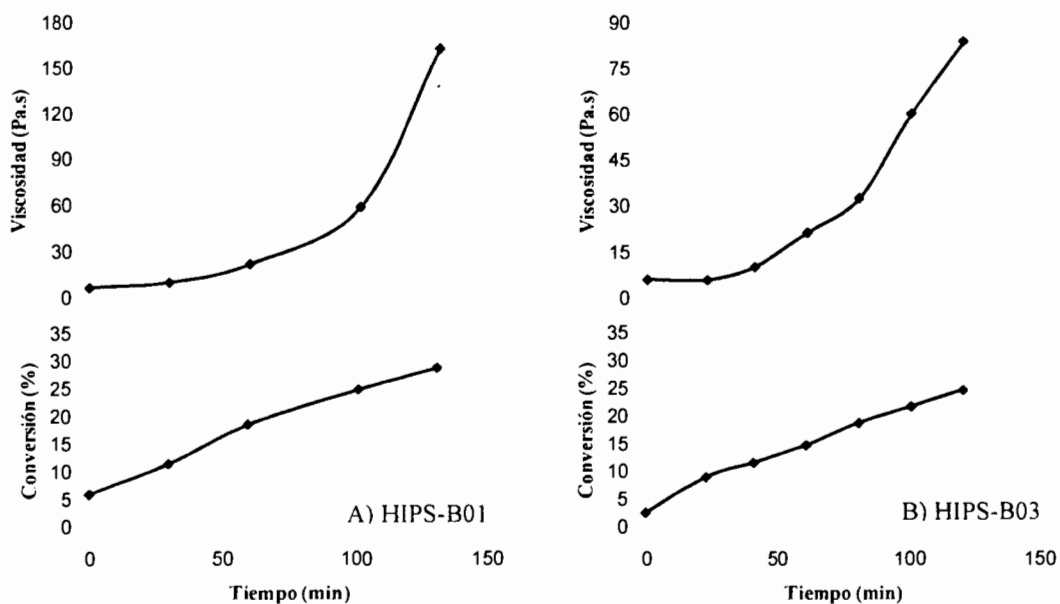


Figura 7.5 Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización para un incremento en la concentración de AN. Sistema con 6% de PB. A) HIPS-B01 [6-2-0]; B) HIPS-B03 [6-6-0]

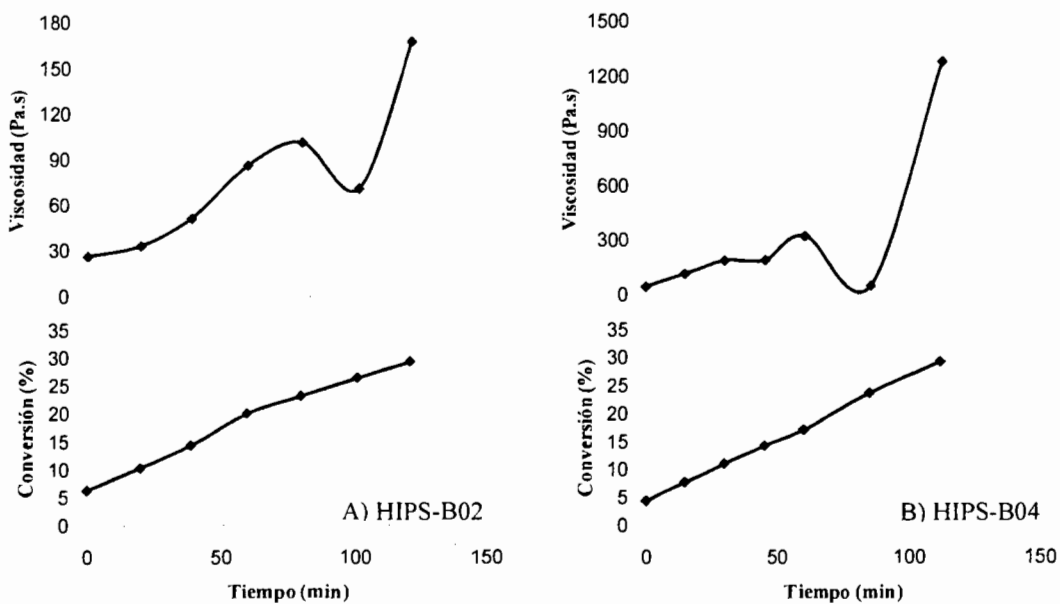


Figura 7.6 Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización para un incremento en la concentración de AN. Sistema con 10% de PB. A) HIPS-B02 [10-2-0]; B) HIPS-B04 [10-6-0]

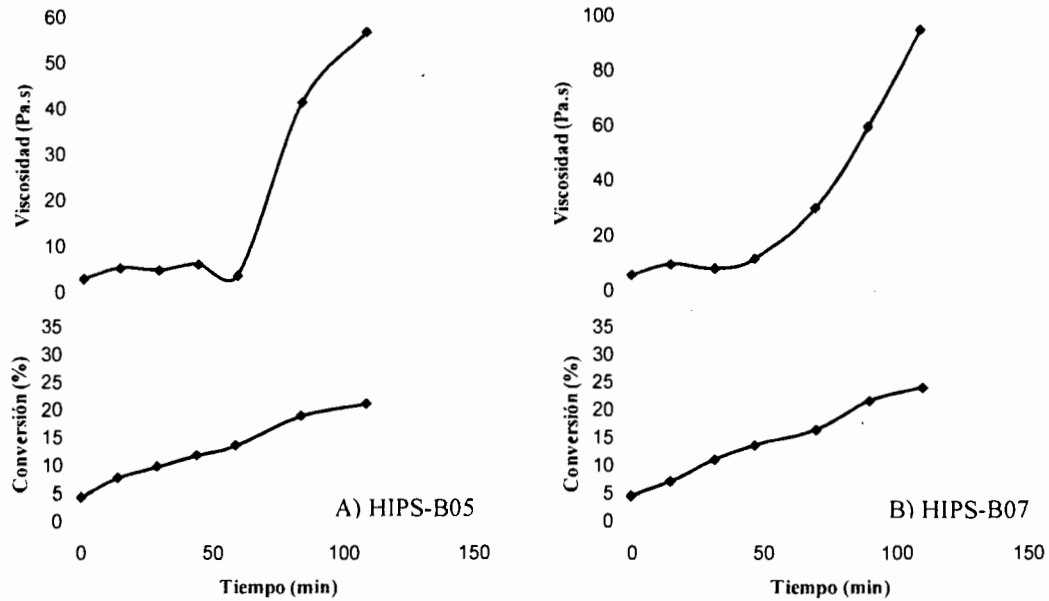


Figura 7.7 Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización para un incremento en la concentración de AN. Sistema con 6% de hule. A) HIPS-B05 [3.6-2-2.4]; B) HIPS-B07 [3.6-6-2.4]

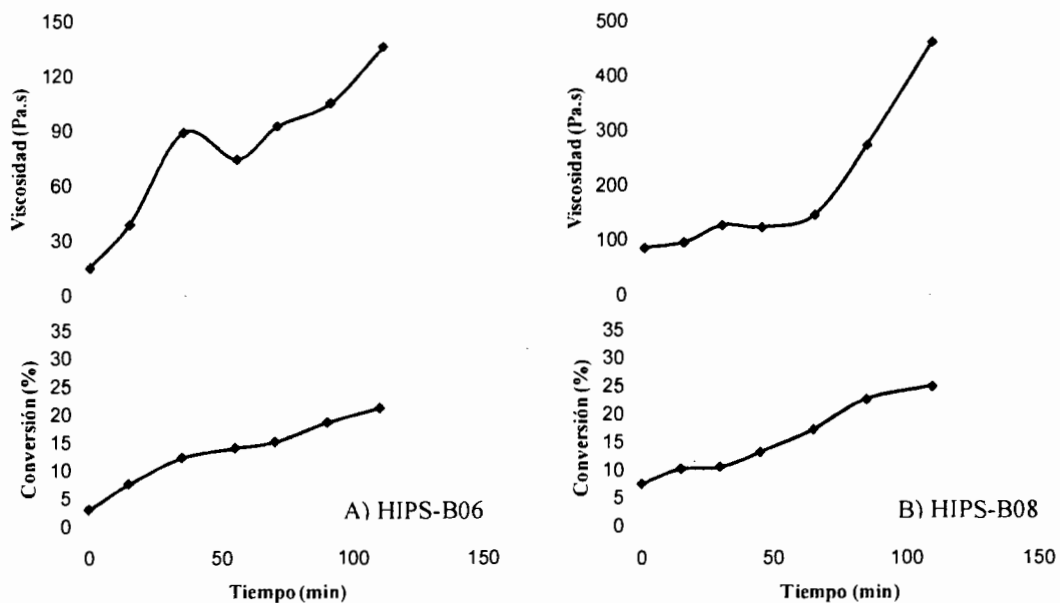


Figura 7.8 Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización para un incremento en la concentración de AN. Sistema con 10% de hule. A) HIPS-B06 [6-2-4]; B) HIPS-B08 [6-6-4]

Así entonces, en la medida que ocurra una rápida separación de fases, en la que participe una pequeña cantidad de PS producido, a la postre, la inversión de fases también requerirá de una menor cantidad de PS para su ocurrencia. Por ello, al agregar el acrilonitrilo se favorece la separación de fases por la inestabilidad termodinámica que provoca en el sistema. En este sentido, al existir una pronta separación de fases, el punto de inversión de fases se favorece y ocurre en una menor conversión. De manera similar al comportamiento mostrado en la figura anterior, en la Figura 7.6 la cual representa al sistema con 10% de hule, se observa un corrimiento del punto de inversión de fases hacia menores conversiones al agregar una mayor concentración de acrilonitrilo.

Al incrementar el contenido de acrilonitrilo en sistemas con un 6% de Hule (del cual un 60% está presente como PB y 40% como bloques de polibutadieno en el copolímero SB), se observa en la Figura 7.7B que el desplazamiento experimentado en el punto de inversión de fases se mueve hacia menores conversiones, lo cual sugiere que la presencia del copolímero SB en conjunto con el AN en altas concentraciones favorecen una rápida separación de fases y por ende también una inversión de fases en una menor cantidad de PS formado.

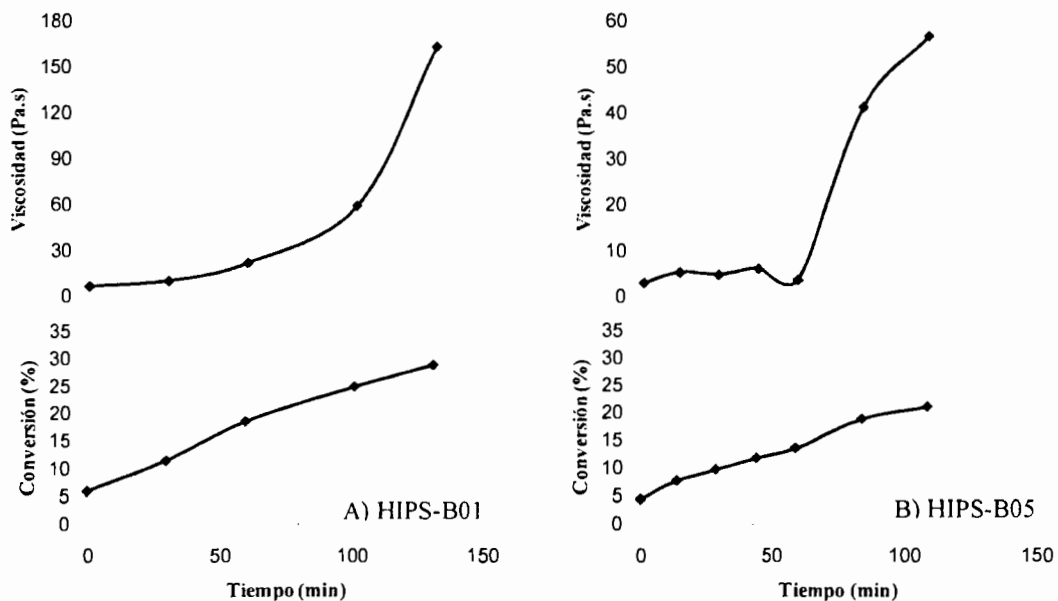
En los sistemas en los que se tiene una concentración de hule del 10% (Figura 7.8), se muestra un comportamiento similar, al observado en la Figura 7.7 (para el HIPS con menor hule), ya que el rango de conversión donde se da el punto de inversión de fases va de 12.2 a 17.1%.

Por otro lado, se puede observar en las figuras anteriores, que un aumento en la concentración de acrilonitrilo deriva en un aumento en la velocidad de polimerización, (ver valores de la pendiente en la Tabla 7.2), este comportamiento provoca también un aumento en la viscosidad del sistema debido precisamente a la mayor cantidad de polímero formado. Sin embargo, la influencia del AN sobre el peso molecular no es significativa, por esto no se observan diferencias sustanciales en el  $M_n$  al agregar una mayor cantidad de AN.

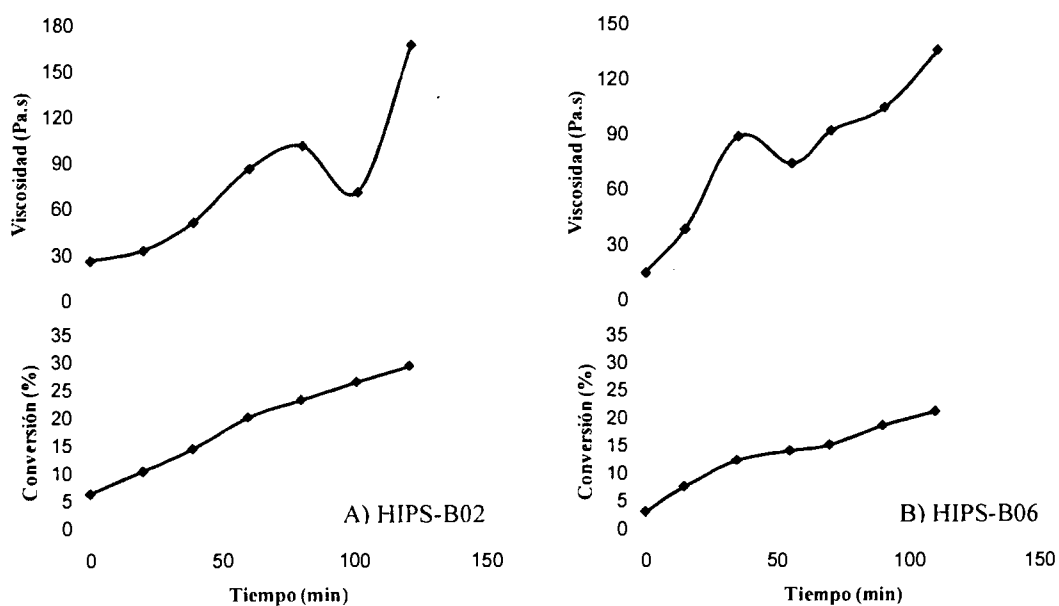
### 7.1.3. Efecto de la incorporación de SB sobre la inversión de fases.

Para llevar a cabo el análisis de la influencia que provoca el incorporar un copolímero SB al sistema, se presentan a continuación las Figuras 7.9-7.12 donde se muestran los resultados de los diferentes sistemas en lo que respecta a la determinación del punto de inversión de fases.

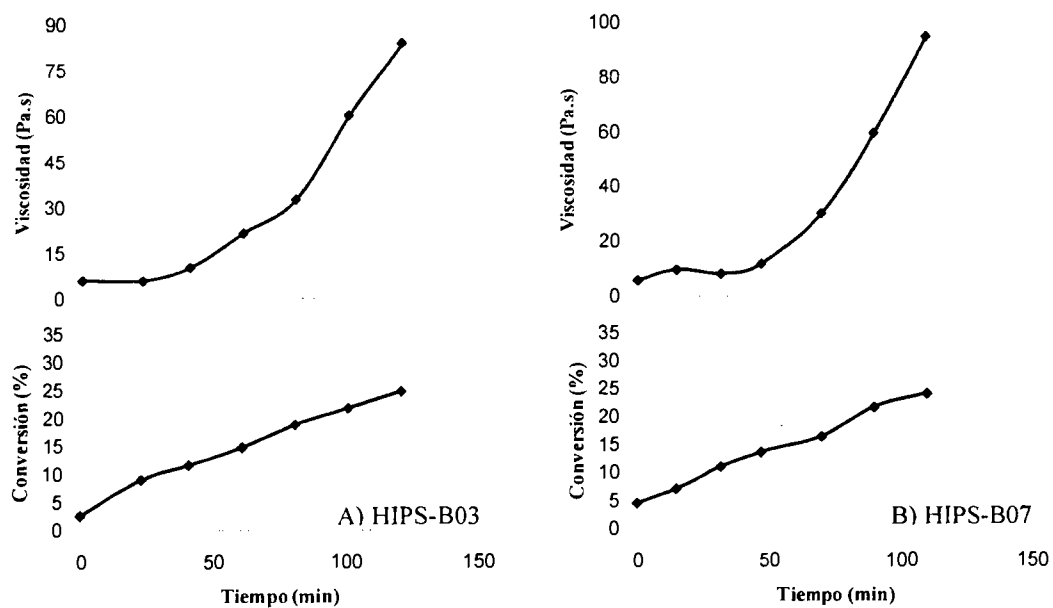
En la sección precedente fue mostrado que de manera general un aumento en la concentración de acrilonitrilo ocasiona un desplazamiento del punto de inversión de fases hacia menores conversiones debido a que la incompatibilidad entre los diversos componentes de la receta (monómeros y hule) facilita la separación de fases y con esto la inversión de fases.



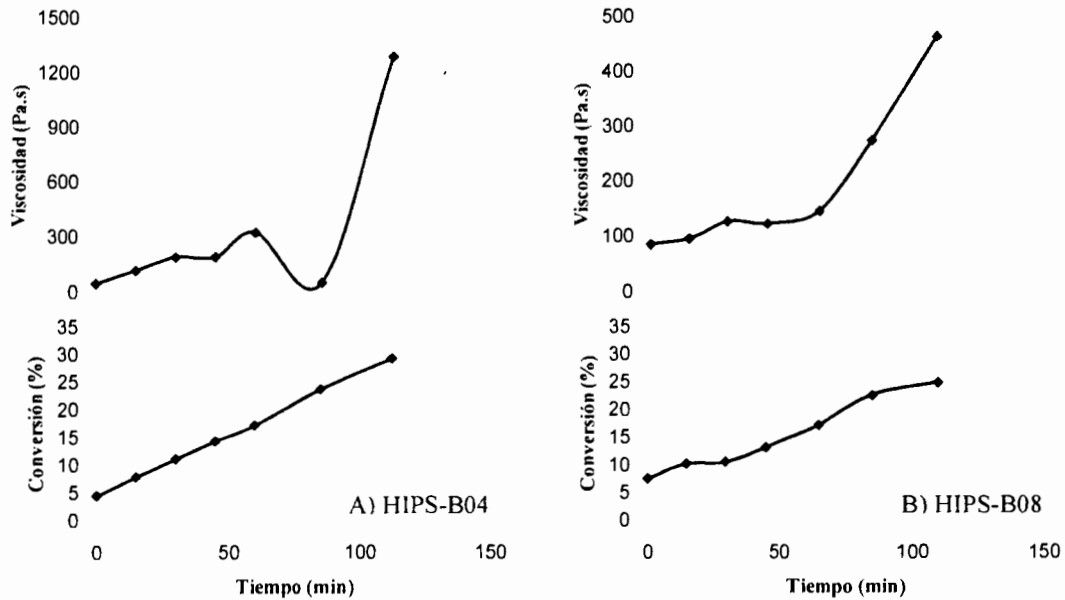
**Figura 7.9** Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización al agregar un copolímero SB al sistema con 6% de hule y una concentración de AN del 2%. A) HIPS-B01 [6-2-0]; B) HIPS-B05 [3.6-2-2.4]



**Figura 7.10** Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización al agregar un copolímero SB al sistema con 10% de hule y una concentración de AN del 2%. A) HIPS-B02 [10-2-0]; B) HIPS-B06 [6-2-4]



**Figura 7.11** Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización al agregar un copolímero SB al sistema con 6% de hule y una concentración de AN del 6%. A) HIPS-B03 [6-6-0]; B) HIPS-B07 [3.6-6-2.4]



**Figura 7.12** Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización al agregar un copolímero SB al sistema con 10% de hule y una concentración de AN del 6%. A) HIPS-B04 [10-6-0]; B) HIPS-B08 [6-6-4]

Generalmente para un sistema sin AN en el que se adiciona un copolímero SB, la inversión de fases sufre un corrimiento hacia mayores conversiones debido a que el poliestireno del SB compatibiliza las fases y con esto se retrasa la separación y posterior inversión de fases. En este caso de estudio el comportamiento es atípico ya que al agregar un copolímero SB a un sistema que contiene AN el punto de inversión de fases se desplaza hacia menores conversiones, lo cual puede atribuirse de nueva cuenta a la inestabilidad termodinámica que generan conjuntamente la incorporación de AN y el SB.

Así, en la Figura 7.9, se observa que al agregar el copolímero SB al sistema de 6% de PB y 2% de AN (Figura 7.9B), el punto de inversión de fases se desplaza hacia conversiones menores. De igual manera se observa una disminución en la viscosidad y un decremento en la velocidad de la reacción. Pudiendo explicar la disminución de la viscosidad a partir de que se tiene una mayor inestabilidad termodinámica, lo que favorece la separación de fases y por ende una menor viscosidad. Asimismo, el hecho de incorporar

el copolímero SB, el cual presenta una menor viscosidad que el PB, al momento de sustituirlo en la receta, la viscosidad también tenderá a disminuir.

De manera similar al sistema anterior, en la Figura 7.10 se muestra un desplazamiento hacia menores conversiones en el punto de inversión de fases acompañado de una disminución en la velocidad de reacción para una concentración global de 10% de PB y 2% de AN. Explicando este comportamiento de manera semejante al sistema anterior.

En la Figura 7.11 se muestran los sistemas con 6% de Hule y 6% de AN mostrando que con la adición del 40% de PB presente en el copolímero SB (para obtener así el 6% de hule total), contrariamente a los sistemas anteriores, no se presenta una disminución en la velocidad de reacción ni viscosidad, manteniendo el punto de inversión de fases en un rango similar con o sin la adición del copolímero SB.

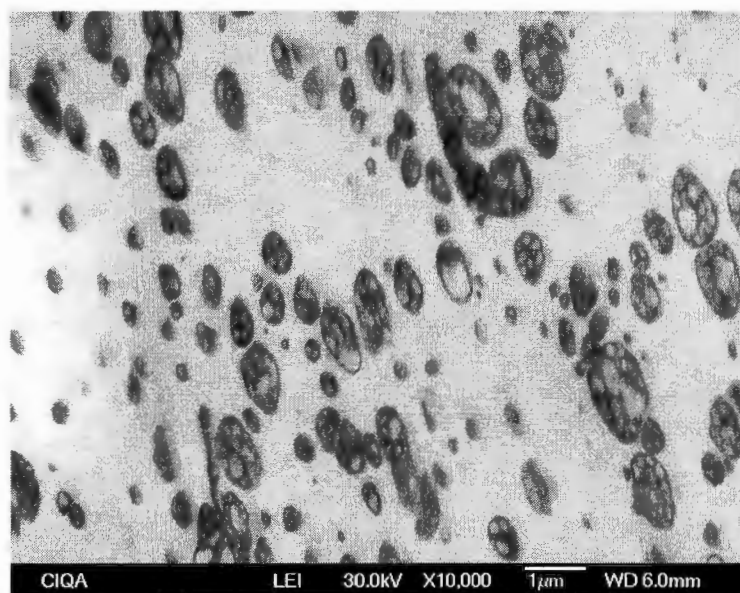
Finalmente en la Figura 7.12 se observa que al adicionar el copolímero SB a fin de equiparar la concentración de PB en un 10 % y en presencia de 6 % de AN, el punto de IF se corre hacia menores conversiones provocado por la combinación de la adición del copolímero SB con el AN. Explicándose este comportamiento de manera semejante a los sistemas antes analizados de las Figuras 7.9 y 7.10.

#### **7.1.4. Morfología final en proceso batch.**

Los diversos fenómenos presentados a lo largo de la etapa masa y en especial en el punto de inversión de fases, influyen en la formación de la morfología final. A continuación en las Figuras 7.13-7.20 se presentan las morfologías finales obtenidas para cada reacción, las cuales, cabe mencionar, que son del tipo salame en todos los materiales obtenidos. Igualmente, en todos los casos, la morfología desarrollada pone en evidencia la ocurrencia de la inversión de fases, ya que existe una dispersión de partículas en una fase continua. Sin excepción, las morfologías presentan múltiples oclusiones aunque sus dimensiones varían considerablemente de un material a otro. Por ejemplo, al incrementar el contenido de hule ya sea de PB solo o bien de PB con la adición de PB presente en el copolímero SB, existe un aumento en el tamaño aparente de la partícula, lo cual se atribuye fundamentalmente al

aumento de viscosidad al momento de ocurrir la inversión de fases. Ya que ante una misma velocidad de agitación, la dispersión de un sistema más viscoso derivará en partículas de mayor tamaño. Sin embargo el aumento en el tamaño aparente de la de partícula es más relevante al introducir el PB con la adición de PB presente en el copolímero SB, lo cual denota la existencia de un material con una morfología altamente inestabilizada; es decir la morfología generada con dicha formulación, presenta una mayor tensión interfacial, comparada con la generada únicamente con el PB como hule. Esto corrobora lo anteriormente expuesto sobre el comportamiento del sistema de PB con la adición de PB presente en el copolímero SB, el cual al presentar una mayor inestabilidad termodinámica, desplaza el intervalo de inversión de fases hacia bajas conversiones.

Es importante mencionar que estos comportamientos dependen sin lugar a dudas de la presencia del acrilonitrilo quién a pesar de no manifestar grandes cambios por sí solo, es indispensable su presencia para provocar las inestabilidades termodinámicas entre las fases y provocar que el copolímero SB no actué como estabilizador de fases en una síntesis de HIPS.



**Figura 7.13** Morfología obtenida para la reacción HIPS-B01 [6-2-0] en proceso batch.



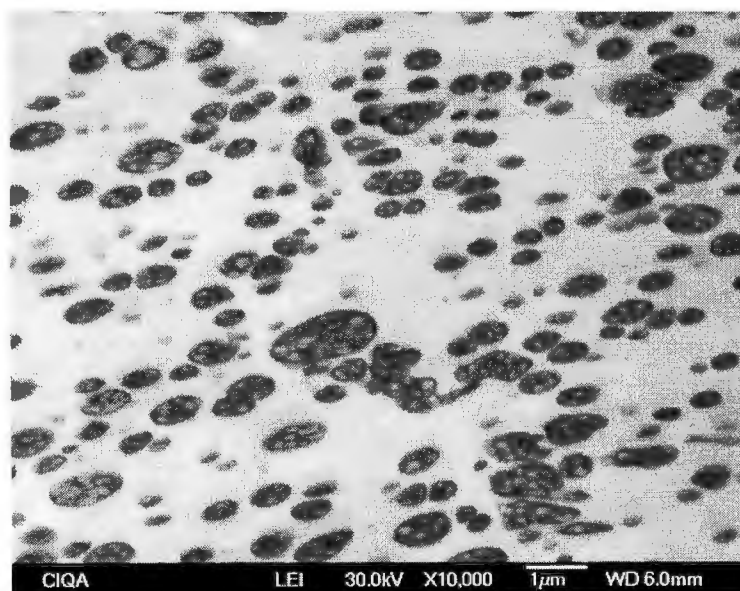


Figura 7.14 Morfología obtenida para la reacción HIPS-B02 [10-2-0] en proceso batch.

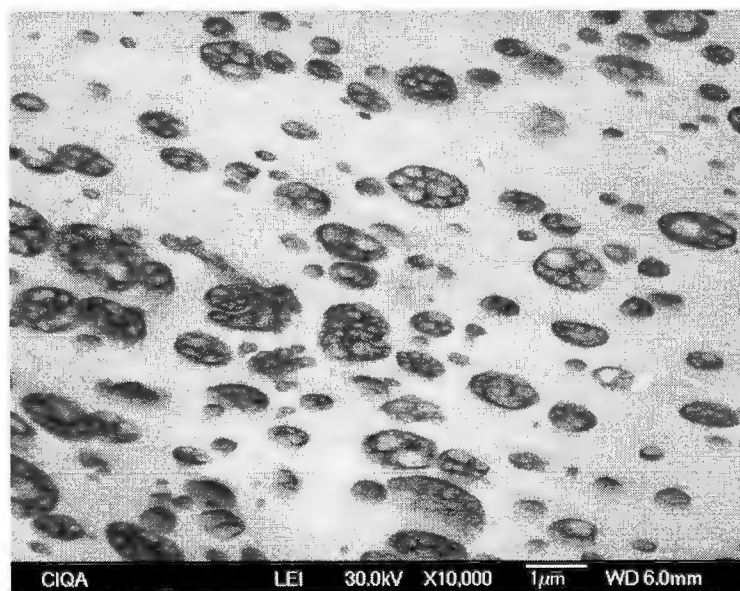
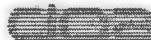


Figura 7.15 Morfología obtenida para la reacción HIPS-B03 [6-6-0] en proceso batch.



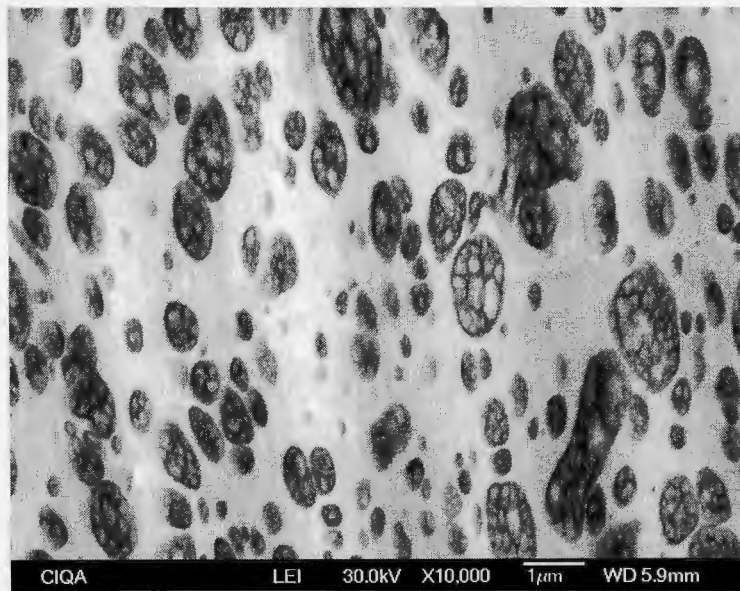


Figura 7.16 Morfología obtenida para la reacción HIPS-B04 [10-6-0] en proceso batch.

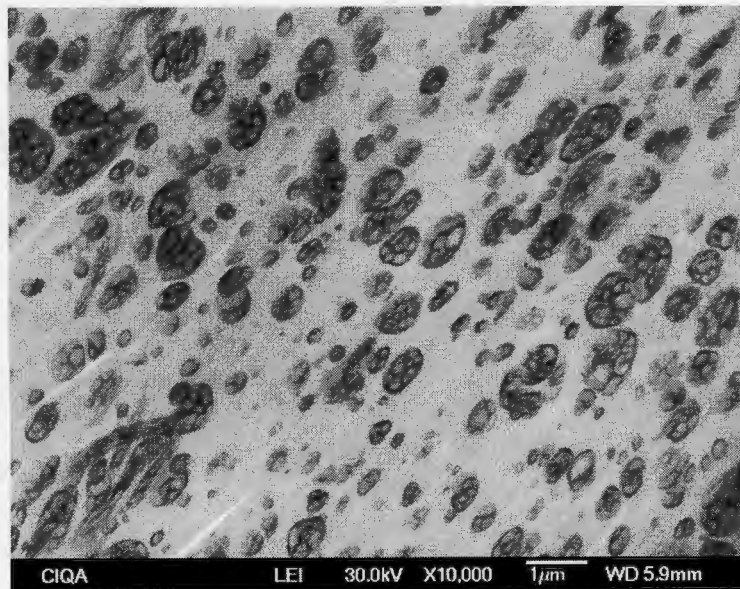


Figura 7.17 Morfología obtenida para la reacción HIPS-B05 [3.6-2-2.4] en proceso batch.

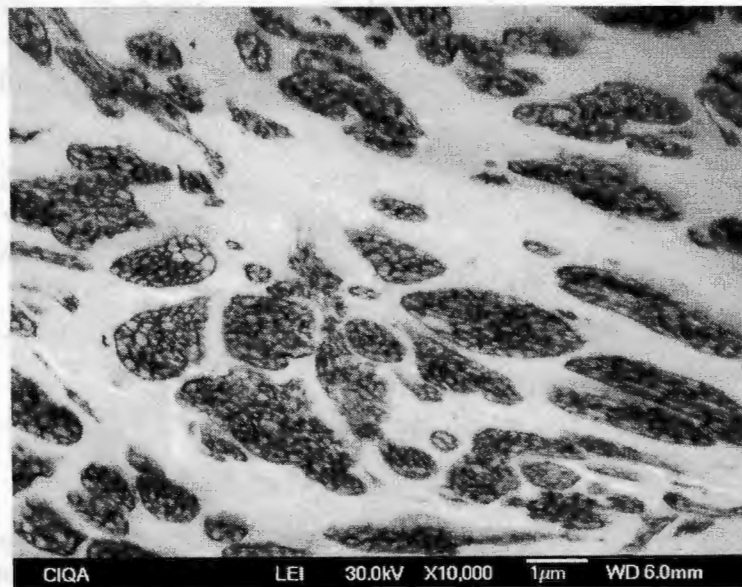


Figura 7.18 Morfología obtenida para la reacción HIPS-B06 [6-2-4] en proceso batch.

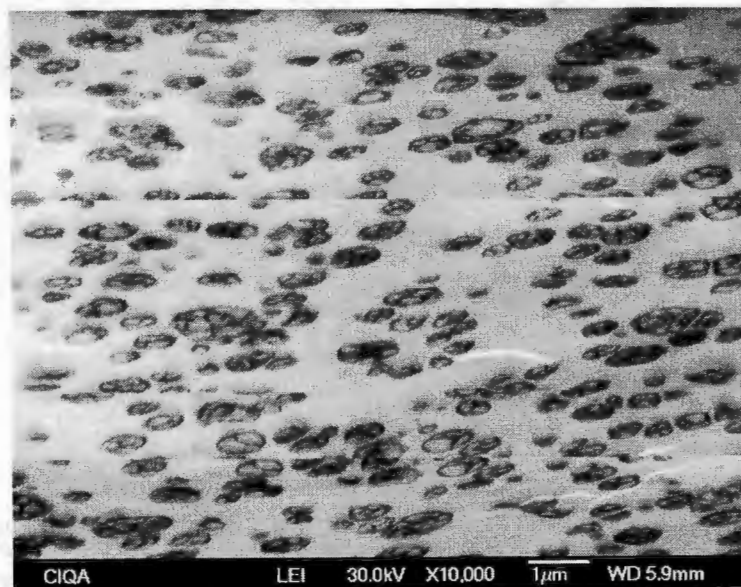


Figura 7.19 Morfología obtenida para la reacción HIPS-B07 [3.6-6-2.4] en proceso batch.

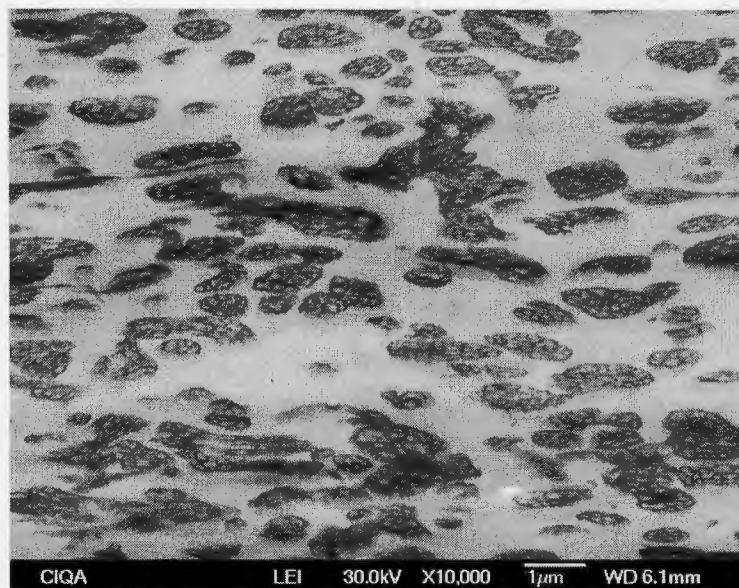


Figura 7.20 Morfología obtenida para la reacción HIPS-B08 [6-6-4] en proceso batch.

## 7.2 Síntesis de HIPS en proceso continuo.

En esta sección se presenta el análisis de la síntesis de HIPS en un proceso continuo. Si bien este proceso consta de diversas etapas: i) disolución, ii) reactor continuo tipo tanque agitado (R1), iii) reactor continuo tipo tanque horizontal (R2), iv) reactor tubular (zapper), v) precalentador, vi) devolatilizador y vii) peletizador (dicho proceso de síntesis en continuo fue descrito previamente en la parte experimental), es importante hacer mención que en el primer reactor tanque agitado continuo, se lleva a cabo el desarrollo morfológico, de manera que es indispensable asegurar una conversión por lo menos del 20 % ya que de acuerdo al análisis en batch, esa conversión asegura la inversión de fases.

Las posteriores etapas son importantes en el sentido de que permiten asegurar una conversión cercana al 100 %, además de controlar el contenido total hule en el producto final a través del proceso de volatilización. En este sentido, la presente discusión de resultados se enfoca principalmente a lo acontecido en el primer reactor, en función de la concentración de PB, concentración de acrilonitrilo e incorporación de copolímero SB. En

la Tabla 7.3 se muestran diferentes parámetros obtenidos en el reactor R1 al modificar las variables antes mencionadas.

**Tabla 7.3** Parámetros obtenidos en el reactor tipo tanque agitado continuo R1

Clave del material	Clave de síntesis	Conversión (%)	MFI (g/10 min)	tr (hr)
HIPS-C01	[6-2-0]	33.11	3.96	1.92
HIPS-C02	[9.2-2-0]	31.31	2.68	2.02
HIPS-C03	[6-6-0]	32.09	2.91	1.88
HIPS-C04	[9.2-6-0]	28.28	0.91	1.74
HIPS-C05	[3.6-2-2.4]	23.47	3.44	1.70
HIPS-C06	[5.52-2-3.68]	26.50	3.67	1.78
HIPS-C07	[3.6-6-2.4]	30.36	1.57	1.67
HIPS-C08	[5.52-6-3.68]	26.33	1.27	1.66

MFI = índice de fluidez; tr = tiempo de residencia

Como se puede apreciar, la conversión en todos los casos excede al 20%, lo cual es posible gracias al tiempo de residencia establecido durante la síntesis. De acuerdo a la Tabla 7.3, es claro notar que en la síntesis de HIPS en un proceso continuo, el tiempo de residencia se mueve a fin de asegurar la conversión que promueva la inversión de fases. Sin embargo, los criterios que se establecen durante la producción continua de HIPS, para alcanzar tal conversión (en función del tiempo de residencia) no son del todo convenientes. Por ejemplo, entre los principales parámetros a manipular, son la temperatura y los flujos másicos. Sin embargo, la temperatura puede repercutir no solo en el contenido de sólidos sino también en el desarrollo morfológico. Por ello se dificulta el poder establecer una satisfactoria correlación entre las variables de síntesis con la morfología final desarrollada en tal proceso. Aun con lo anterior, la presente sección describe los diferentes comportamientos encontrados en el reactor R1 en función de las diferentes variables de síntesis manipuladas.

### 7.2.1. Efecto de la concentración de PB en la síntesis de HIPS en un proceso continuo.

En la Figura 7.21A y 7.21B se muestra el efecto de la concentración de PB para los sistemas con bajo y alto contenido de AN, respectivamente. En ella se observa que al incrementar el contenido de PB, la conversión alcanzada en el reactor R1 disminuye. Mientras que la disminución en el MFI, se asocia a la presencia de una mayor cantidad de PB cuya viscosidad es mayor a la del PS de la matriz.

En la Figura 7.22 se muestra el efecto de la concentración de hule en el sistema que tiene la incorporación del copolímero SB, se observa que de igual manera que en el caso anterior, el MFI disminuye como consecuencia de una mayor cantidad de fase elastomérica en los materiales obtenidos. Sin embargo, se puede ver que la conversión aumenta en bajos niveles de AN (Figura 7.22A), pero disminuye en altas concentraciones de acrilonitrilo, sin poder establecer una explicación en estos comportamientos.

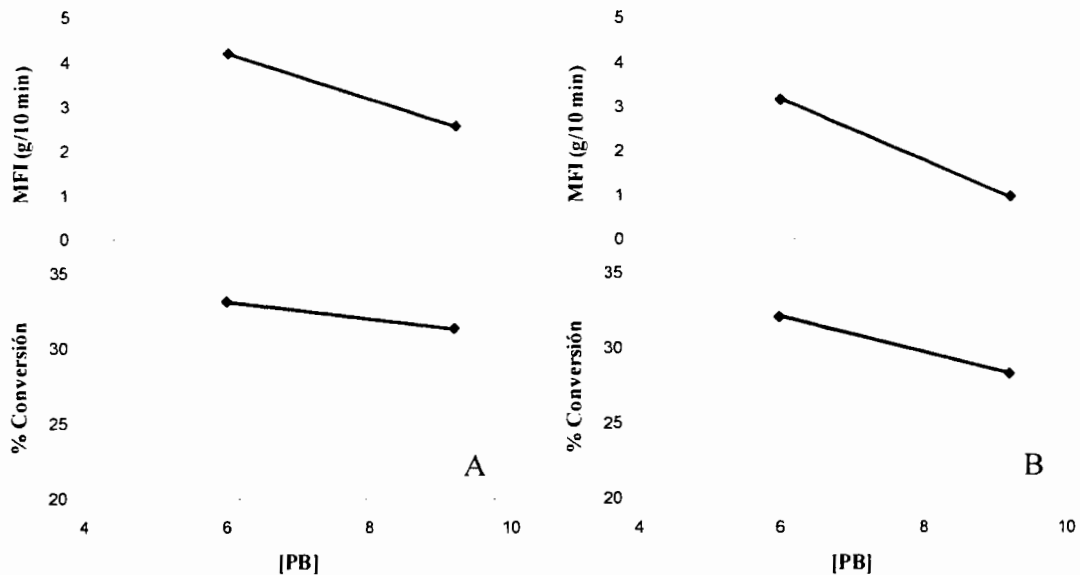
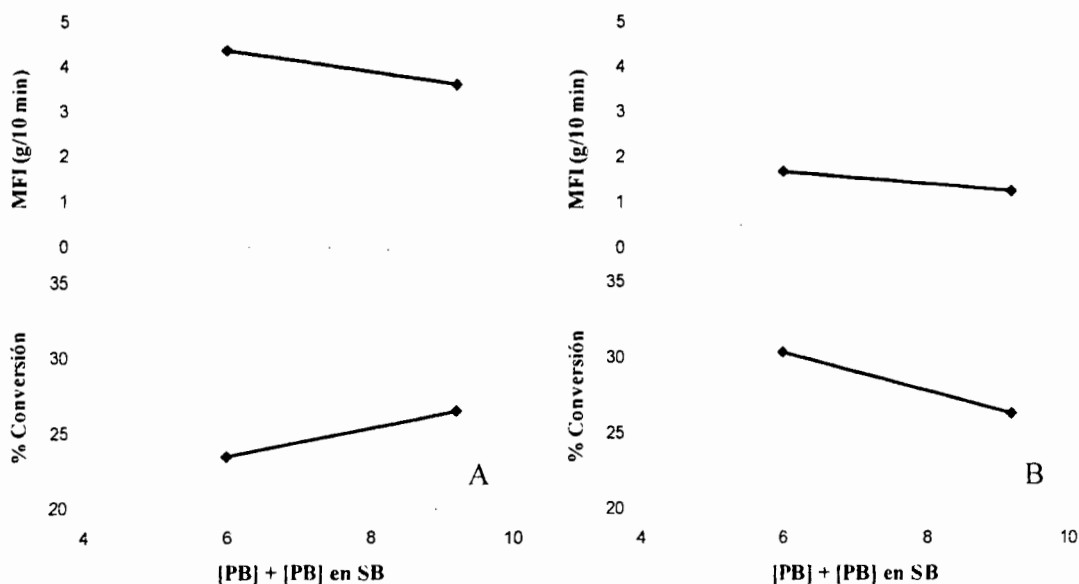


Figura 7.21 MFI y conversión para los sistemas A) 2% AN (HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C02[9.2-2-0]) y B) 6% AN (HIPS-C03[6-6-0]; HIPS-C04[9.2-6-0]).



**Figura 7.22** Conversión y MFI para los sistemas A) 2% AN (HIPS-C05[3.6-2-2.4]; HIPS-C06[5.52-2-3.68]) y B) 6% AN (HIPS-C07[3.6-6-2.4]; HIPS-C08[5.52-6-3.68]).

### 7.2.2 Efecto de la concentración de acrilonitrilo en la síntesis de HIPS en un proceso continuo.

En las Figuras 7.23 y 7.24 se muestra el comportamiento de la conversión y MFI en función de la concentración de AN, para los sistemas donde se utilizó únicamente PB, y para los que requirieron del copolímero SB. Al utilizar solamente PB, se ve que al aumentar el contenido de AN la conversión tiende a disminuir al igual que el MFI. Es posible que los pesos moleculares obtenidos al utilizar AN tiendan a aumentar, este hecho deriva en una disminución en el MFI. De manera similar, al incrementar la concentración de AN en los sistemas que contienen PB del copolímero SB, se observa el mismo comportamiento en referencia a la MFI pero mostrando un decremento en la conversión, dicho comportamiento pudiera deberse a las modificaciones que se llevan a cabo en el reactor continuo para mantener su estabilidad en cuanto al contenido de sólidos se refiere.

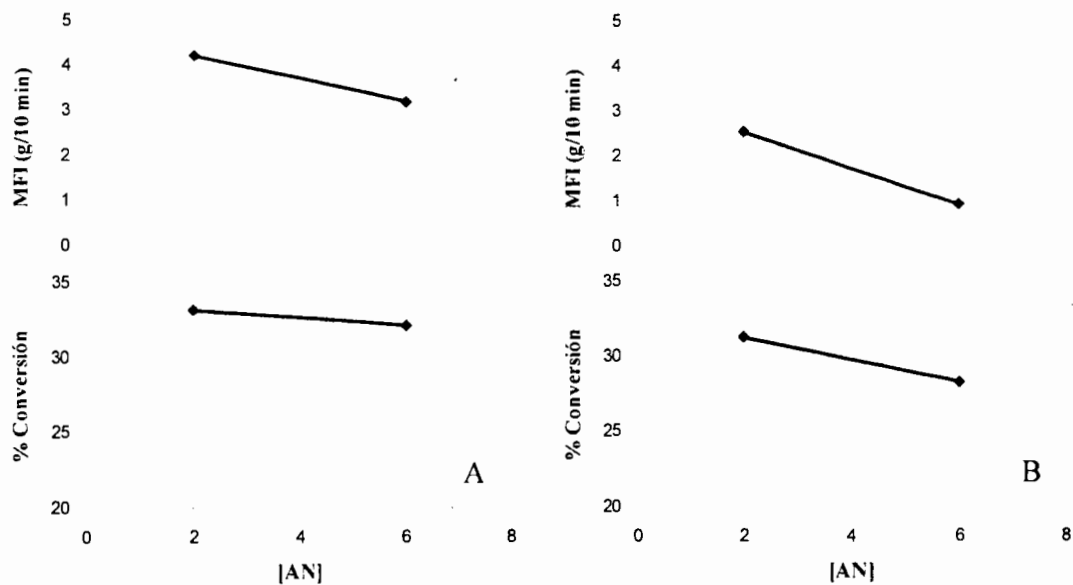


Figura 7.23 Conversión y MFI para los sistemas A) 6% PB (HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C03[6-6-0]) y B) 9.2% PB (HIPS-C02[9.2-2-0]; HIPS-C04[9.2-6-0]).

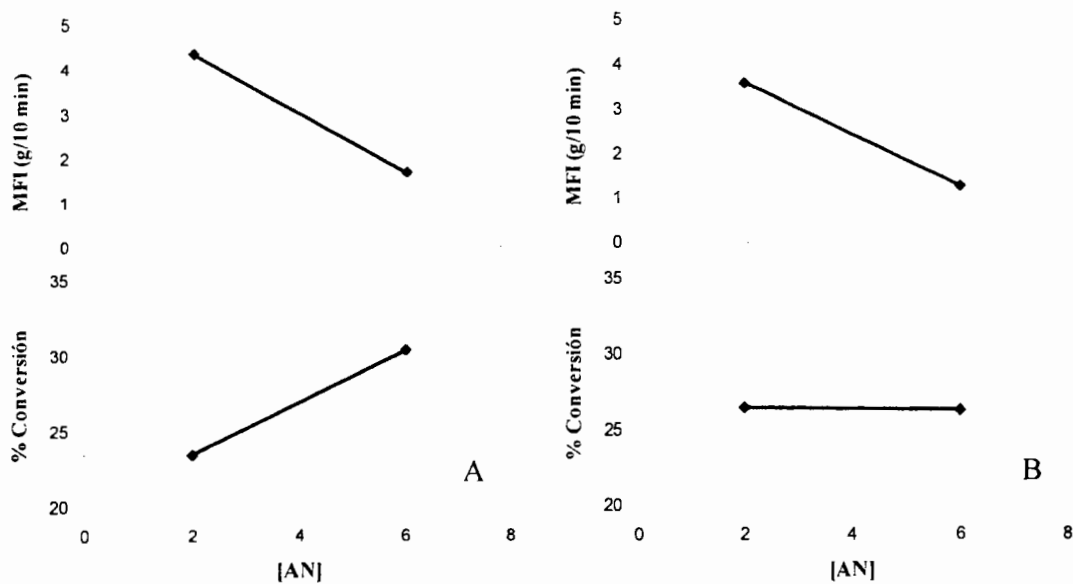


Figura 7.24 Conversión y MFI para los sistemas A) 6% Hule (HIPS-C05[3.6-2-2.4]; HIPS-C07[3.6-6-2.4]) y B) 10% Hule (HIPS-C06[5.52-2-3.68]; HIPS-C08[5.52-6-3.68]).



### 7.2.3. Efecto de la incorporación de SB en la síntesis de HIPS en un proceso continuo.

En las Figuras 7.25 y 7.26 se muestra el efecto de incorporar el copolímero SB durante la síntesis continua de HIPS empleando 2 y 6 % de AN. Se observa que el MFI aumenta al introducir el SB, debido a la menor viscosidad que presenta el SB respecto al PB (hay que recordar que la adición del SB viene acompañada de la sustracción de una determinada cantidad de PB). Por su parte, es interesante observar que la conversión tiende a disminuir al introducir el copolímero SB, de manera semejante a lo observado al incrementar la concentración de hule.

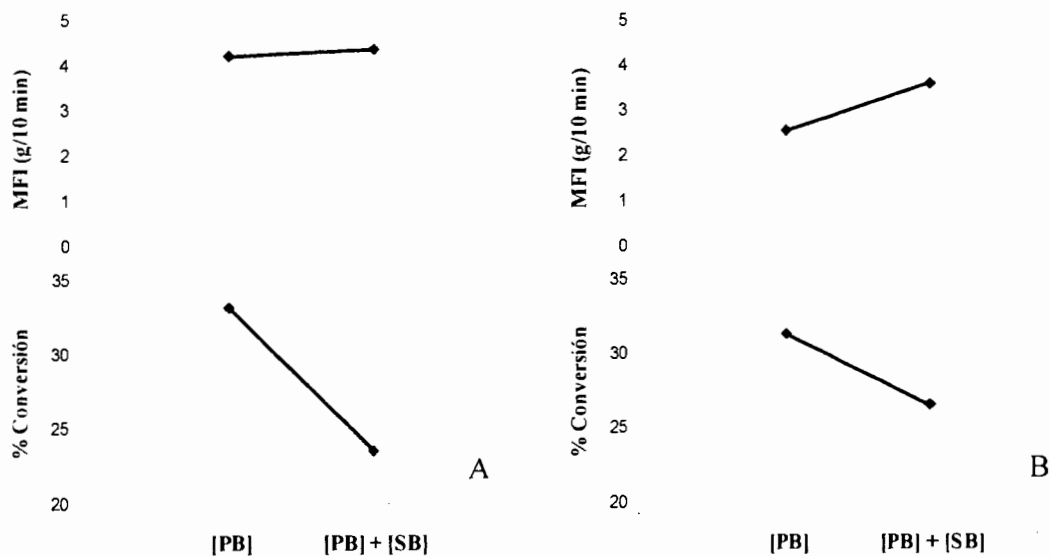


Figura 7.25 Conversión y MFI en los sistemas con baja concentración de AN (2% P/P) A) HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C05[3.6-2-2.4] y B) HIPS-C02[9.2-2-0]; HIPS-C06[5.52-2-3.68].

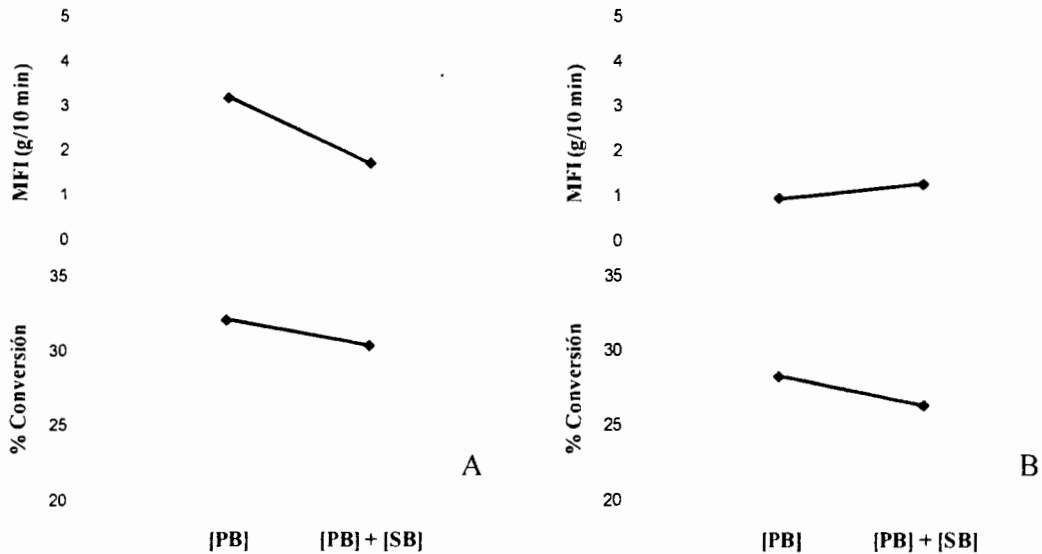


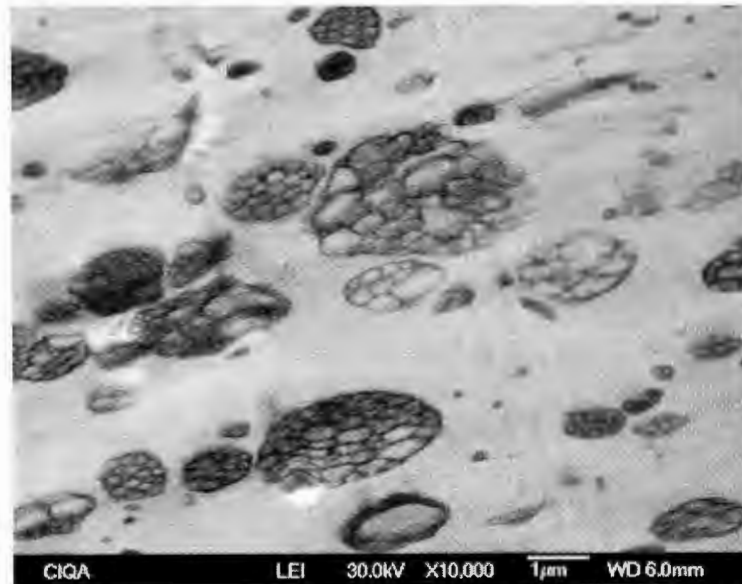
Figura 7.26 Conversión y MFI en los sistemas con alta concentración de AN (6% P/P) A) HIPS-C03[6-6-0]; HIPS-C07[3.6-6-2.4] y B) HIPS-C04[9.2-6-0]; HIPS-C08[5.52-6-3.68].

#### 7.2.4. Morfología final en proceso continuo.

La morfología final de la síntesis continua de HIPS, en función de las diferentes variables de síntesis (concentración de PB, concentración de acrilonitrilo e incorporación de copolímero SB) se muestra a continuación. Se puede ver en primer lugar, que en todos los casos existe una dispersión de partículas en una fase continua. Asimismo, en todos los casos existen morfologías con múltiples oclusiones. Sin embargo, las morfologías en todos los casos no son muy uniformes o bien no están del todo bien formadas. Además es claro notar que no existe una satisfactoria correlación con las condiciones de síntesis y la morfología final, tal y como se observó en el proceso batch.

Estos comportamientos se asemejan a lo reportado en la literatura (*Kravchenko*, 1987), donde se indica que la manipulación de diversos factores como concentración de hule, velocidad de agitación entre otras, no afectan el tamaño de partícula bajo condiciones

de producción continua. En la síntesis continua de HIPS, las posibles diferencias en los parámetros morfológicos se deben principalmente, a la composición no uniforme de la masa reaccionante, la cual varía en la entrada o alimentación del reactor, dentro del reactor y a la salida del mismo. La composición no uniforme del sistema provoca una viscosidad no uniforme, lo cual conduce a la obtención de una pequeña cantidad de copolímero injertado. En nuestro caso al no formarse una cantidad apropiada de injerto, no se alcanza una estabilidad termodinámica en la mezcla de reacción generándose por ende estructuras no uniformes.



**Figura 7.27** Morfología obtenida para la reacción HIPS-C01 [6-2-0] en proceso continuo.

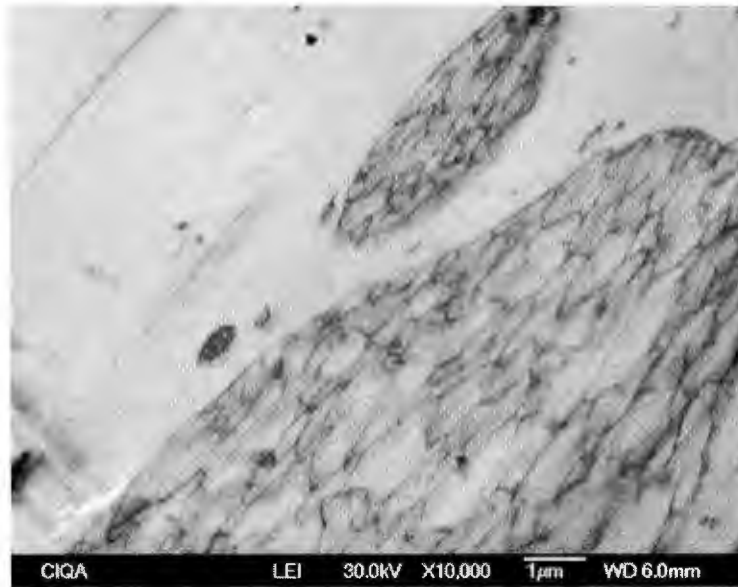


Figura 7.28 Morfología obtenida para la reacción HIPS-C02 [9.2-2-0] en proceso continuo.

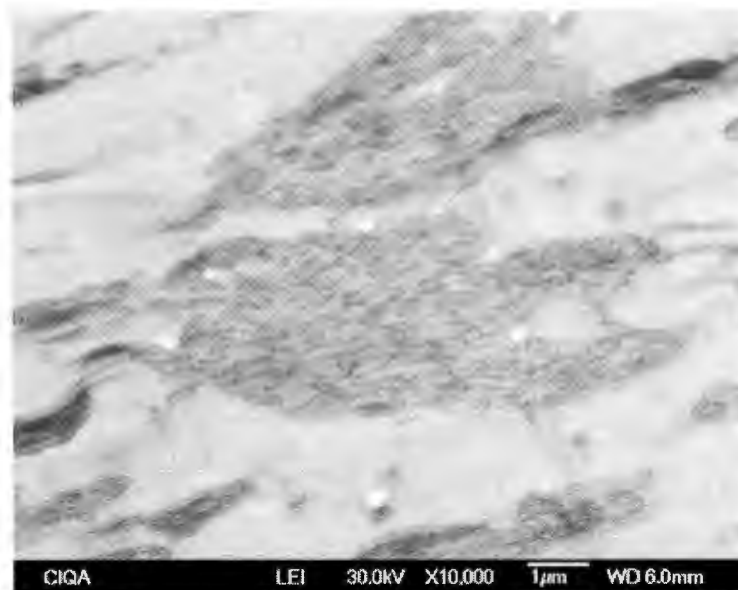


Figura 7.29 Morfología obtenida para la reacción HIPS-C03 [6-6-0] en proceso continuo.





Figura 7.30 Morfología obtenida para la reacción HIPS-C04 [9.2-6-0] en proceso continuo.



Figura 7.31 Morfología obtenida para la reacción HIPS-C05 [3.6-2-2.4] en proceso continuo.

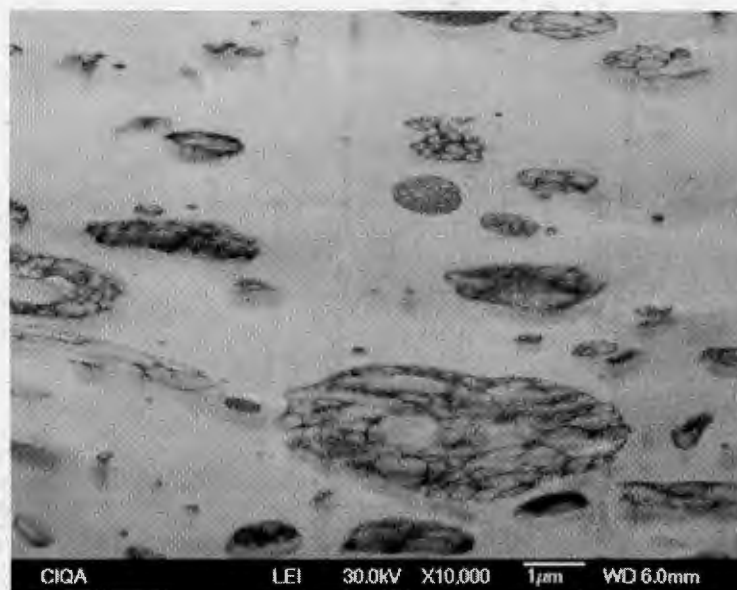


Figura 7.32 Morfología obtenida para la reacción HIPS-C06 [5.52-2-3.68] en proceso continuo.

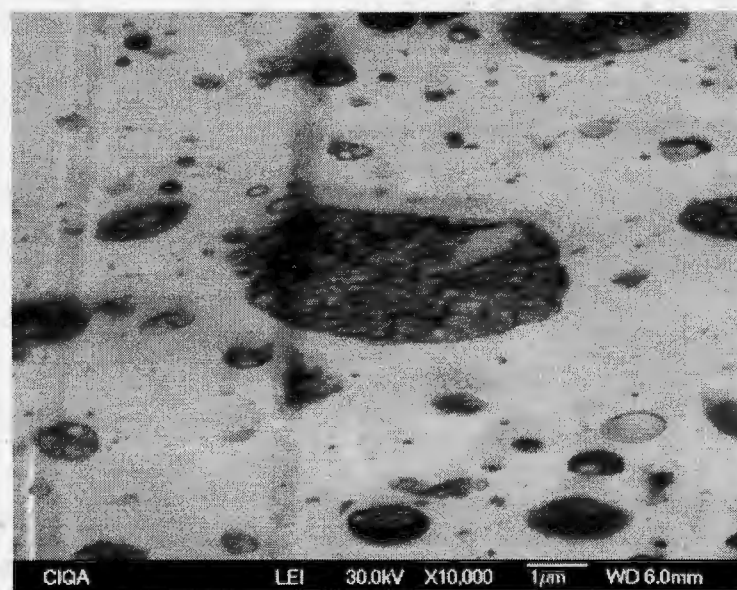


Figura 7.33 Morfología obtenida para la reacción HIPS-C07 [3.6-6-2.4] en proceso continuo.

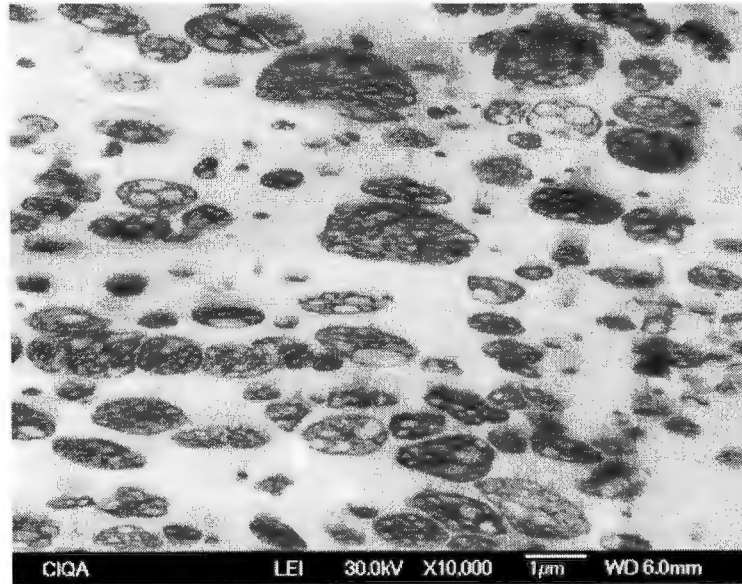


Figura 7.34 Morfología obtenida para la reacción HIPS-C08 [5.52-6-3.68] en proceso continuo.

### 7.3. Desempeño mecánico de los HIPS.

#### 7.3.1. Desempeño mecánico de los materiales obtenidos en proceso batch.

Se evaluaron los diversos materiales sintetizados por proceso batch mediante pruebas de desempeño como son: resistencia al impacto y resistencia a la tensión, dando explicación a los diferentes resultados con ayuda de los parámetros moleculares y morfológicos de las fases continua y dispersa.

En las siguientes Tablas 7.4 y 7.5 se resumen los resultados obtenidos en las pruebas de desempeño, así como los parámetros morfológicos de cada reacción respectivamente.

Tabla 7.4 Propiedades mecánicas de los diversos materiales obtenidos en proceso batch.

Clave del material	Clave de síntesis	RI (ft-lbf/in)	M. Young (MPa)	EC (MPa)
HIPS-B01	[6-2-0]	1.634	859.1	28.59
HIPS-B02	[10-2-0]	2.759	751.5	24.39
HIPS-B03	[6-6-0]	1.685	811.7	30.42
HIPS-B04	[10-6-0]	2.380	704.3	26.31
HIPS-B05	[3.6-2-2.4]	1.028	770.9	26.79
HIPS-B06	[6-2-4]	2.129	488.6	18.85
HIPS-B07	[3.6-6-2.4]	1.129	791.3	30.06
HIPS-B08	[6-6-4]	2.648	653.8	23.64

RI = resistencia al impacto; M = módulo; EC = esfuerzo a la cedencia

Tabla 7.5 Parámetros morfológicos de la fase dispersa de los materiales obtenidos en proceso batch.

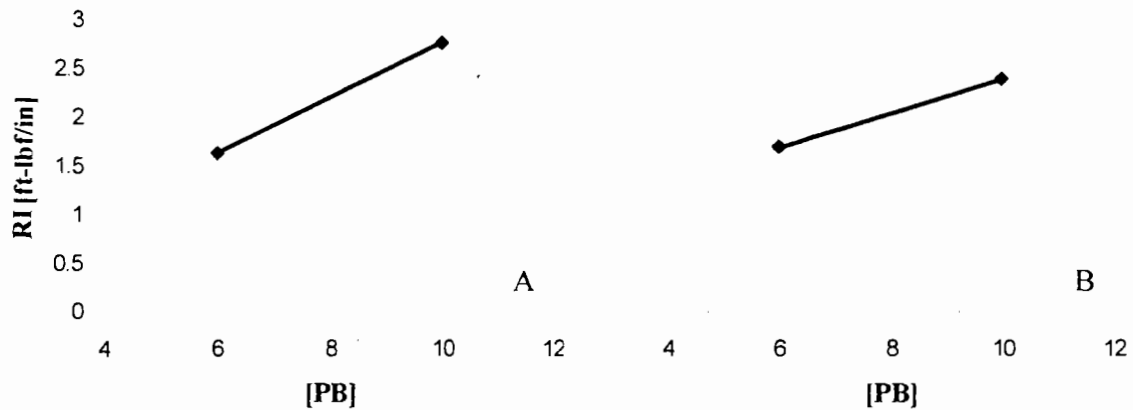
Clave del material	Clave de síntesis	$\Phi$ (%)	Dp ( $\mu\text{m}$ )	GI (%)
HIPS-B01	[6-2-0]	25.86	0.45	177
HIPS-B02	[10-2-0]	29.51	0.43	214
HIPS-B03	[6-6-0]	29.11	0.51	295
HIPS-B04	[10-6-0]	40.66	0.56	245
HIPS-B05	[3.6-2-2.4]	34.97	0.40	326
HIPS-B06	[6-2-3.68]	42.45	0.93	121
HIPS-B07	[3.6-6-2.4]	29.61	0.44	261
HIPS-B08	[6-6-3.68]	38.89	0.57	206

$\Phi$  = fracción volumen de la fase dispersa; Dp = diámetro promedio de partícula;  
GI = grado de injerto

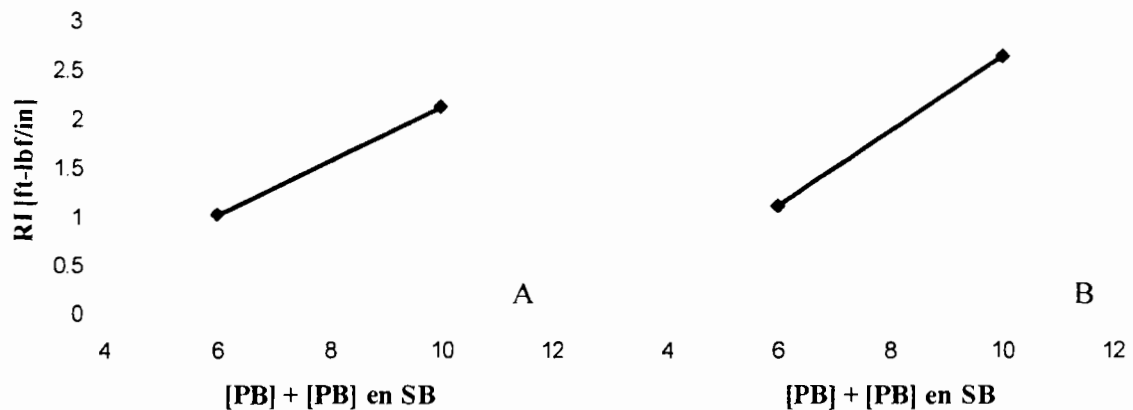
### 7.3.1.1. Relación: [PB]–parámetros morfológicos–propiedades mecánicas.

En las Figuras 7.35 y 7.36 se muestra la influencia de la concentración de polibutadieno para los diversos sistemas presentados, como son: bajo contenido de acrilonitrilo, alto contenido de acrilonitrilo e incorporación de copolímero SB.





**Figura 7.35** Efecto del PB sobre la RI para los sistemas A) 2% AN (HIPS-B01[6-2-0]; HIPS-B02[10-2-0]) y B) 6% AN (HIPS-B03[6-6-0]; HIPS-B04[10-6-0]).



**Figura 7.36** Efecto del PB sobre la RI para los sistemas A) 2% AN (HIPS-B05[3.6-2-2.4]; HIPS-B06[6-2-4]) y B) 6% AN (HIPS-B07[3.6-6-2.4]; HIPS-B08[6-6-4]).

Se observa de manera general, que el incremento en la concentración de PB genera un aumento en la resistencia al impacto. Dicho comportamiento se explica de acuerdo con la Tabla 7.5 en la cual se muestra que el diámetro promedio de partícula ( $D_p$ ) y la fracción volumen ( $\Phi$ ) aumentan con el incremento en la concentración de PB. Los materiales reforzados con hule como el HIPS tienden a deformarse de acuerdo al mecanismo de múltiples microfallas, en donde las partículas de mayor tamaño al estar presentes en una

mayor fracción volumen, tienden a incrementar la resistencia al impacto. Una excepción a esta generalidad se observa en el sistema que contiene el 2% de acrilonitrilo sin copolímero SB (HIPS-B02), ya que al aumentar la concentración de PB disminuye el diámetro de partícula, como se muestra en la Tabla 7.5, por otra parte, también se observa que para este mismo sistema, la fracción volumen y el grado de injerto aumentan con dicho incremento en la concentración de PB. Esto sugiere que las partículas cuentan con una mejor adhesión a la matriz, lo cual también puede incrementar el desempeño final en un HIPS.

En lo que respecta al módulo de Young y el esfuerzo a la cedencia, en la Tabla 7.4 se observa que al aumentar la fracción volumen dado un incremento en la concentración de hule, estos valores disminuyen. Esto se debe a que dichas propiedades tensiles son dependientes de  $\Phi$  como se muestra en las EC. 7.1 y EC. 7.2, propuestas por Hashin (Hashin, 1955) e Ishai-Cohen (Ishai, 1968) para el módulo de Young y esfuerzo a la cedencia respectivamente. En este sentido, al incrementarse dicho valor, los materiales tienden a decrecer en su magnitud.

$$E_{HIPS} = E_{PS} \left[ 1 - 15 \left( \frac{1-\nu}{7-5\nu} \right) \Phi_d \right] \quad \text{EC. 7.1}$$

Donde:

$E_{HIPS}$  = Módulo de Young del HIPS

$E_{PS}$  = Módulo de Young del PS

$\nu$  = Relación de Poisson = 0.35

$\Phi_d$  = Fracción volumen de la fase dispersa

$$\sigma_{HIPS}(\Phi_d) = \sigma_{PS}(0)(1-1.21(\Phi_d^{2/3})) \quad \text{EC. 7.2}$$

Donde:

$\sigma_{HIPS}(\Phi_d)$  = Esfuerzo a la cedencia del HIPS con una determinada fracción volumen de la fase dispersa

$\sigma_{PS}(0)$  = Esfuerzo a la cedencia de la matriz de PS

En las Figuras 7.37-7.40 se muestran los gráficos de Esfuerzo vs Deformación en función del aumento en la concentración de PB en cada sistema. Como se puede observar, dicho incremento permite obtener mayor deformación a los materiales, debido fundamentalmente a la presencia de una mayor cantidad de fase elastomérica, capaz de deformarse hacia mayores porcentajes en comparación con sistemas carentes de hule. Es importante mencionar que independientemente del tamaño de las partículas obtenido y de las características internas de las mismas, la deformación se ve directamente mejorada por la fracción volumen de la fase elastomérica.

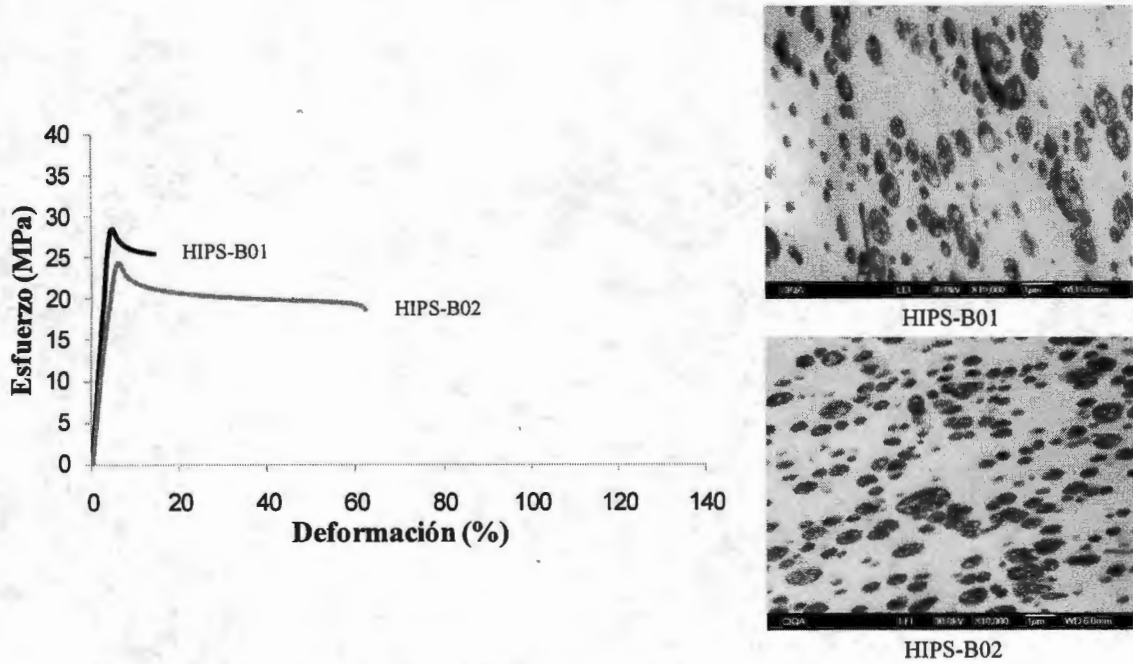


Figura 7.37 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con bajo contenido de AN (2% P/P).  
HIPS-B01[6-2-0]; HIPS-B02[10-2-0]

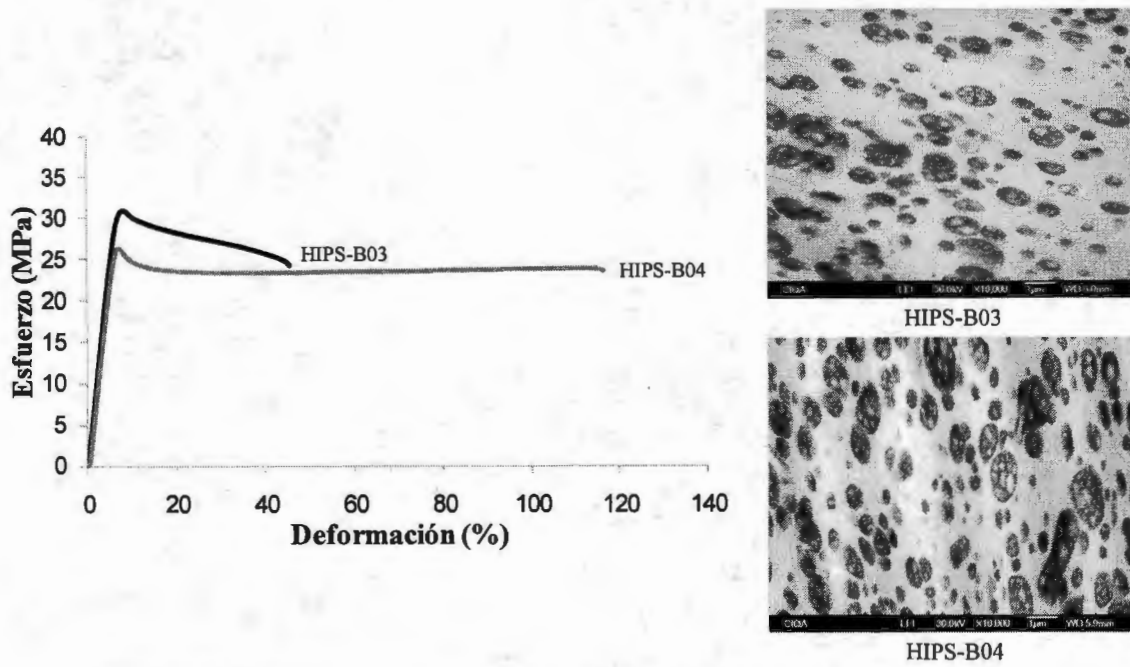


Figura 7.38 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con alto contenido de AN (6% P/P).  
HIPS-B03[6-6-0]; HIPS-B04[10-6-0]

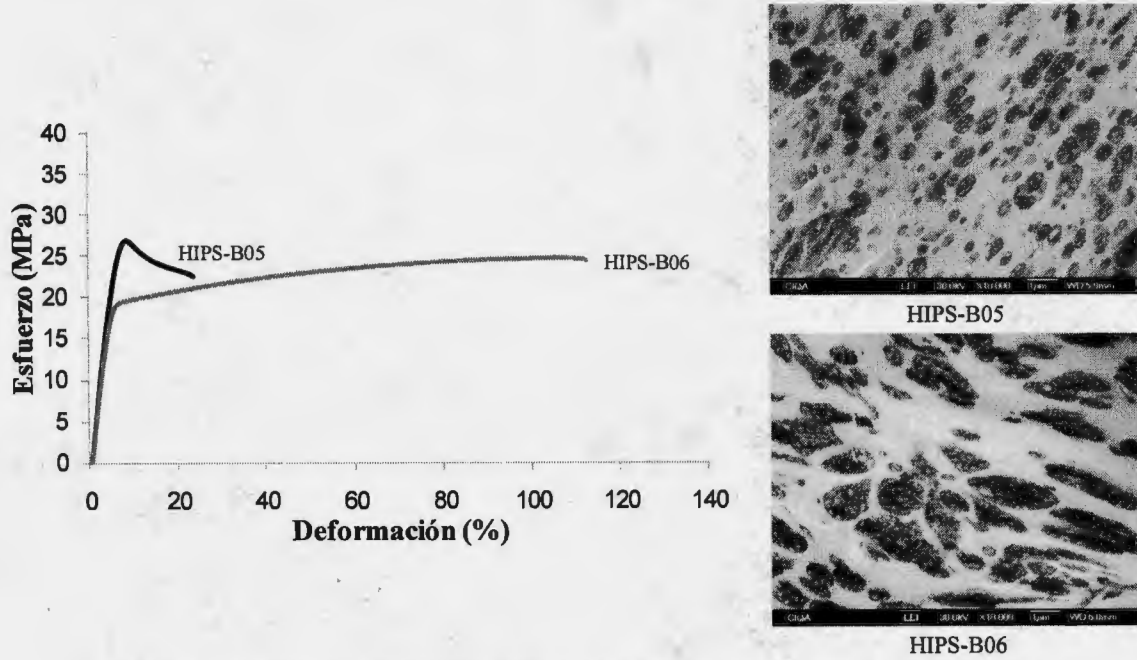


Figura 7.39 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con bajo contenido de AN (2% P/P).  
HIPS-B05[3.6-2-2.4]; HIPS-B06[6-2-4]

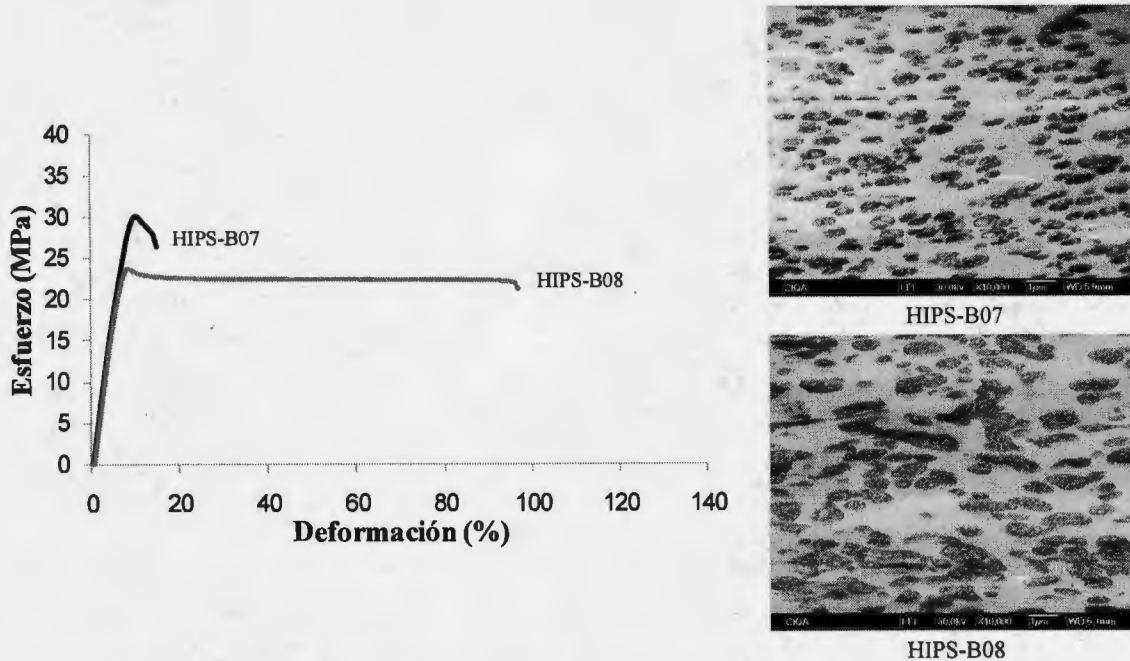


Figura 7.40 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con alto contenido de AN (6% P/P).  
HIPS-B07[3.6-6-2.4]; HIPS-B08[6-6-4]

### 7.3.1.2. Relación: [AN]–parámetros morfológicos–propiedades mecánicas.

La influencia de la concentración de AN sobre la resistencia al impacto es mostrada en las Figuras 7.41 y 7.42, en ellas se muestra el efecto de los diversos sistemas presentados, como son: baja concentración de PB, alta concentración de PB e incorporación de copolímero SB.

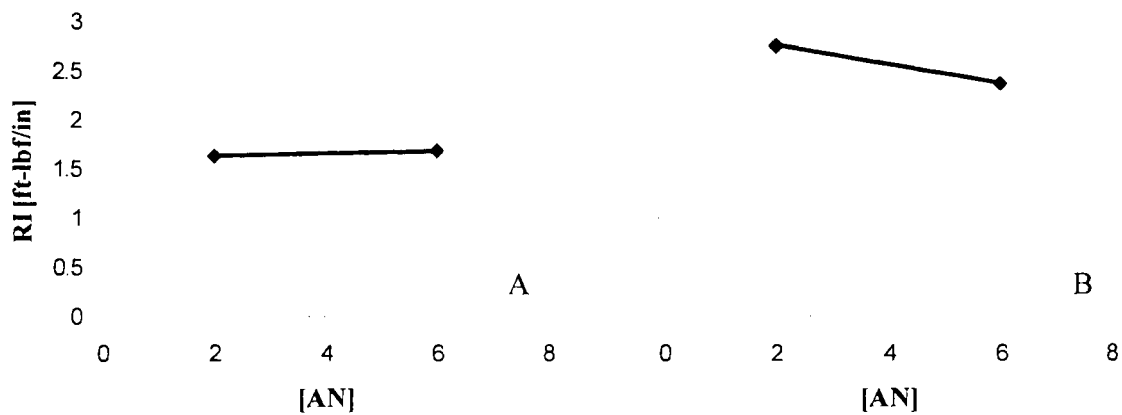


Figura 7.41 Efecto del AN sobre la RI para los sistemas A) 6% PB (HIPS-B01[6-2-0]; HIPS-B03[6-6-0]) y B) 10% PB (HIPS-B02[10-2-0]; HIPS-B04[10-6-0]).

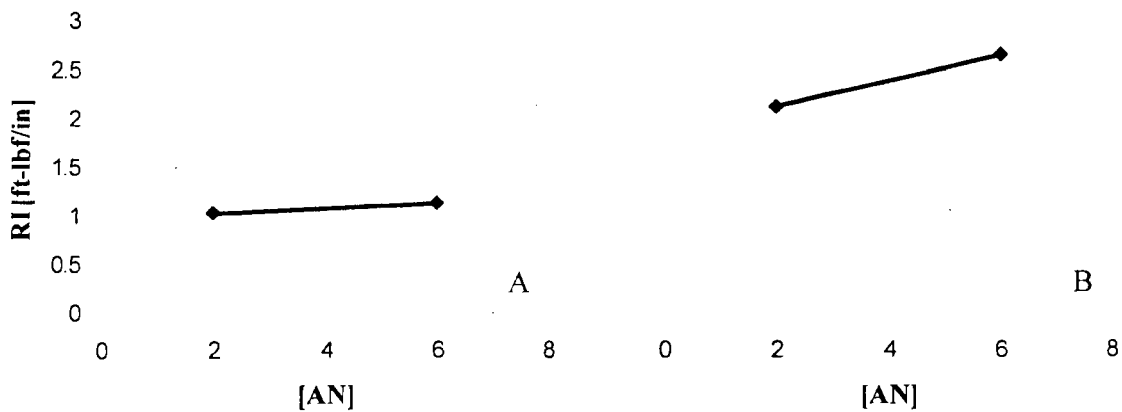


Figura 7.42 Efecto del AN sobre la RI para los sistemas A) 6% PB (HIPS-B05[3.6-2-2.4]; HIPS-B07[3.6-6-2.4]) y B) 10% PB (HIPS-B06[6-2-4]; HIPS-B08[6-6-4]).

Se observa en la Figura 7.41A (6% de PB) que al incrementar la concentración de AN la resistencia al impacto tiene una ligera mejora. Este comportamiento es corroborado con los valores mostrados en la Tabla 7.5, los cuales muestran que con el incremento en la concentración de AN para una misma concentración de PB, el  $D_p$  y fracción volumen aumentan, lo cual confiere una mejor RI. Por su parte, en la Figura 7.41B se observa el mismo comportamiento en los parámetros morfológicos, aumento en  $D_p$  y  $\Phi$ , no obstante, la RI disminuye, debido a que al aumentar el  $D_p$  aparente, y al no incrementarse significativamente el grado de injerto, la partícula queda ahora con una menor adhesión hacia la matriz, lo que repercute en su desempeño mecánico.

En cuanto a los sistemas a los cuales se les incorporo el PB presente en el copolímero SB, se observa en la Figura 7.42, que para bajas concentraciones de hule (Figura 7.42A; [PB]+[PB] en el SB=6% P/P) se tiene un aumento en la RI, debido al incremento en  $D_p$  (ver Tabla 7.5). Para la Figura 7.42B, donde se tiene una concentración global de hule del 10% P/P ([PB]+[PB] en el SB), al incrementar el contenido de AN se observa que tanto el  $D_p$  como la  $\Phi$  (ver Tabla Tabla 7.5) disminuyen aunque la RI al impacto aumenta.

En las Figuras 7.43-7.46 se muestra el comportamiento de esfuerzo vs deformación de los diferentes materiales al incrementar el contenido de AN. Se puede observar que dicho incremento genera una ganancia en el EC (Tabla 7.4). Para los sistemas que solo contienen PB como hule se observa que el  $D_p$  se eleva y esto da lugar a que la deformación en la partícula se incremente (ver Figuras 7.43 y 7.44). Al incorporar el copolímero SB al sistema e incrementar el contenido de hule, no se observan incrementos significativos en el  $D_p$  aparente entre los sistemas similares, llegando incluso a disminuir dicho valor en el HIPS-B08 comparado con HIPS-B06. Finalmente, en las Figuras 7.45 y 7.46 se observa que a bajas concentraciones de hule (Figura 7.45), al 2 % de AN se tiene la mayor deformación, esto debido a que se tiene una mayor fracción volumen de la fase dispersa y se cuenta con un mayor grado de injerto. Mientras que a elevadas concentraciones de hule (Figura 7.46) el sistema con 6 % de AN da cuenta de una mayor deformación, ya que si bien, tanto el  $D_p$  aparente como la fracción volumen disminuyen, se observa que el grado

de injerto se incrementa, permitiendo obtener mayor adhesión entre la fase elastomérica y la matriz, permitiendo así, este comportamiento.

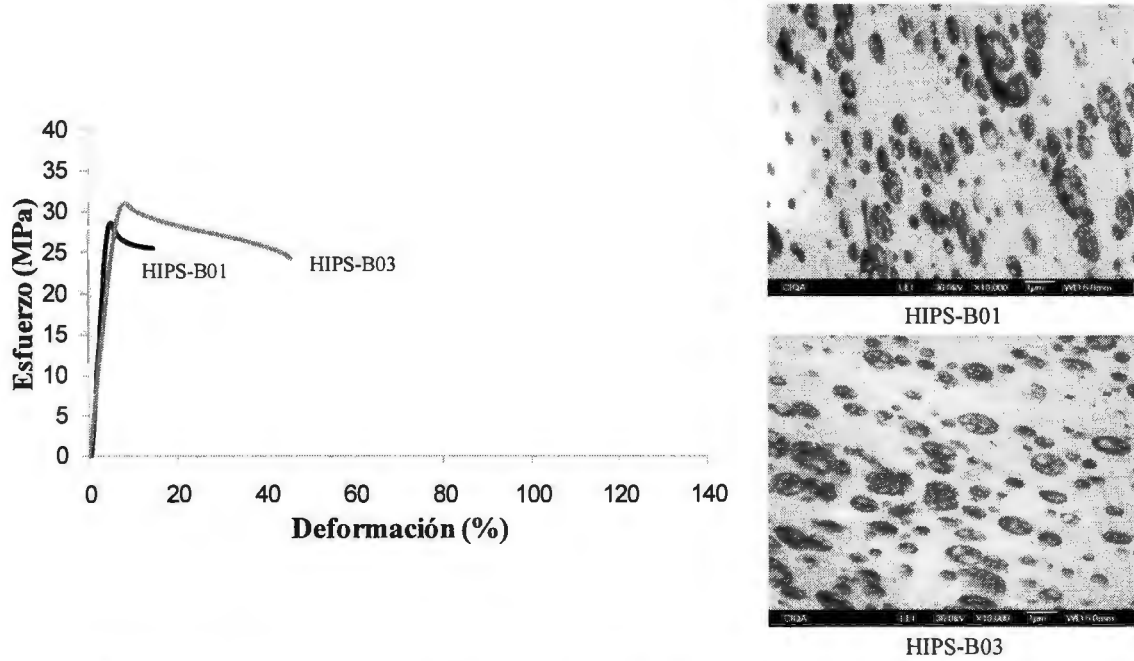


Figura 7.43 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con bajo contenido de PB (6% P/P).  
HIPS-B01[6-2-0]; HIPS-B03[6-6-0]

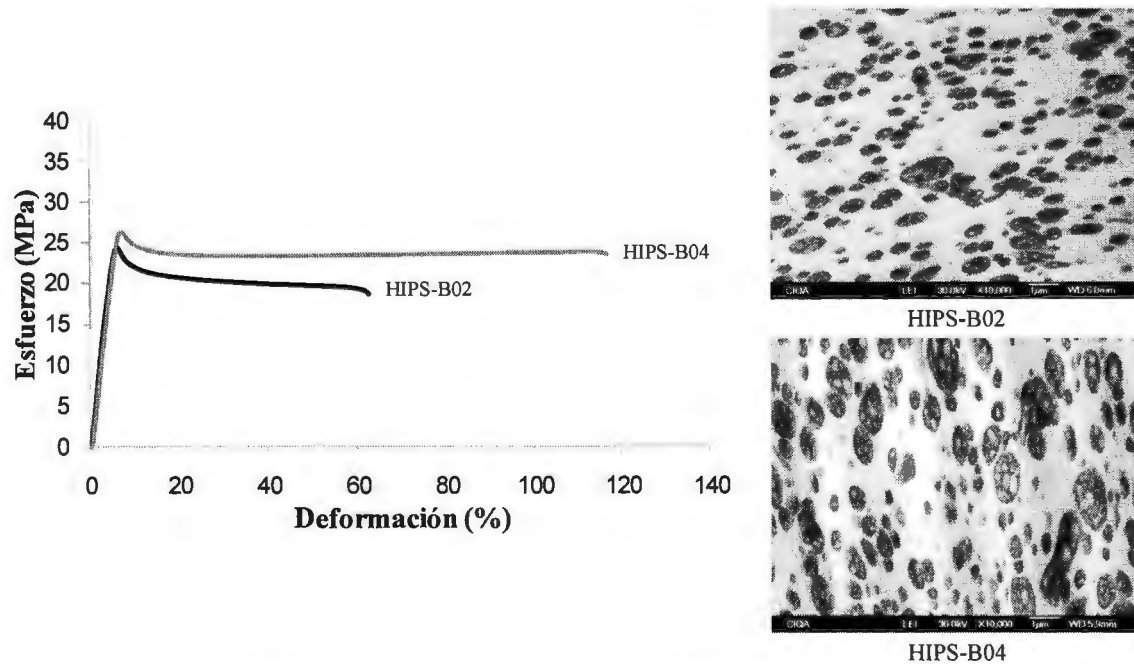


Figura 7.44 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con alto contenido de PB (10% P/P).  
HIPS-B02[10-2-0]; HIPS-B04[10-6-0]





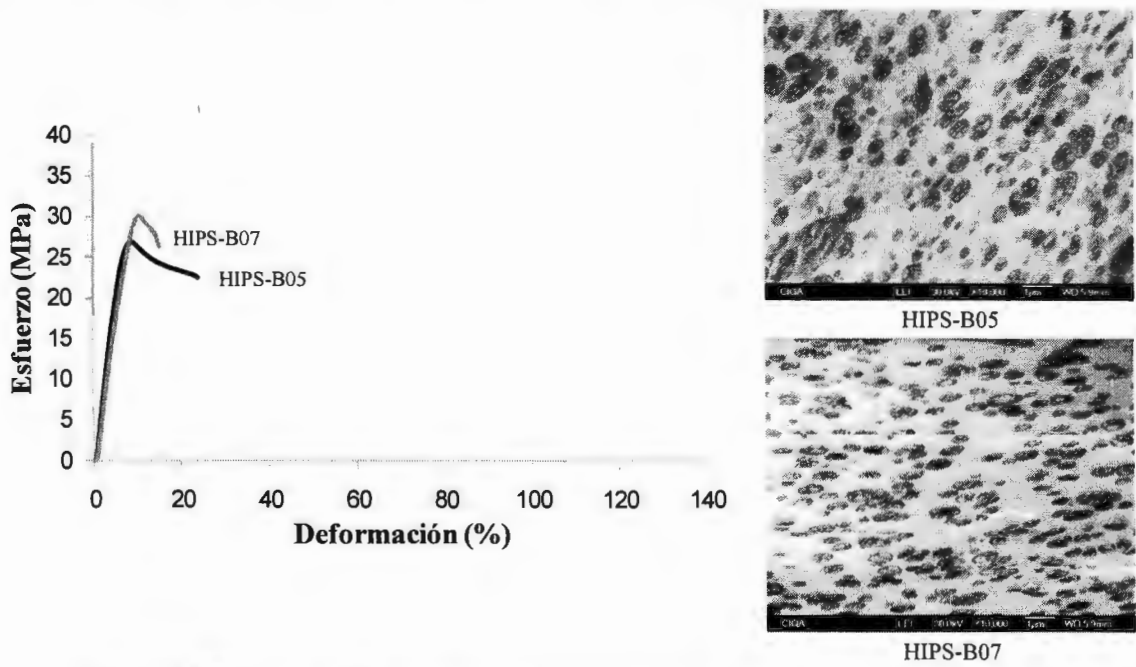


Figura 7.45 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con bajo contenido de Hule (6% P/P).  
HIPS-B05[3.6-2-2.4]; HIPS-B07[3.6-6-2.4]

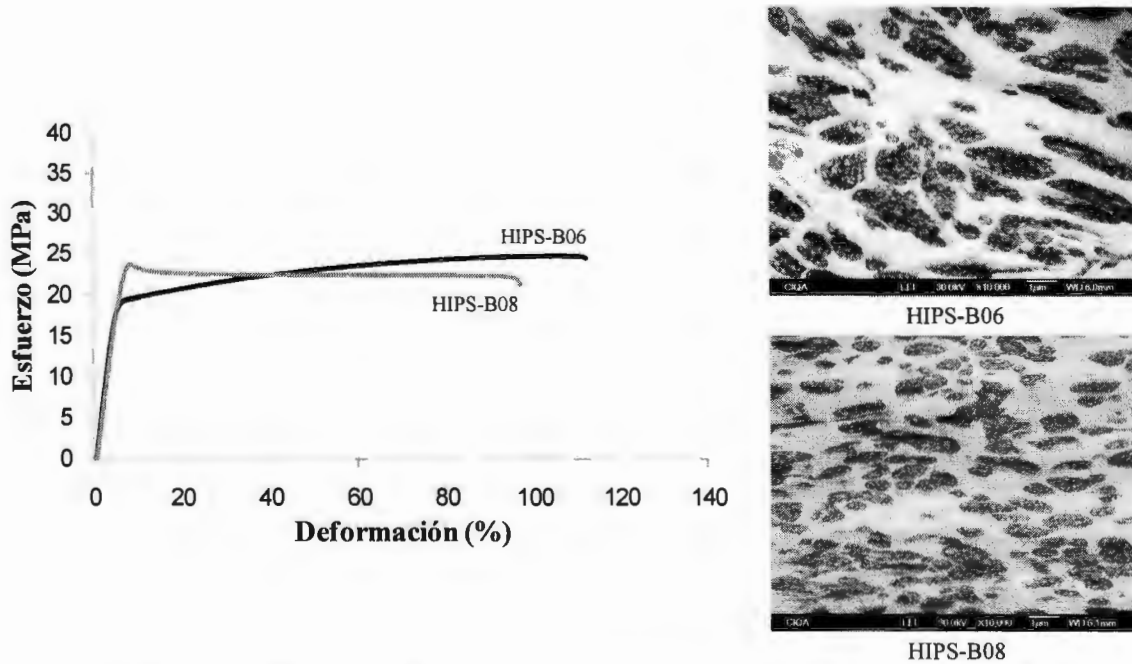
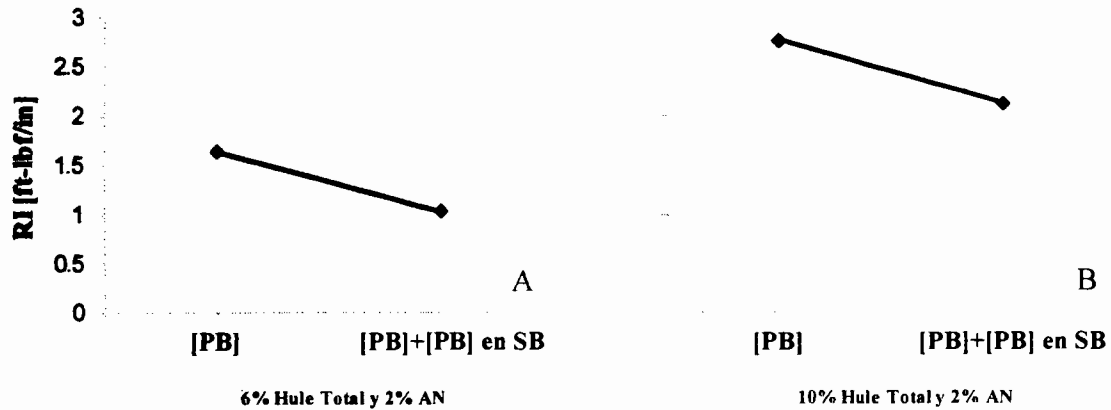


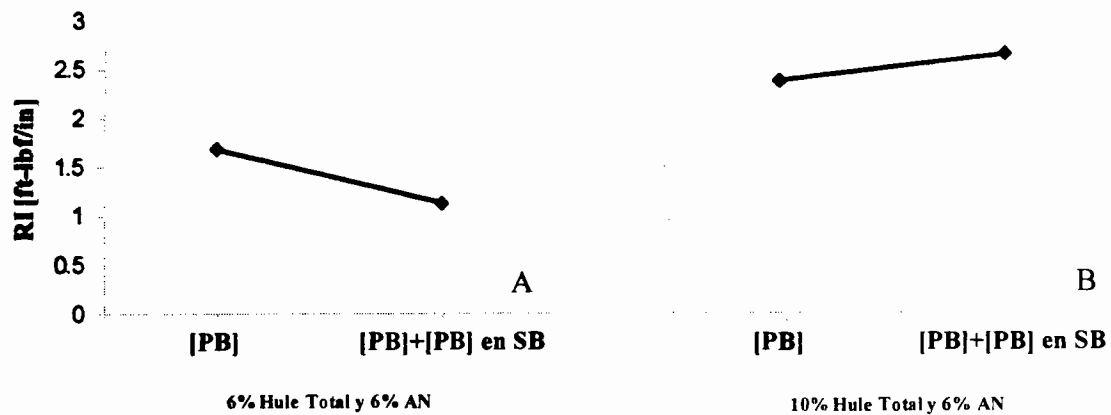
Figura 7.46 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con alto contenido de Hule (10% P/P).  
HIPS-B06[6-2-4]; HIPS-B08[6-6-4]

### 7.3.1.3. Relación: Incorporación de SB – parámetros morfológicos – propiedades mecánicas.

En las Figuras 7.47 y 7.48 se muestra la influencia de la incorporación del copolímero SB sobre los diferentes sistemas como es: baja y alta concentración de AN.



**Figura 7.47** Efecto de la incorporación de SB a los sistemas con baja concentración de AN (2% P/P)  
A) HIPS-B01[6-2-0]; HIPS-B05[3.6-2-2.4] y B) HIPS-B02[10-2-0]; HIPS-B06[6-2-4].



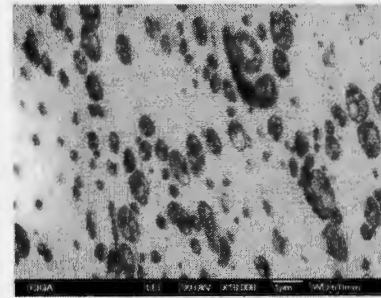
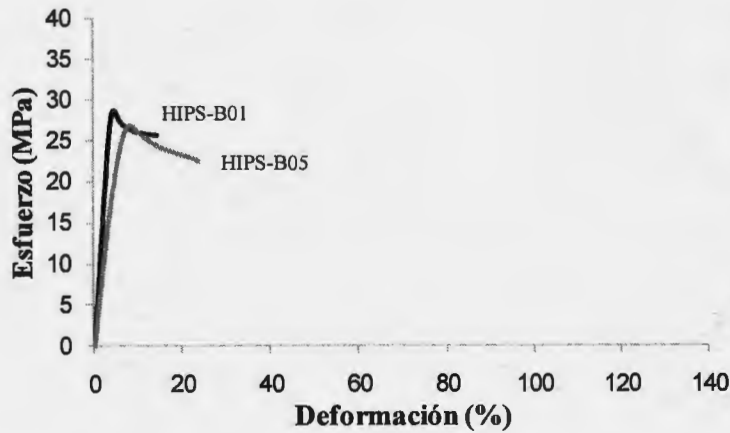
**Figura 7.48** Efecto de la incorporación de SB a los sistemas con alta concentración de AN (6% P/P)  
A) HIPS-B03[6-6-0]; HIPS-B07[3.6-6-2.4] y B) HIPS-B04[10-6-0]; HIPS-B08[6-6-4].

En la Figura 7.47, se observa que al incorporar el copolímero SB a los sistemas con baja concentración de AN (2% P/P), la RI disminuye en conjunto con el modulo de Young

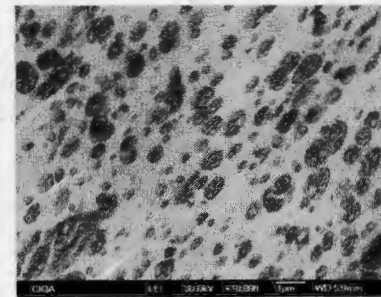
y el esfuerzo a la cedencia. Sin embargo, también se registra un aumento en la fracción volumen para estos sistemas.

Para el caso de la Figura 7.48, correspondiente a una alta concentración de AN (6%), se observa el mismo comportamiento en cuanto a modulo de Young se refiere pero el esfuerzo a la cedencia y la fracción volumen no registran cambios significativos. Para la Figura 7.48A, se observa que la resistencia al impacto disminuye debido a que el  $D_p$  decrece y en la Figura 7.48B se muestra un incremento en la RI aun cuando los diferentes parámetros, como son:  $D_p$ ,  $\Phi$  y grado de injerto no presentan grandes variaciones. Este fenómeno puede explicarse teniendo en cuenta lo siguiente: El HIPS es un sistema multivariable y en ese sentido, su comportamiento mecánico depende de muchos parámetros como ya fue expuesto. En el presente trabajo de investigación, solo se llevó a cabo la caracterización de los parámetros de la fases elastomérica más relevantes (grado de injerto, tamaño y tipo de morfología y fracción volumen principalmente), sin embargo existen otros parámetros no evaluados como distancia entre partícula, espesor de la coraza de las partículas y grado de entrecruzamiento de las partículas, que pudieran marcar la diferencia entre uno y otro material y explicar así la diferencia mecánica aún con la similitud de los parámetros evaluados.

Finalmente, en las Figura 7.49-7.52 se presentan los gráficos de esfuerzo vs deformación para los sistemas que contienen copolímero SB. Se observa que con bajo contenido de AN (2% P/P), se obtienen mayores deformaciones para los sistemas que contienen el copolímero SB en su formulación, explicándose este comportamiento con el aumento en la fracción volumen, la cual vuelve dúctil el material, permitiendo así, dichas deformaciones. Por su parte, los sistemas que contienen la incorporación de copolímero SB con altos contenidos de AN (6% P/P) muestran una menor deformación en comparación con los que solo tienen PB como elastómero.

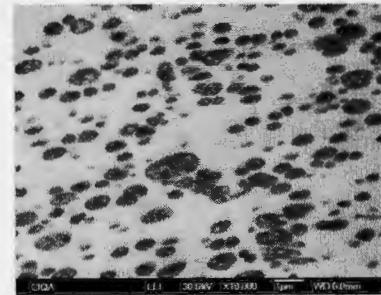
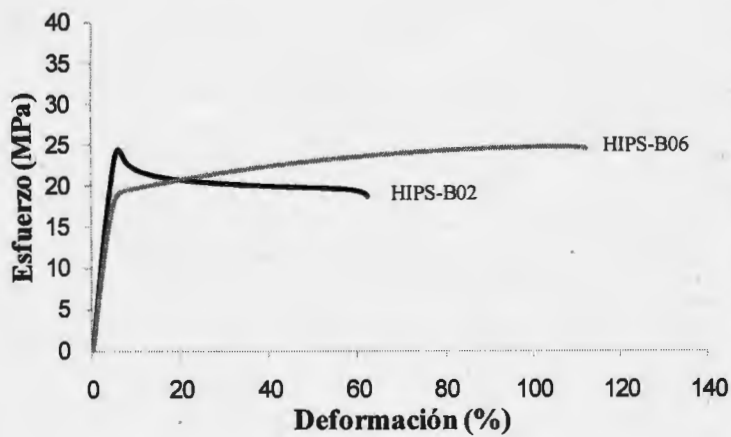


HIPS-B01

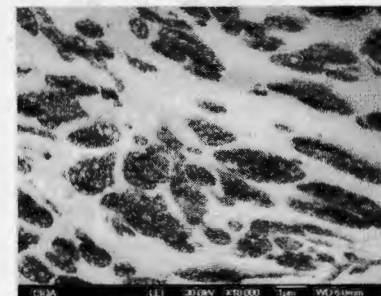


HIPS-B05

Figura 7.49 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con incorporación de SB en bajo contenido de hule (6% P/P) y bajo contenido de AN (2% P/P). HIPS-B01[6-2-0]; HIPS-B05[3.6-2-2.4]



HIPS-B02



HIPS-B06

Figura 7.50 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con incorporación de SB en alto contenido de hule (10% P/P) y bajo contenido de AN (2% P/P). HIPS-B02[10-2-0]; HIPS-B06[6-2-4]

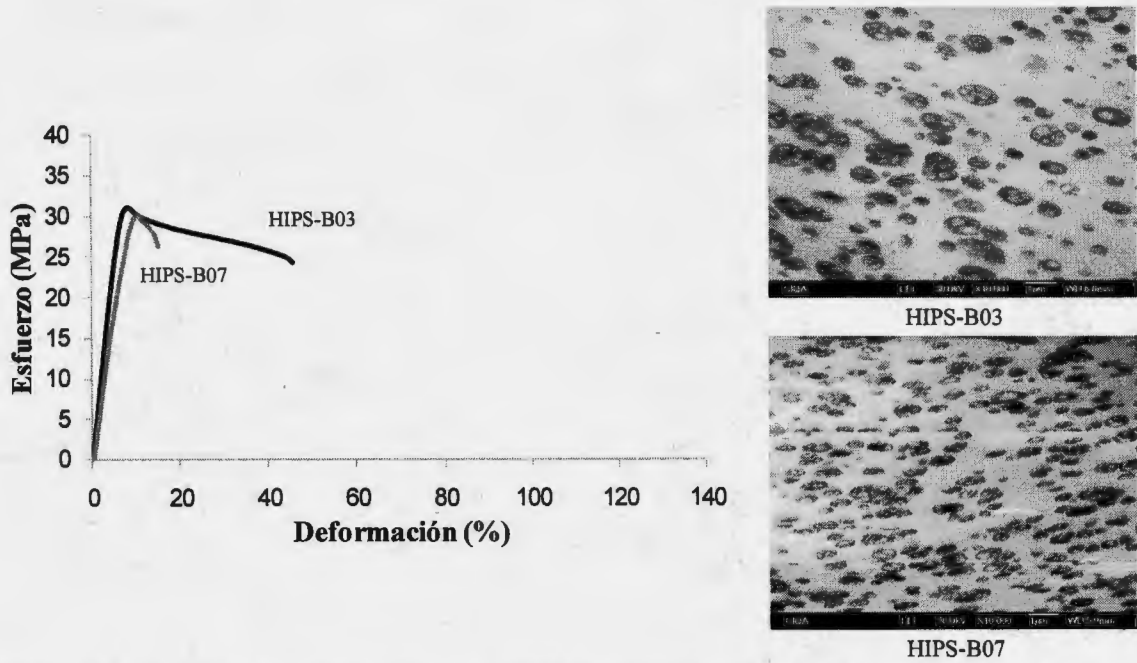


Figura 7.51 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con incorporación de SB en bajo contenido de hule (6% P/P) y alto contenido de AN (6% P/P). HIPS-B03[6-6-0]; HIPS-B07[3.6-6-2.4]

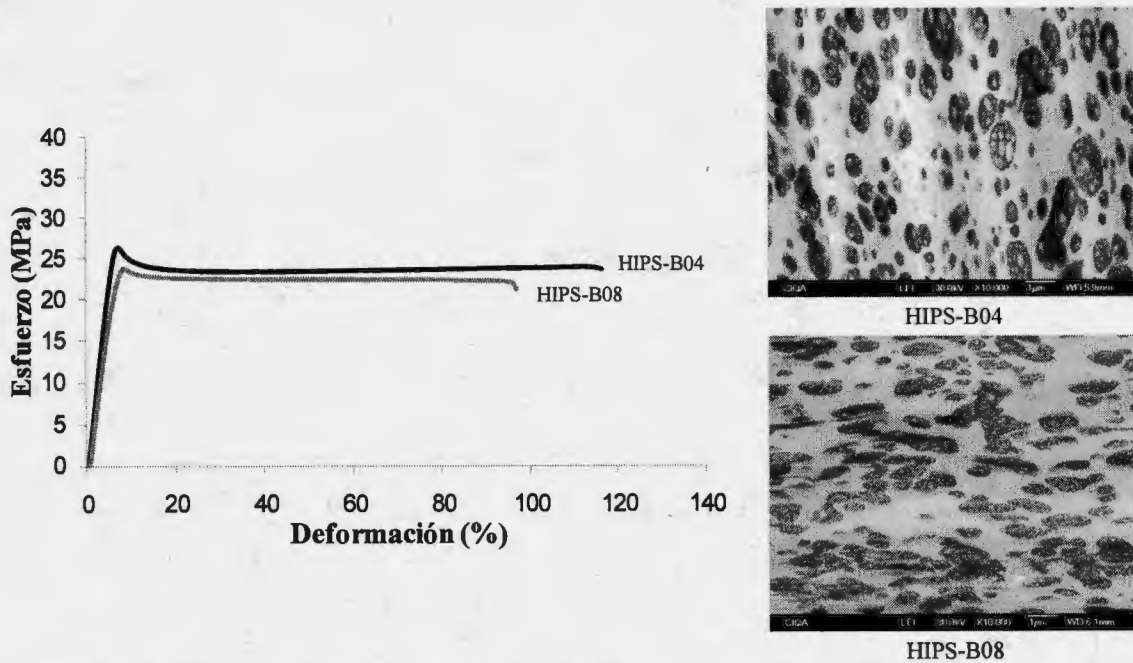


Figura 7.52 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con incorporación de SB en alto contenido de hule (10% P/P) y alto contenido de AN (6% P/P). HIPS-B04[10-6-0]; HIPS-B08[6-6-4]

### 7.3.2. Desempeño mecánico de los materiales obtenidos en proceso continuo.

Se realizaron pruebas de desempeño a los diferentes materiales obtenidos por proceso continuo como es; resistencia al impacto y resistencia a la tensión. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 7.6, usando los valores de los parámetros morfológicos presentados en la Tabla 7.7 para explicar el comportamiento de dichos materiales.

**Tabla 7.6.** Propiedades mecánicas de los diversos materiales obtenidos en proceso continuo.

Clave del material	Clave de síntesis	RI (ft-lbf/in)	M. Young (MPa)	EC (MPa)
HIPS-C01	[6-2-0]	1.24	851.4	19.39
HIPS-C02	[9.2-2-0]	1.52	744.8	17.73
HIPS-C03	[6-6-0]	0.99	808.6	17.30
HIPS-C04	[9.2-6-0]	1.21	702.8	17.05
HIPS-C05	[3.6-2-2.4]	2.04	799.9	16.93
HIPS-C06	[5.52-2-3.68]	1.93	722.4	17.66
HIPS-C07	[3.6-6-2.4]	1.78	781.0	17.58
HIPS-C08	[5.52-6-3.68]	2.17	765.6	16.16

RI = resistencia al impacto; M = módulo; EC = esfuerzo a la cedencia

**Tabla 7.7.** Parámetros morfológicos de la fase dispersa de los materiales obtenidos en proceso continuo.

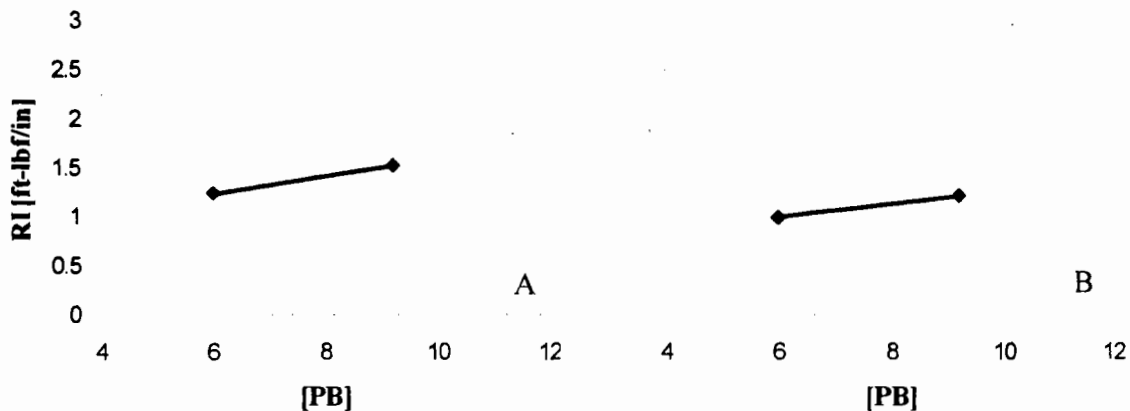
Clave del material	Clave de síntesis	$\Phi$ (%)	Dp ( $\mu\text{m}$ )	GI (%)
HIPS-C01	[6-2-0]	30.67	0.70	145
HIPS-C02	[9.2-2-0]	28.53	1.36	120
HIPS-C03	[6-6-0]	38.28	1.56	156
HIPS-C04	[9.2-6-0]	27.08	3.01	130
HIPS-C05	[3.6-2-2.4]	32.99	1.96	196
HIPS-C06	[5.52-2-3.68]	18.61	0.95	137
HIPS-C07	[3.6-6-2.4]	27.61	0.78	147
HIPS-C08	[5.52-6-3.68]	32.51	0.54	143

$\Phi$  = fracción volumen de la fase dispersa; Dp = diámetro promedio de partícula;

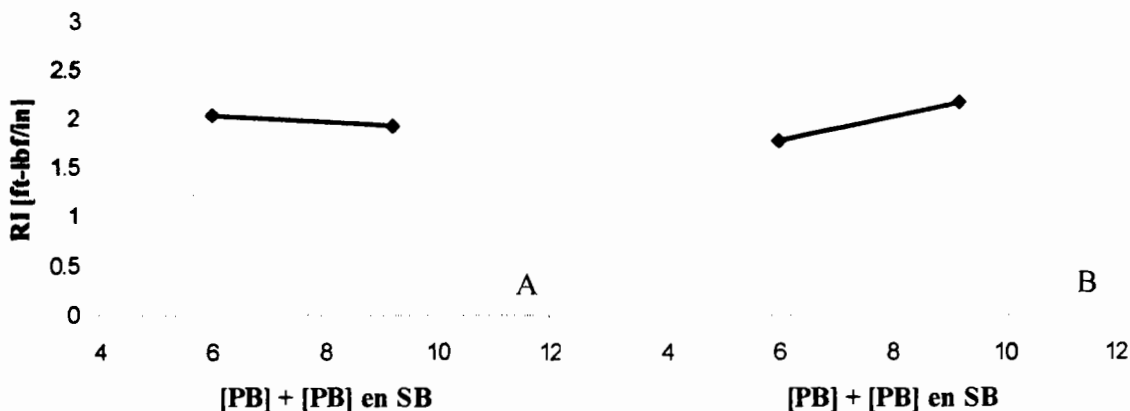
GI = grado de injerto

### 7.3.2.1. Relación: [PB]–parámetros morfológicos–propiedades mecánicas.

En la Figura 7.53 y Figura 7.54 se muestra la influencia de la concentración de polibutadieno sobre los diferentes sistemas, como son: baja concentración de acrilonitrilo, alta concentración de acrilonitrilo e incorporación del copolímero SB.



**Figura 7.53** Efecto del PB sobre la RI para los sistemas A) 2% AN (HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C02[9.2-2-0]) y B) 6% AN (HIPS-C03[6-6-0]; HIPS-C04[9.2-6-0]).



**Figura 7.54** Efecto del PB sobre la RI para los sistemas A) 2% AN (HIPS-C05[3.6-2-2.4]; HIPS-C06[5.52-2-3.68]) y B) 6% AN (HIPS-C07[3.6-6-2.4]; HIPS-C08[5.52-6-3.68]).

Se observa de manera general, que un incremento en la concentración de PB trae como resultado un incremento en la resistencia al impacto (Figura 7.53). Este comportamiento se explica debido a que al incrementar la concentración de PB, el Dp aparente se incrementa, ya que a mayor contenido de hule, es generada una mayor viscosidad en el sistema de reacción, permitiendo obtener dicho aumento en el Dp.

Por su lado en la Figura 7.54A se observa que a bajos contenidos de acrilonitrilo la resistencia al impacto disminuye al aumentar el contenido de hule en presencia del copolímero SB, debido a que tanto el Dp aparente como la fracción volumen de la fase dispersa disminuyen, sin embargo en la Figura 7.54B, se observa que al aumentar la concentración de AN a 6 %, se logra un incremento en la RI, debido a que si bien, de igual manera que en la figura anterior, se obtiene un menor Dp aparente, la fracción volumen de la fase dispersa se incrementa, lo que supone una mejora en la dispersión de las partículas, obteniendo así la mejora en RI.

En lo que respecta al modulo de Young y esfuerzo a la cedencia, se aprecia en la Tabla 7.6 que ambos disminuyen con el aumento de PB. Sin embargo al incorporar el SB se presenta nuevamente un efecto contrario en donde el modulo disminuye y el esfuerzo a la cedencia aumenta.

En las Figuras 7.55-7.58 mostradas a continuación se observa como de manera general, un aumento en el contenido de PB permite obtener mayores deformaciones en el material, siendo esto posible debido a la plastificación que aporta una mayor cantidad de hule volviendo menos rígida la matriz de PS.



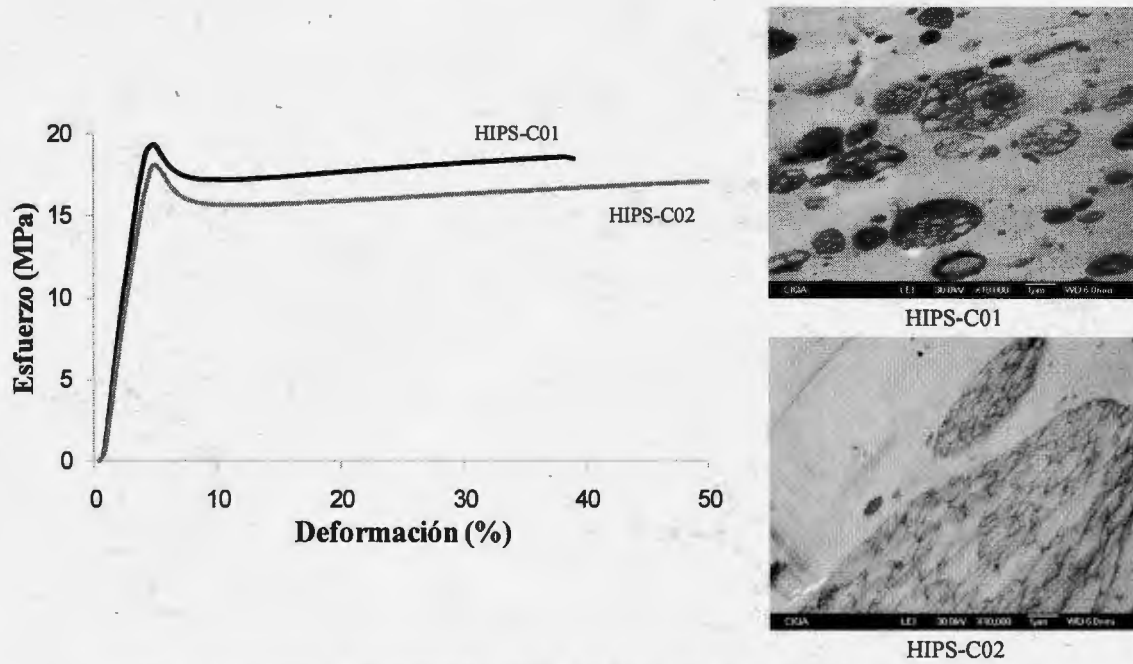


Figura 7.55 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con bajo contenido de AN (2% P/P).  
HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C02[9.2-2-0]

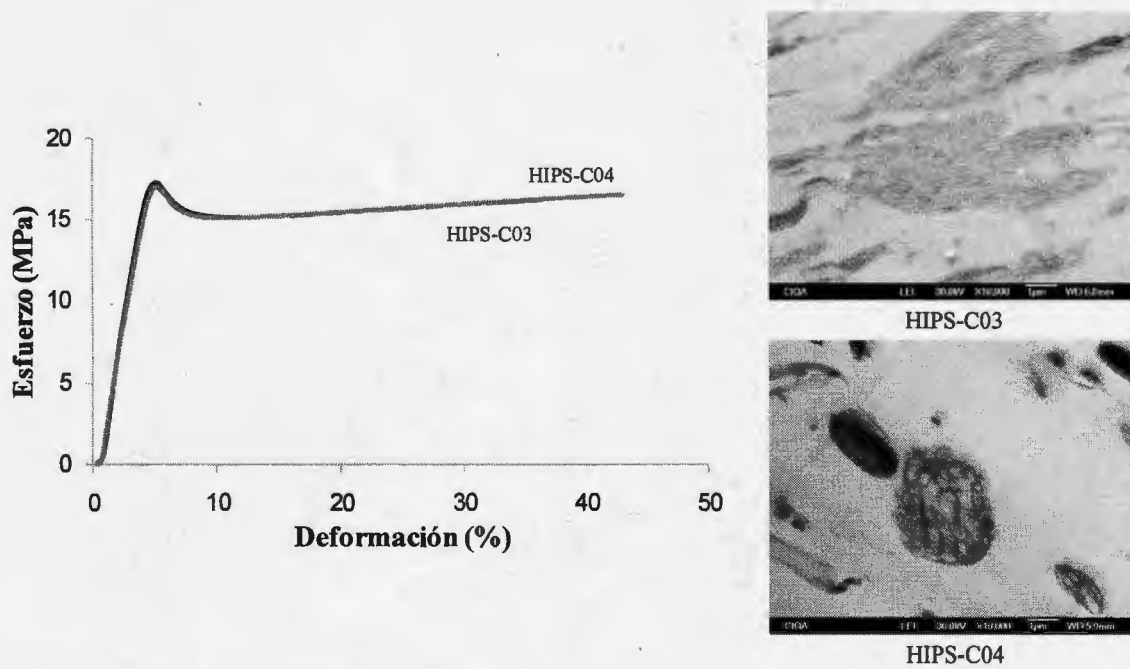


Figura 7.56 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con alto contenido de AN (6% P/P).  
HIPS-C03[6-6-0]; HIPS-C04[9.2-6-0]

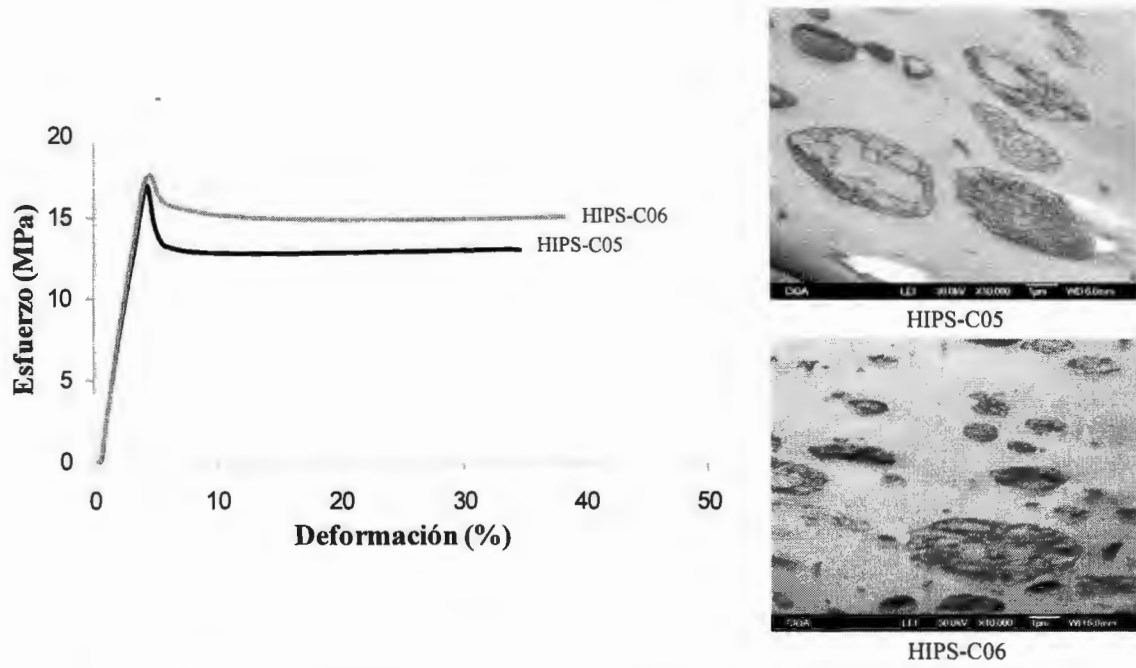


Figura 7.57 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con bajo contenido de AN (2% P/P).  
HIPS-C05[3.6-2-2.4]; HIPS-C06[5.52-2-3.68]

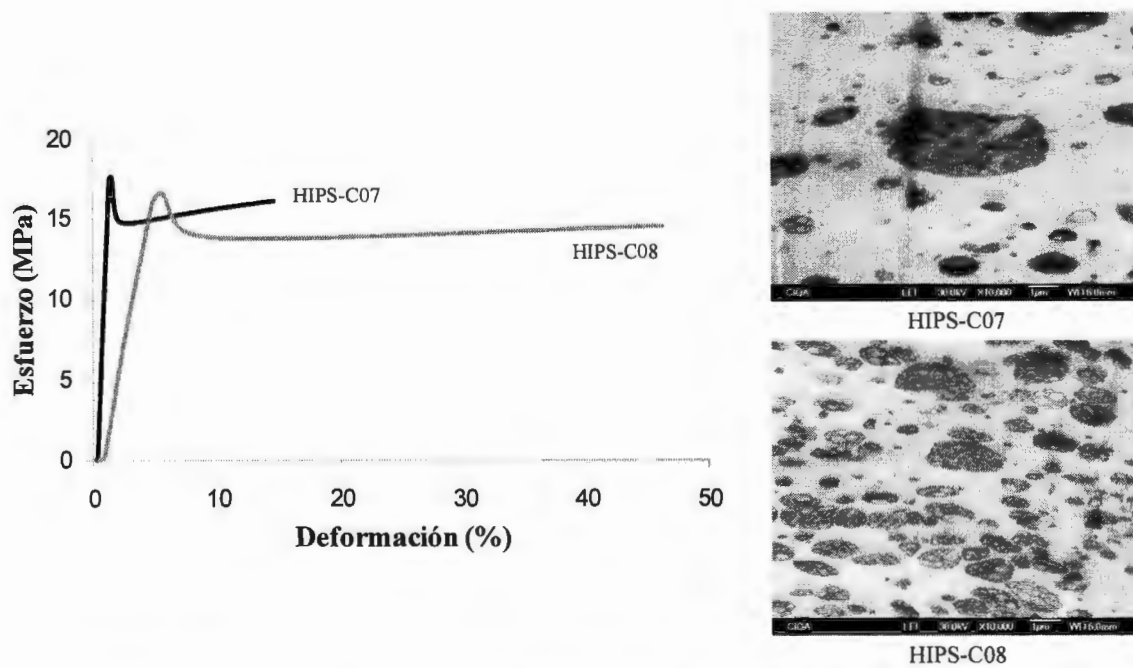
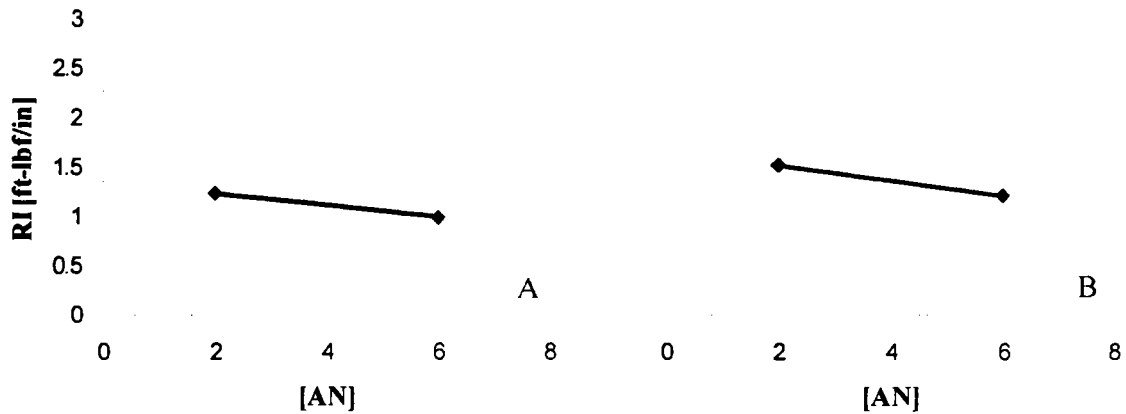


Figura 7.58 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con alto contenido de AN (6% P/P).  
HIPS-C07[3.6-6-2.4]; HIPS-C08[5.52-6-3.68]

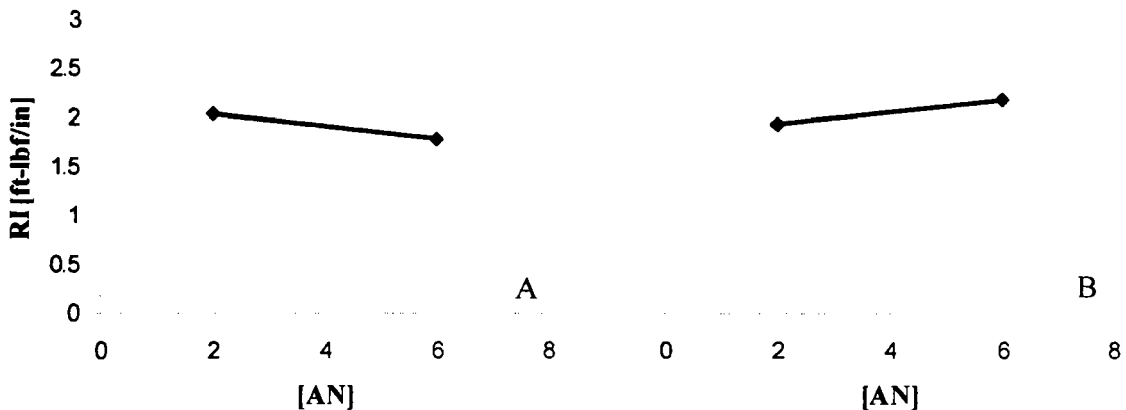


### 7.3.2.2. Relación: [AN]–parámetros morfológicos–propiedades mecánicas.

Las Figuras 7.59 y 7.60 muestran la influencia del AN sobre la resistencia al impacto en los materiales obtenidos en un proceso continuo



**Figura 7.59** Efecto del AN sobre la RI para los sistemas A) 6% PB (HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C03[6-6-0]) y B) 9.2% PB (HIPS-C02[9.2-2-0]; HIPS-C04[9.2-6-0]).



**Figura 7.60** Efecto del AN sobre la RI para los sistemas A) 6% PB (HIPS-C05[3.6-2-2.4]; HIPS-C07[3.6-6-2.4]) y B) 9.2% PB (HIPS-C06[5.52-2-3.68]; HIPS-C08[5.52-6-3.68]).

En ellas se observa claramente que un incremento en la concentración de AN para los sistemas sin la incorporación de SB repercute de manera negativa en la RI, contrario a lo esperado al observar los parámetros morfológicos en la Tabla 7.7, los cuales muestran que el  $D_p$  aparente y  $\Phi$  se incrementan con el aumento en la concentración de AN. Este fenómeno es explicado por el hecho de que al incrementarse el  $D_p$  y tener solo un pequeño aumento en el grado de injerto, de 145 a 156%, la partícula con mayor tamaño no cuenta con la adhesión necesaria a la matriz para obtener un buen desempeño mecánico, lo que provoca que la resistencia al impacto disminuya.

En lo que respecta a los sistemas con la incorporación del copolímero SB, para la Figura 7.60A se observa el mismo comportamiento en cuanto a RI se refiere, pero al observar la Tabla 7.7, se muestra que el diámetro de partícula disminuye. Para la Figura 7.60B se observa que nuevamente el  $D_p$  disminuye (Tabla 7.7) pero la fracción volumen se incrementa, explicándose este fenómeno con un mayor número de partículas por área, lo cual se puede observar en las morfologías del HIPS-C6 y HIPS-C8. Así, con un mayor número de partículas, pese a una disminución en el  $D_p$ , se observa una mejora en la RI para el HIPS-C8.

Contrariamente a lo observado en las reacciones sintetizadas en proceso batch, en lo que respecta al módulo de Young, para los materiales sintetizados en proceso continuo se observa que al disminuir la resistencia al impacto, el módulo disminuye. Este comportamiento se atribuye a los diversos tamaños de partícula y morfologías que se obtienen para una misma reacción.

En lo que respecta al esfuerzo a la cedencia y deformación, en las Figuras 7.61-7.64, para un incremento en la concentración de AN y manteniendo la concentración de hule constante, se muestra que nuevamente contrario a lo observado en los resultados del proceso batch, el esfuerzo a la cedencia disminuye al igual que la deformación en los sistemas que tienen 2% P/P de AN. Presentándose una excepción en el HIPS-C08, siendo este material el que presenta los diámetros de partícula más pequeños pero una buena fracción volumen lo cual permite mayor RI y un aumento en la deformación.

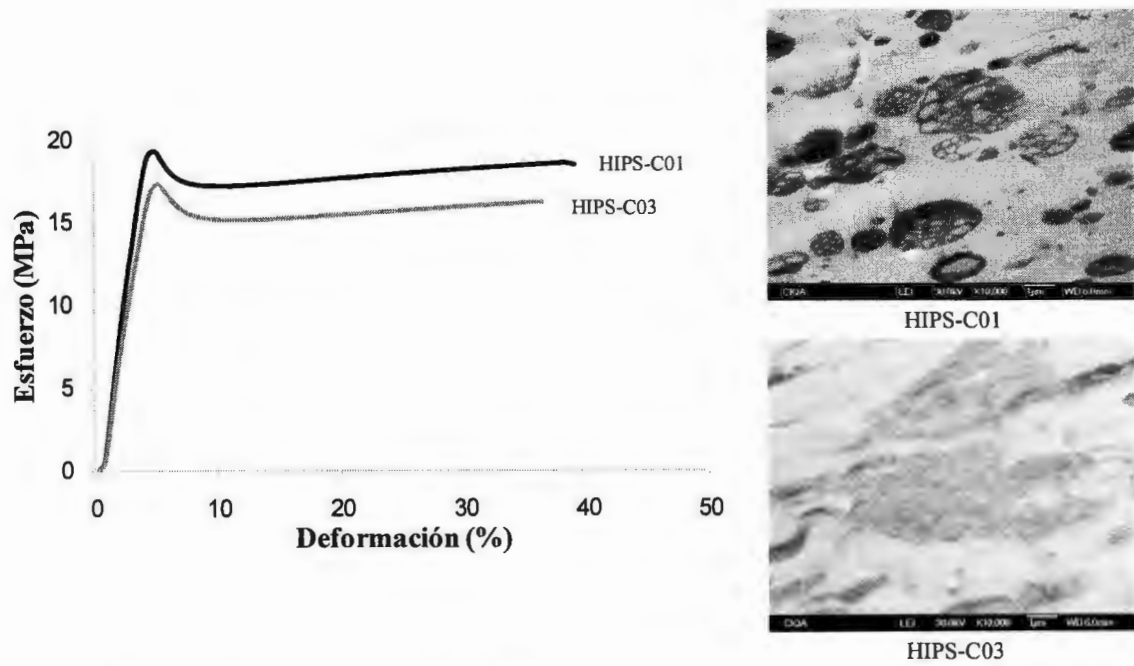


Figura 7.61 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con bajo contenido de PB (6% P/P).  
HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C03[6-6-0]

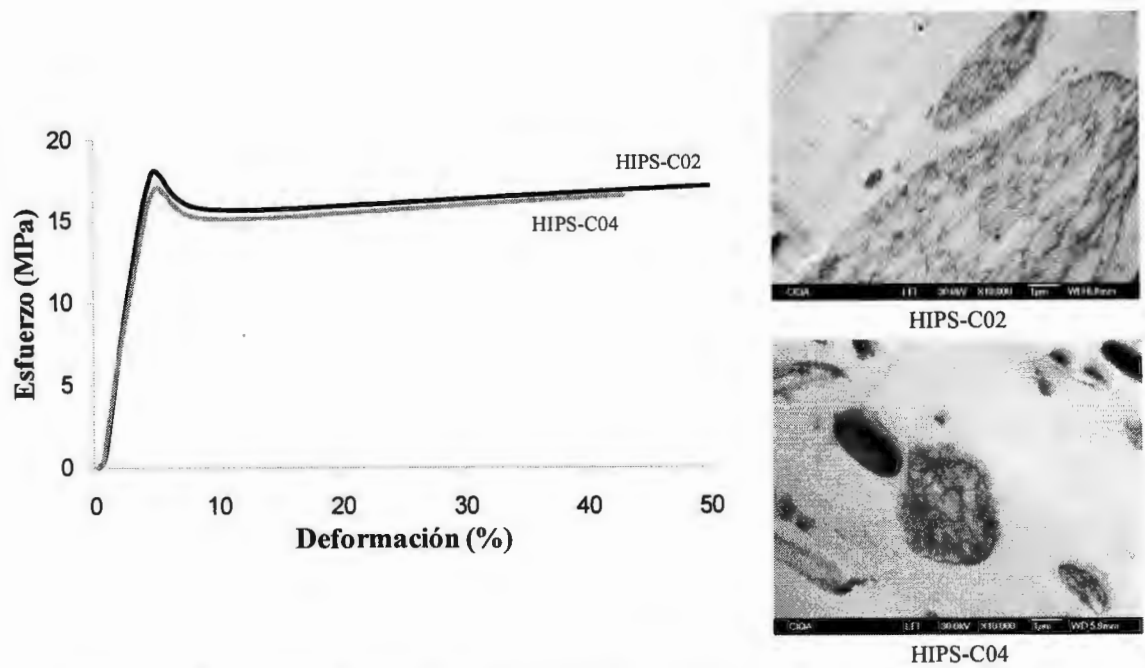
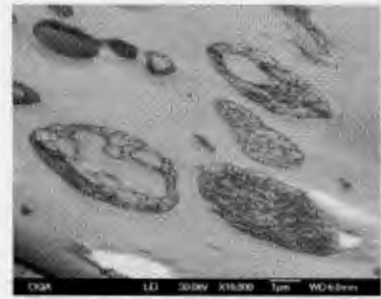
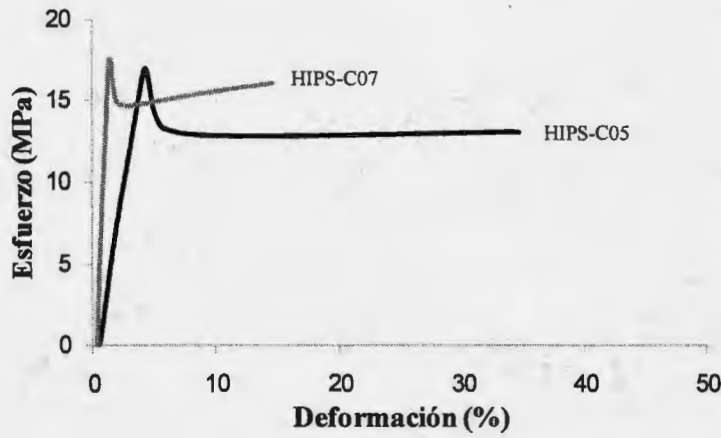
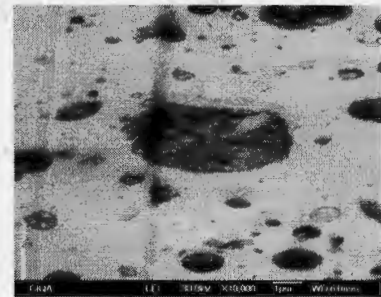


Figura 7.62 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con alto contenido de PB (9.2% P/P).  
HIPS-C02[9.2-2-0]; HIPS-C04[9.2-6-0]

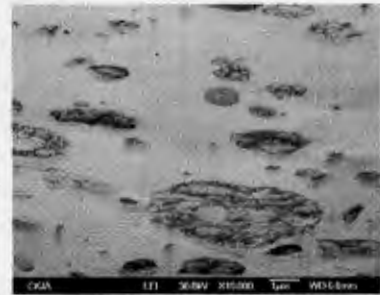
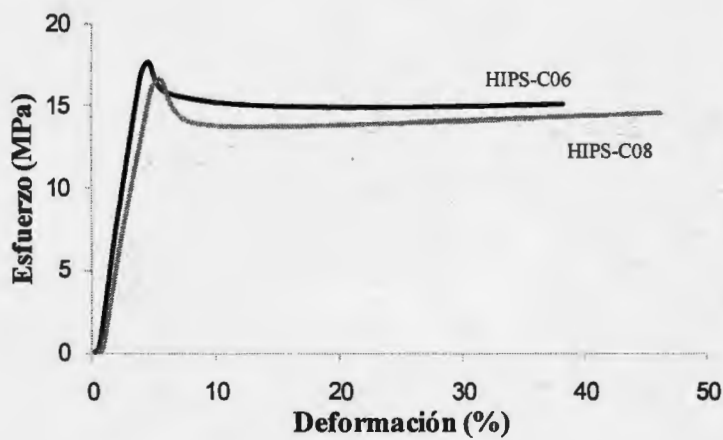


HIPS-C05

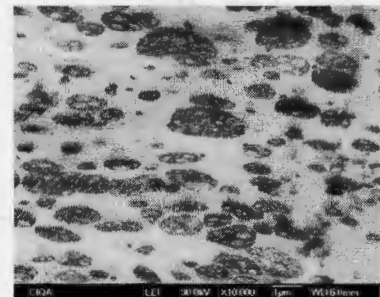


HIPS-C07

Figura 7.63 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con bajo contenido de Hule (6% P/P).  
HIPS-C05[3.6-2-2.4]; HIPS-C07[3.6-6-2.4]



HIPS-C06

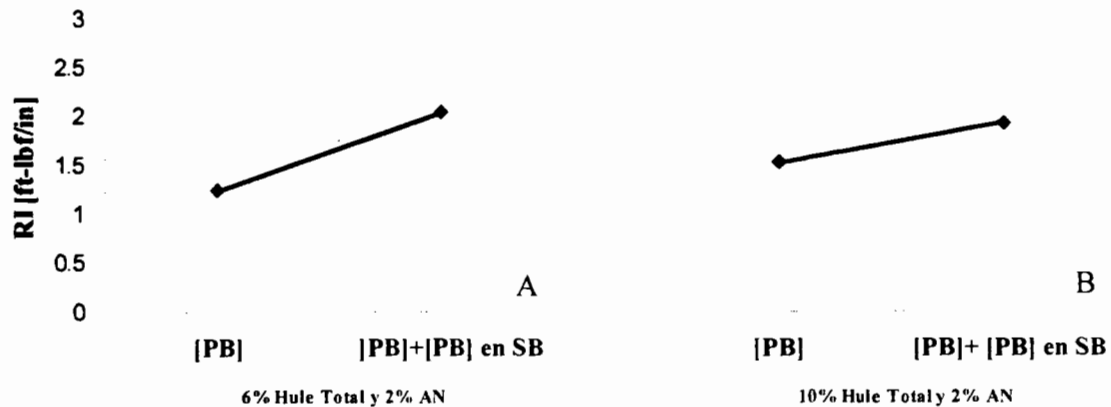


HIPS-C08

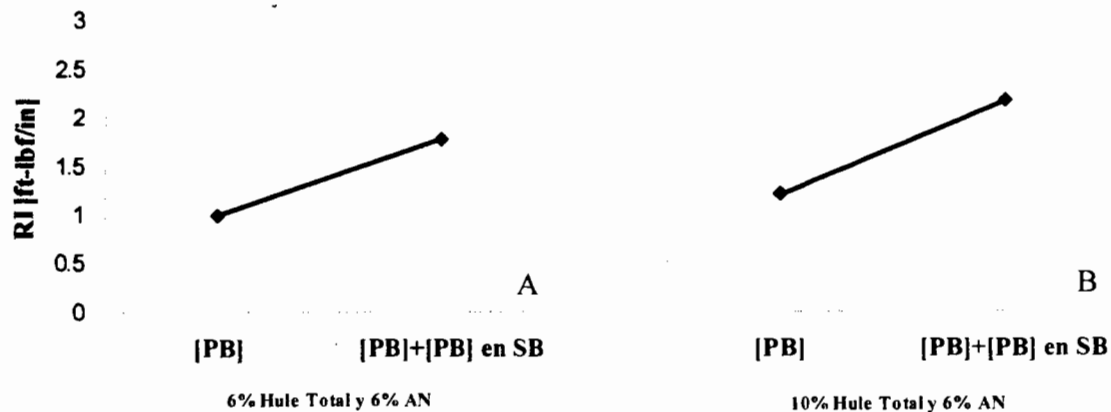
Figura 7.64 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con alto contenido de Hule (9.2% P/P).  
HIPS-C06[5.52-2-3.68]; HIPS-C08[5.52-6-3.68]

### 7.3.2.3. Relación: Incorporación de SB – parámetros morfológicos – propiedades mecánicas.

El comportamiento en la resistencia al impacto al adicionar un copolímero SB se muestra en las Figuras 7.65 y 7.66.



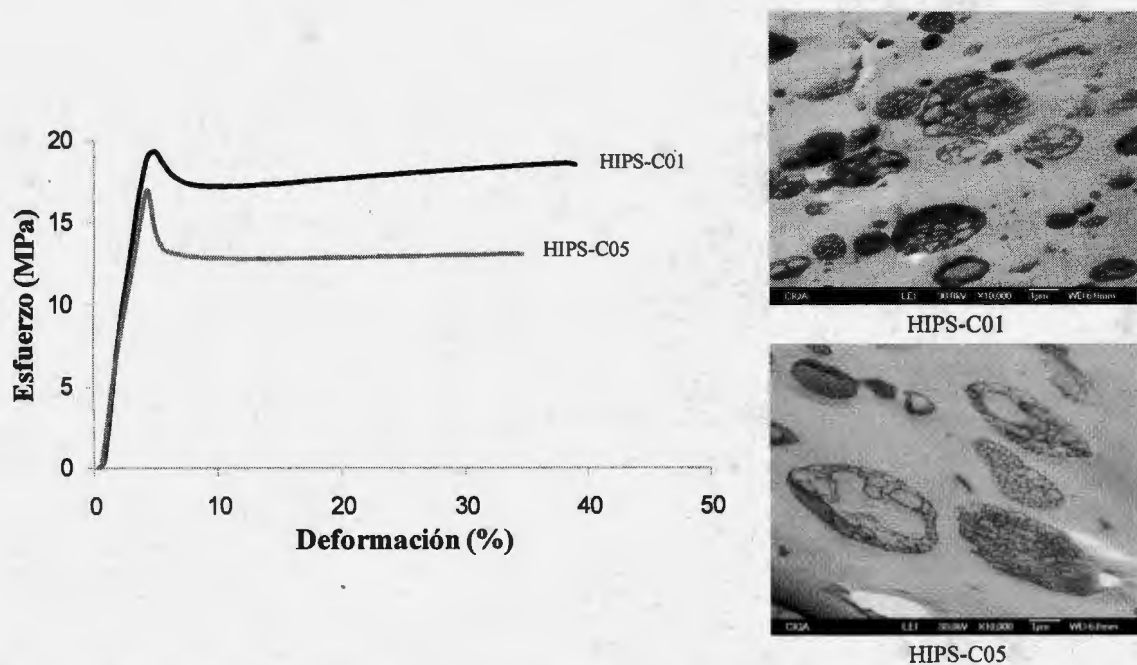
**Figura 7.65** Efecto de la incorporación de SB a los sistemas con baja concentración de AN (2% P/P)  
A) HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C05[3.6-2-2.4] y B) HIPS-C02[9.2-2-0]; HIPS-C06[5.52-2-3.68].



**Figura 7.66** Efecto de la incorporación de SB a los sistemas con alta concentración de AN (6% P/P)  
A) HIPS-C03[6-6-0]; HIPS-C07[3.6-6-2.4] y B) HIPS-C04[9.2-6-0]; HIPS-C08[5.52-6-3.68].

Se puede observar claramente que la adición del copolímero SB genera una mayor RI, debido a que el copolímero está actuando como estabilizador, “efecto surfactante”, de la fase elastomérica hacia la matriz y permite obtener mejor dispersión de las partículas. En lo que se refiere a deformación y esfuerzo a la cedencia, se observa de manera general en las

Figuras 7.67-7.70, que al incorporar el copolímero SB a las diferentes formulaciones, el esfuerzo a la cedencia no sufre cambios significativos y la deformación disminuye. Se observa también para el caso del HIPS-C08 no se sigue esta tendencia en disminución de la deformación, pero esto se explica debido a que el número de partículas y la fracción volumen son mayores, observándose una mayor uniformidad en cuanto a  $D_p$  aparente y una mejor dispersión sobre la matriz, permitiendo una mayor deformación al material.



**Figura 7.67** Esfuerzo vs Deformación para el sistema con incorporación de SB en bajo contenido de hule (6% P/P) y bajo contenido de AN (2% P/P). HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C05[3.6-2-2.4]



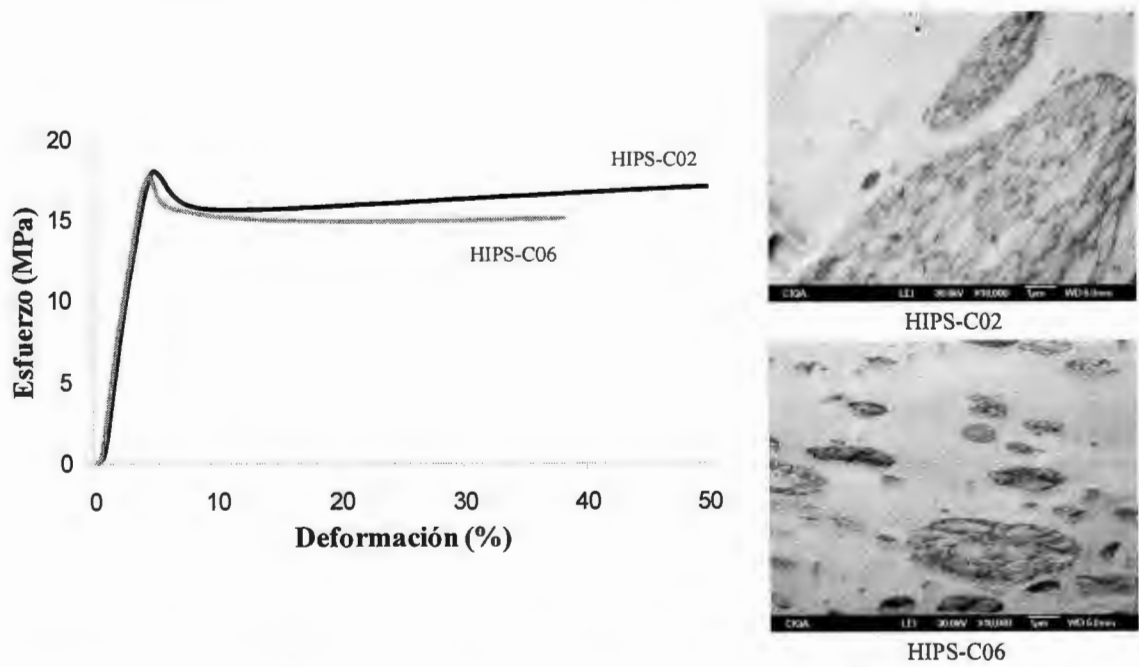


Figura 7.68 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con incorporación de SB en alto contenido de hule (9.2% P/P) y bajo contenido de AN (2% P/P). HIPS-C02[9.2-2-0]; HIPS-C06[5.52-2-3.68]

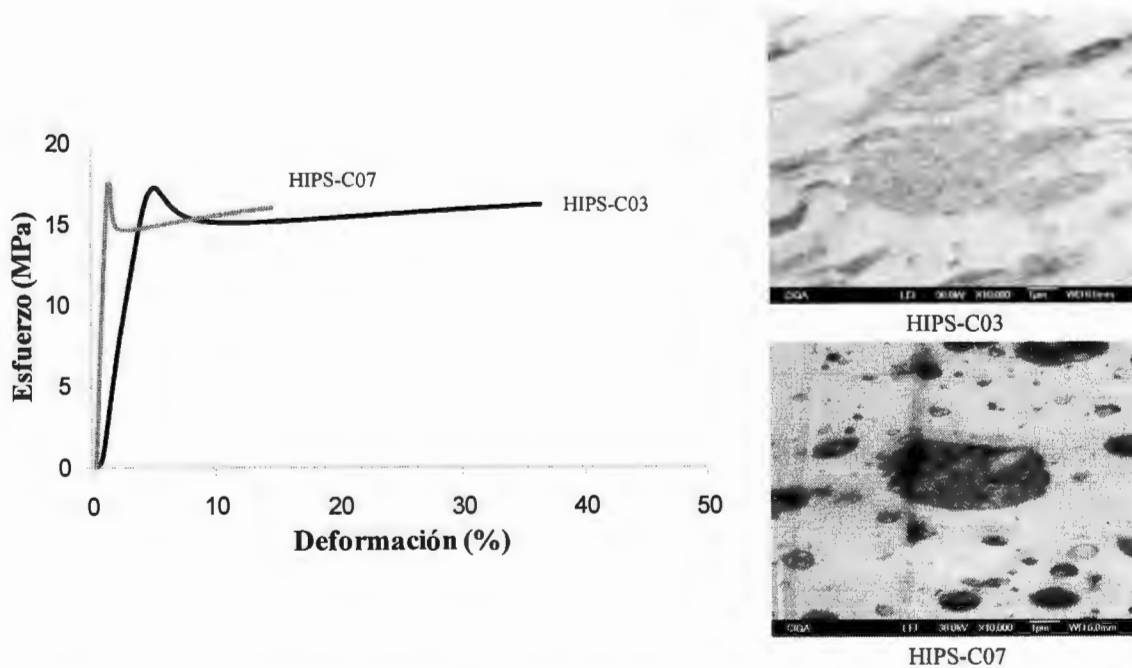
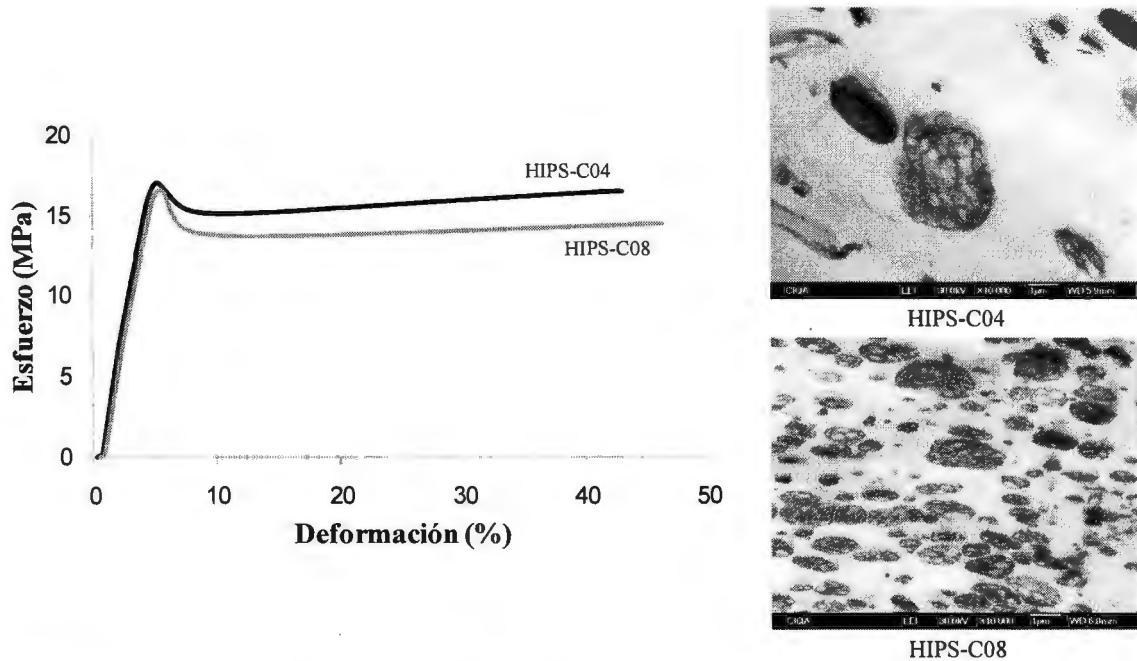


Figura 7.69 Esfuerzo vs Deformación para el sistema con incorporación de SB en bajo contenido de hule (6% P/P) y alto contenido de AN (6% P/P). HIPS-C03[6-6-0]; HIPS-C07[3.6-6-2.4]



**Figura 7.70** Esfuerzo vs Deformación para el sistema con incorporación de SB en alto contenido de hule (9.2% P/P) y alto contenido de AN (6% P/P). HIPS-C04[9.2-6-0]; HIPS-C08[5.52-6-3.68]

#### **7.4. Comparación de propiedades mecánicas entre los procesos batch y continuo.**

Para llevar a cabo la comparación de propiedades mecánicas entre los procesos batch y continuo, se sintetizaron dos formulaciones en proceso batch al 9.2 % de hule, las cuales contienen el 6% de AN y con la adición en una de ellas de copolímero SB, con el fin de tener la misma receta de síntesis para ambos procesos, dichas formulaciones se muestran en la Tabla 7.8. Por su parte, en la Tabla 7.9 se muestran los valores de la resistencia al impacto, modulo de Young y esfuerzo a la cedencia, y se emplearon los parámetros morfológicos de la fase dispersa, mostrados en la Tabla 7.10 para explicar el comportamiento mecánico de los materiales.

**Tabla 7.8** Formulaciones utilizadas para la síntesis de HIPS en el proceso batch al 9.2% de hule

Clave del material	Clave de síntesis	[PB] (%P/P)	[AN] (%P/P)	[SB] (%P/P)
<b>HIPS-B09</b>	[9.2-6-0]	9.2	6	0
<b>HIPS-B10</b>	[5.52-6-3.68]	5.52	6	5.25

[PB]: Concentración de polibutadieno; [AN]: Concentración de acrilonitrilo;

[SB]: Concentración de copolímero

**Tabla 7.9** Propiedades mecánicas de los materiales obtenidos en proceso batch y continuo.

Clave del material	Clave de síntesis	RI (ft-lbf/in)	M. Young (MPa)	EC (MPa)
<b>HIPS-B09</b>	[9.2-6-0]	2.52	700.3	21.15
<b>HIPS-C04</b>	[9.2-6-0]	1.21	702.8	17.05
<b>HIPS-B10</b>	[5.52-6-3.68]	2.64	679.2	18.70
<b>HIPS-C08</b>	[5.52-6-3.68]	2.17	765.6	16.16

RI = resistencia al impacto; M = módulo; EC = esfuerzo a la cedencia

**Tabla 7.10** Parámetros morfológicos de la fase dispersa de los materiales obtenidos en proceso batch y continuo.

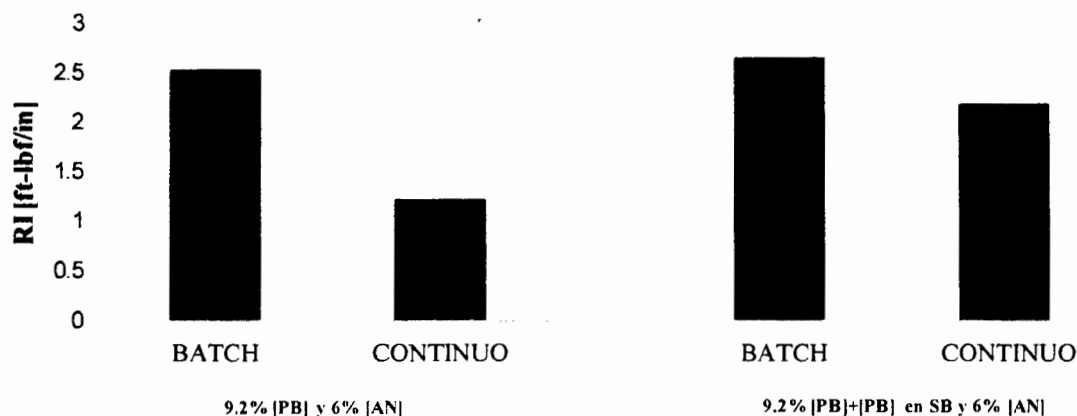
Clave del material	Clave de síntesis	$\Phi$ (%)	Dp ( $\mu\text{m}$ )	GI (%)
<b>HIPS-B09</b>	[9.2-6-0]	39.05	0.57	190
<b>HIPS-C04</b>	[9.2-6-0]	27.08	3.01	130
<b>HIPS-B10</b>	[5.52-6-3.68]	34.36	0.42	237
<b>HIPS-C08</b>	[5.52-6-3.68]	32.51	0.54	143

$\Phi$  = fracción volumen de la fase dispersa; Dp = diámetro promedio de partícula;

GI = grado de injerto

En la Figura 7.71 se observa que la resistencia al impacto obtenida por proceso batch es mayor a la obtenida por proceso continuo, explicando este fenómeno con los valores mostrados en la Tabla 7.10 en la cual se observa que aun obteniendo diámetros de partícula mayores en el proceso continuo, la fracción volumen y el grado de injerto disminuyen. En este sentido, al obtener partículas con un menor diámetro pero un grado de

injerto mayor, en el proceso batch, se incrementa la adhesión interfacial entre las partículas y la matriz de PS, lo que confiere una mayor RI.

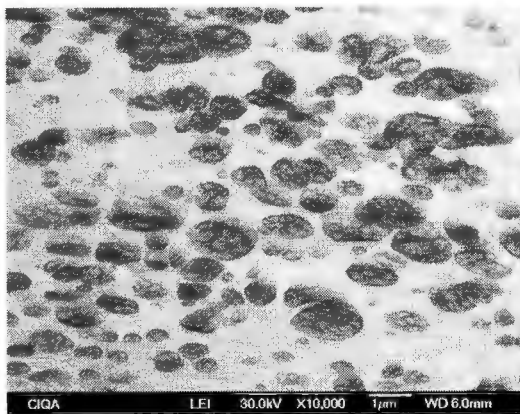
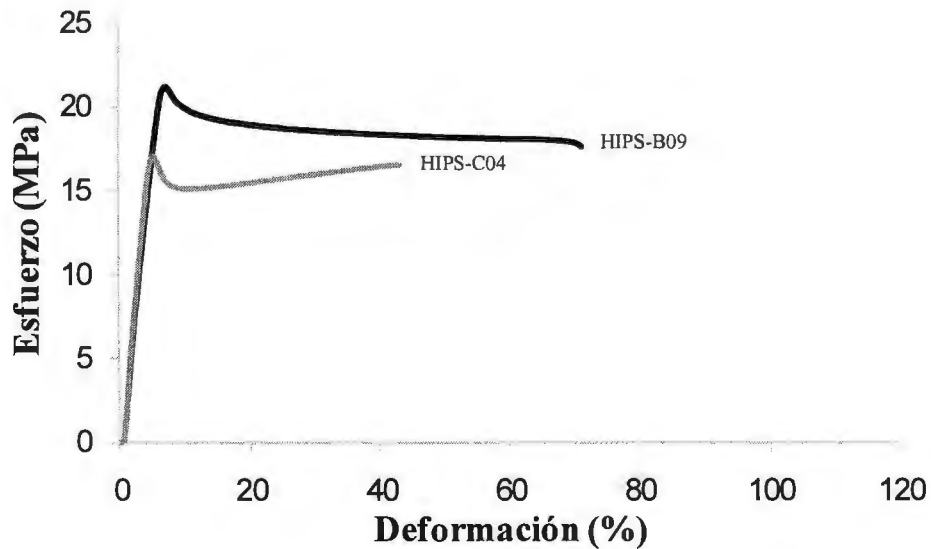


**Figura 7.71.** Comparación de la resistencia al impacto para materiales con la misma formulación sintetizados en diferentes procesos.

Este comportamiento en el grado de injerto es debido a que en el proceso batch se tienen tiempos de residencia de 4 hr solo en la etapa masa, permitiendo así que el grado de injerto aumente, manejando tiempos de residencia cercanos a las 2 hr en todo el proceso continuo, los cuales no permiten un injerto adecuado. Aunado a esto, el control del reactor en el proceso continuo se basa en mantener estable un cierto contenido de sólidos para evitar problemas de viscosidad y transporte de material, por esto, durante dicho proceso, y a lo largo de cada reacción se están modificando diferentes parámetros para mantener dicha estabilidad en el contenido de sólidos, realizando esto por medio de cambios de temperatura, flujos másicos y agitación. Si bien, dichas modificaciones permiten un buen control sobre el contenido de sólidos, no permiten que la morfología sea homogénea en toda la reacción, perjudicando esto al desempeño mecánico.

En lo que respecta a la deformación y el esfuerzo a la cedencia, en la Figura 7.72 se observa que los materiales obtenidos sin la adición de copolímero SB por proceso batch presentan un mayor esfuerzo a la cedencia y deformación, esto se explica debido a que al tener una mejor adherencia a la matriz y una mayor fracción volumen, dichos materiales soportan mayores deformaciones. Este comportamiento se evidencia mejor observando las

morfologías mostradas en dicha figura, en las cuales se muestra una mayor cantidad de partículas y de un diámetro más uniforme que las mostradas por el proceso continuo.



HIPS-B09



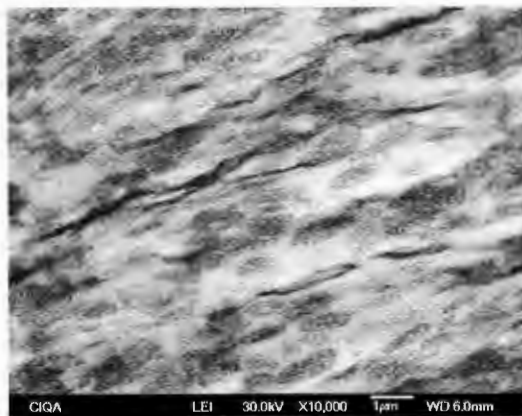
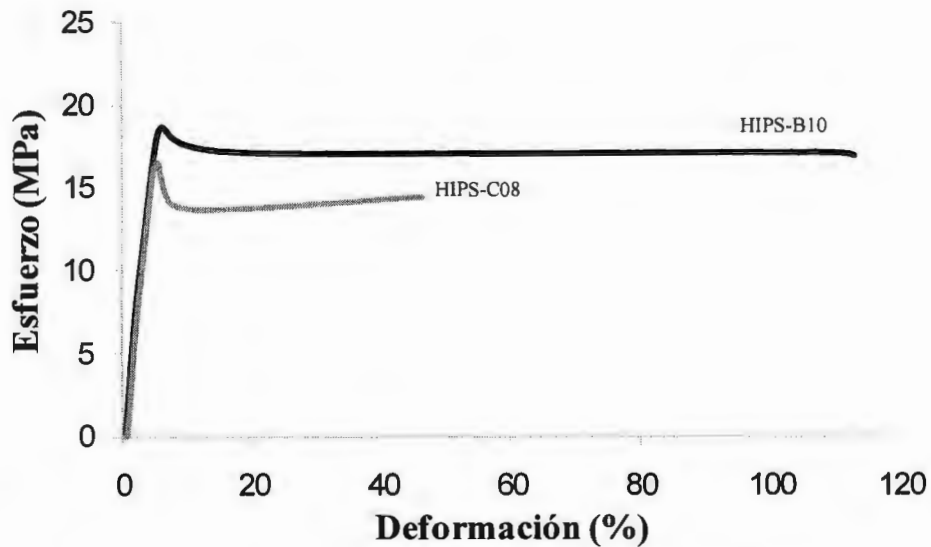
HIPS-C04

Figura 7.72 Esfuerzo vs Deformación. HIPS-B09[9.2-6-0]; HIPS-C04[9.2-6-0]

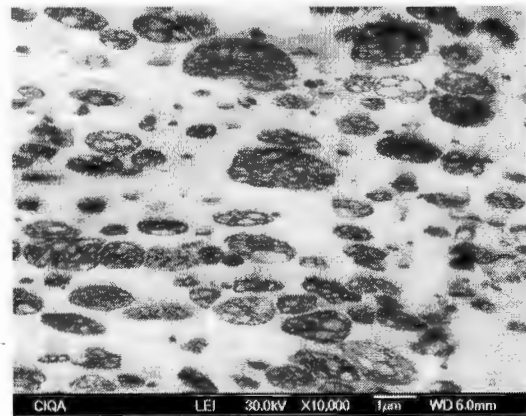
En lo que respecta a los materiales sintetizados con la adición de copolímero SB, en la morfología de la Figura 7.73 se muestra que dicha adición en el proceso continuo promueve que la morfología sea de una forma más definida y con un diámetro de partícula homogéneo. Sin embargo, se observa que de manera análoga al sistema anterior (sin

copolímero SB), las partículas formadas en el proceso batch presentan un mayor grado de injerto, lo que promueve que aún con diámetros de partícula más pequeños, dichas partículas presenten un mejor desempeño mecánico que las presentadas por el proceso continuo.

De igual manera, en la misma figura, se observa que el esfuerzo a la cedencia y la deformación aumentan por lo anteriormente expuesto.



HIPS-B10



HIPS-C08

Figura 7.73. Esfuerzo vs Deformación. HIPS-B10[5.52-6-3.68]; HIPS-C08[5.52-6-3.68]

## VIII. CONCLUSIONES

De acuerdo con la discusión llevada a cabo en la sección precedente se concluye lo siguiente.

Fue posible producir tanto en forma continua como batch, distintos poliestirenos de alto impacto, empleando diferentes condiciones de síntesis. Las morfologías resultantes presentan múltiples oclusiones, independientemente del proceso de síntesis. Sin embargo en el proceso batch mantienen una mayor uniformidad en cuanto a tamaños y tipos de partículas.

La adición del copolímero SB en la síntesis de HIPS en un proceso batch, genera un desplazamiento del punto de inversión de fases hacia menores conversiones y provoca un aumento en el tamaño de partícula. Por su parte, la incorporación de pequeñas cantidades de AN también genera modificaciones en el diámetro de partícula de la fase dispersa, aunque no tan considerables como el efecto mostrado por el copolímero SB.

En cuanto a la síntesis continua, no se encontró una relación satisfactoria entre las variables de reacción con las características morfológicas. Sin embargo, fue evidente que la modificación en la receta, produce cambios considerables en las morfologías, repercutiendo con ello también en las propiedades finales.

De manera general se observó que la adición de un copolímero SB en relación 30/70, en la síntesis de HIPS en un proceso continuo disminuye el diámetro de partícula y mejora la resistencia al impacto.

De la comparación realizada entre los HIPS obtenidos por ambos procesos, se encontró que los HIPS obtenidos en proceso batch presentan un mejor desempeño, debido a la mejor homogeneidad que presenta la morfología de la fase dispersa.



## IX. BIBLIOGRAFIA

- Acuña P., Morales G., y Díaz de León R., Congreso de la SPM, Mérida, Yucatán, Noviembre, (2003).
- Aggarwal S. L., and Livigni R. A., *Polymer Engineering and Science*, **8**, 498 (1977).
- Amos J. L., McCurdy J. L. and McIntire O. R., US Patent N°2, 694, 692 (1954).
- Amos J. L., *Polymer Engineering and Science*, **14**, 1 (1974).
- Angier D. J. and Fettes E. M., *Rubber Chemistry and Technology*, **30**, 1164 (1965).
- Boyer R.F., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A15**, 1411 (1981).
- Chen C. C., Chheda N. and Sauer J. A., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B19**, 565, (1981).
- Cigna, G. *Journal of Applied Polymer Science*, **14**, 1781 (1970).
- Díaz de León R., Tesis Doctoral, CIQA, Saltillo, Coahuila 2003.
- Díaz de León R., Morales G., Acuña P., Soriano F., IV Simposio Chileno-Argentino de Polímeros 2007
- Echte A., *Angew. Makromol. Chem.*, **58**, 175 (1977).
- Echte A., *Angew. Makromol. Chem.*, **90**, 95 (1980).
- Echte, U.S. Patent N°: 4,421,895 (1981)
- Echte A., Rubber-Toughened styrene Polymers, 15-60 (1989).
- Fisher M. and Hellmann G. P., *Macromolecules*, **29**, 2498 (1996).
- Gallot B., *Pure Appl. Chem.*, **38**, 1 (1974).
- Hall R. A. and Jacoby P., *Journal of Applied Polymer Science*, **23**, 1453 (1979).
- Hashimoto T., Nagatoshi K., Todo A., Hasegawa H. and Kawei H., *Macromolecules*, **7**, 364 (1974).
- Hashin Z., *Bull. Res. Council. Israel*, **5C**, 46 (1955).
- Hendus H., Illers K. H. and Ropte E., *Kolloid Z.Z. Polym.*, **110**, 216 (1967).





- Hobbs S. Y., Bopp R. C. and Watkins V. H., *Polymer Engineering and Science*, **23**, 380, (1983).
- Ishai O. and Cohen L. J., *J. Compos. Mater.*, **3**, 302 (1968).
- Katime I., Quintana J. R. and Price C., *Materials Letters*, **22**, 297 (1995).
- Kravchenko B. V. and Radchenko A. A., *International Polymer Science and Technology*, **14**, T/79 (1987).
- Ludwico W. A. and Rosen S. L., *Journal of Applied Polymer Science*, **19**, 757 (1975).
- Manson J. A. and Sperling L. H., "Polymer Blends and Composites", **3**, 78, (1976).
- Molau G. E., *Journal of Polymer Science*, **3**, 4235 (1965).
- Molau G. E. and Keskkula H., *Journal of Polymer Science*, **4**, 1595 (1966).
- Molau G. E. and Wittbrodt W. M., *Macromolecules*, **1**, 261 (1968).
- Ostromislenski I., US Patent N°1,613,673 (1927).
- Park J. Y. and Park O. O., *Advances in Polymer Technology*, **15**, 145 (1996).
- Platzer N. *Ind. Eng. Chem.*, **62** (1), 6 (1970)
- Raudry C., Tesis Maestría, CIQA, Saltillo, Coahuila 2005.
- Reith R. A., US Patent N° 4,096,205 (1978).
- Riess G., Kohler J. Tournut C., and Banderet A., *Macromol Chem.*, **101**, 58, (1967).
- Riess G. and Gaillard P., "Polymer Reaction Engineering", Hanser Publishers, 221 (1983).
- Sardelis K., Michels H. J. and Allen G., *Polymer*, **28**, 244 (1987).
- Schmit B. J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 273 (1979)
- Stein, R.S.; Walter, R.L. U.S. Patent 28 62 907, (1958), to Monsanto Chemical Company
- Stein D. J. Fahrback G. and Adler H., *Advances Chemical Series*, **142**, 148 (1975)
- White J. L. and Patel R. D. *Journal of Applied Polymer Science*, **19**, 1775, (1975)

## LISTA DE FIGURAS

<b>Sección II</b>		
<b>Figura</b>		<b>Página</b>
2.1	Diagrama de fases ternario para el sistema Estireno-PS-PB.	5
2.2	Mecanismo de reacción para la producción de HIPS utilizando PB.	10
2.3	Estructuras morfológicas presentadas por la fase dispersa en un HIPS.	13
2.4	Morfologías de copolímeros en bloques estireno-butadieno en el estado sólido, en función de la composición.	17
2.5	Morfologías en HIPS obtenidas mediante mezclado mecánico y por reacción de injerto usando copolímeros de estireno-butadieno con composición variable.	18
2.6	Etapas en el mecanismo de deformación y fractura en polímeros frágiles reforzados con hule.	21
2.7	Proceso DOW de "Tanque de Tubos". Primer proceso de polimerización para la producción de poliestireno en los Estados Unidos.	22
2.8	Esquema de la torre de proceso mejorada por BASF para la polimerización continua de poliestireno.	23
2.9	Proceso masa-suspensión patentado por Monsanto	25
2.10	Proceso continuo de polimerización en masa desarrollado por Dow Chemical.	26
<b>Sección VI</b>		
<b>Figura</b>		<b>Página</b>
6.1	Metodología experimental empleada en los diversos materiales obtenidos por proceso batch.	33
6.2	Metodología experimental empleada en los diversos materiales obtenidos por proceso continuo.	34
6.3	Proceso continuo de polimerización en masa, Tecnología Monsanto usada por RESIRENE SA de CV.	40
<b>Sección VII</b>		
<b>Figura</b>		<b>Página</b>
7.1	Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización para un incremento en la concentración de PB. Sistema con 2% de AN. A)	

	HIPS-B01 [6-2-0]; B) HIPS-B02 [10-2-0]	50
7.2	Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización para un incremento en la concentración de PB. Sistema con 6% de AN. A) HIPS-B03 [6-6-0]; B) HIPS-B04 [10-6-0]	51
7.3	Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización para un incremento en la concentración de hule. Sistema con 2% de AN. A) HIPS-B05 [3.6-2-2.4]; B) HIPS-B06 [6-2-4]	51
7.4	Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización para un incremento en la concentración de hule. Sistema con 6% de AN. A) HIPS-B07 [3.6-6-2.4]; B) HIPS-B08 [6-6-4]	52
7.5	Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización para un incremento en la concentración de AN. Sistema con 6% de PB. A) HIPS-B01 [6-2-0]; B) HIPS-B03 [6-6-0]	55
7.6	Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización para un incremento en la concentración de AN. Sistema con 10% de PB. A) HIPS-B02 [10-2-0]; B) HIPS-B04 [10-6-0]	55
7.7	Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización para un incremento en la concentración de AN. Sistema con 6% de hule. A) HIPS-B05 [3.6-2-2.4]; B) HIPS-B07 [3.6-6-2.4]	56
7.8	Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización para un incremento en la concentración de AN. Sistema con 10% de hule. A) HIPS-B06 [6-2-4]; B) HIPS-B08 [6-6-4]	56
7.9	Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización al agregar un copolímero SB al sistema con 6% de hule y una concentración de AN del 2%. A) HIPS-B01 [6-2-0]; B) HIPS-B05 [3.6-2-2.4]	58
7.10	Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización al agregar un copolímero SB al sistema con 10% de hule y una concentración de AN del 2%. A) HIPS-B02 [10-2-0]; B) HIPS-B06 [6-2-4]	59
7.11	Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización al agregar un copolímero SB al sistema con 6% de hule y una concentración de AN del 6%. A) HIPS-B03 [6-6-0]; B) HIPS-B07 [3.6-6-2.4]	59
7.12	Viscosidad y conversión en función del tiempo de polimerización al agregar un copolímero SB al sistema con 10% de hule y una concentración de AN del 6%. A) HIPS-B04 [10-6-0]; B) HIPS-B08 [6-6-4]	60
7.13	Morfología obtenida para la reacción HIPS-B01 [6-2-0] en proceso batch.	62



7.14	Morfología obtenida para la reacción HIPS-B02 [10-2-0] en proceso batch.	63
7.15	Morfología obtenida para la reacción HIPS-B03 [6-6-0] en proceso batch.	63
7.16	Morfología obtenida para la reacción HIPS-B04 [10-6-0] en proceso batch.	64
7.17	Morfología obtenida para la reacción HIPS-B05 [3.6-2-2.4] en proceso batch.	64
7.18	Morfología obtenida para la reacción HIPS-B06 [6-2-4] en proceso batch.	65
7.19	Morfología obtenida para la reacción HIPS-B07 [3.6-6-2.4] en proceso batch.	65
7.20	Morfología obtenida para la reacción HIPS-B08 [6-6-4] en proceso batch.	66
7.21	MFI y conversión para los sistemas A) 2% AN (HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C02[9.2-2-0]) y B) 6% AN (HIPS-C03[6-6-0]; HIPS-C04[9.2-6-0]).	68
7.22	Conversión y MFI para los sistemas A) 2% AN (HIPS-C05[3.6-2-2.4]; HIPS-C06[5.52-2-3.68]) y B) 6% AN (HIPS-C07[3.6-6-2.4]; HIPS-C08[5.52-6-3.68]).	69
7.23	Figura 36. Conversión y MFI para los sistemas A) 6% PB (HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C03[6-6-0]) y B) 9.2% PB (HIPS-C02[9.2-2-0]; HIPS-C04[9.2-6-0]).	70
7.24	Conversión y MFI para los sistemas A) 6% PB (HIPS-C05[3.6-2-2.4]; HIPS-C07[3.6-6-2.4]) y B) 10% PB (HIPS-C06[5.52-2-3.68]; HIPS-C08[5.52-6-3.68]).	70
7.25	Conversión y MFI en los sistemas con baja concentración de AN (2% P/P) A) HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C05[3.6-2-2.4] y B) HIPS-C02[9.2-2-0]; HIPS-C06[5.52-2-3.68].	71
7.26	Conversión y MFI en los sistemas con alta concentración de AN (6% P/P) A) HIPS-C03[6-6-0]; HIPS-C07[3.6-6-2.4] y B) HIPS-C04[9.2-6-0]; HIPS-C08[5.52-6-3.68].	72
7.27	Morfología obtenida para la reacción HIPS-C01 [6-2-0] en proceso continuo.	73
7.28	Morfología obtenida para la reacción HIPS-C02 [9.2-2-0] en proceso continuo.	74



7.29	Morfología obtenida para la reacción HIPS-C03 [6-6-0] en proceso continuo.	74
7.30	Morfología obtenida para la reacción HIPS-C04 [9.2-6-0] en proceso continuo.	75
7.31	Morfología obtenida para la reacción HIPS-C05 [3.6-2-2.4] en proceso continuo.	75
7.32	Morfología obtenida para la reacción HIPS-C06 [5.52-2-3.68] en proceso continuo.	76
7.33	Morfología obtenida para la reacción HIPS-C07 [3.6-6-2.4] en proceso continuo.	76
7.34	Morfología obtenida para la reacción HIPS-C08 [5.52-6-3.68] en proceso continuo.	77
7.35	Efecto del PB sobre la RI para los sistemas A) 2% AN (HIPS-B01[6-2-0]; HIPS-B02[10-2-0]) y B) 6% AN (HIPS-B03[6-6-0]; HIPS-B04[10-6-0]).	79
7.36	Efecto del PB sobre la RI para los sistemas A) 2% AN (HIPS-B05[3.6-2-2.4]; HIPS-B06[6-2-4]) y B) 6% AN (HIPS-B07[3.6-6-2.4]; HIPS-B08[6-6-4]).	79
7.37	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con bajo contenido de AN (2% P/P). HIPS-B01[6-2-0]; HIPS-B02[10-2-0]	82
7.38	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con alto contenido de AN (6% P/P). HIPS-B03[6-6-0]; HIPS-B04[10-6-0]	82
7.39	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con bajo contenido de AN (2% P/P). HIPS-B05[3.6-2-2.4]; HIPS-B06[6-2-4]	83
7.40	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con alto contenido de AN (6% P/P). HIPS-B07[3.6-6-2.4]; HIPS-B08[6-6-4]	83
7.41	Efecto del AN sobre la RI para los sistemas A) 6% PB (HIPS-B01[6-2-0]; HIPS-B03[6-6-0]) y B) 10% PB (HIPS-B02[10-2-0]; HIPS-B04[10-6-0]).	84
7.42	Efecto del AN sobre la RI para los sistemas A) 6% PB (HIPS-B05[3.6-2-2.4]; HIPS-B07[3.6-6-2.4]) y B) 10% PB (HIPS-B06[6-2-4]; HIPS-B08[6-6-4]).	84
7.43	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con bajo contenido de PB (6% P/P). HIPS-B01[6-2-0]; HIPS-B03[6-6-0]	86
7.44	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con alto contenido de PB (10% P/P). HIPS-B02[10-2-0]; HIPS-B04[10-6-0]	86

7.45	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con bajo contenido de Hule (6% P/P). HIPS-B05[3.6-2-2.4]; HIPS-B07[3.6-6-2.4]	87
7.46	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con alto contenido de Hule (10% P/P). HIPS-B06[6-2-4]; HIPS-B08[6-6-4]	87
7.47	Efecto de la incorporación de SB a los sistemas con baja concentración de AN (2% P/P) A) HIPS-B01[6-2-0]; HIPS-B05[3.6-2-2.4] y B) HIPS-B02[10-2-0]; HIPS-B06[6-2-4].	88
7.48	Efecto de la incorporación de SB a los sistemas con alta concentración de AN (6% P/P) A) HIPS-B03[6-6-0]; HIPS-B07[3.6-6-2.4] y B) HIPS-B04[10-6-0]; HIPS-B08[6-6-4].	88
7.49	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con incorporación de SB en bajo contenido de hule (6% P/P) y bajo contenido de AN (2% P/P). HIPS-B01[6-2-0]; HIPS-B05[3.6-2-2.4]	90
7.50	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con incorporación de SB en alto contenido de hule (10% P/P) y bajo contenido de AN (2% P/P). HIPS-B02[10-2-0]; HIPS-B06[6-2-4]	90
7.51	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con incorporación de SB en bajo contenido de hule (6% P/P) y alto contenido de AN (6% P/P). HIPS-B03[6-6-0]; HIPS-B07[3.6-6-2.4]	91
7.52	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con incorporación de SB en alto contenido de hule (10% P/P) y alto contenido de AN (6% P/P). HIPS-B04[10-6-0]; HIPS-B08[6-6-4]	91
7.53	Efecto del PB sobre la RI para los sistemas A) 2% AN (HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C02[9.2-2-0]) y B) 6% AN (HIPS-C03[6-6-0]; HIPS-C04[9.2-6-0]).	93
7.54	Efecto del PB sobre la RI para los sistemas A) 2% AN (HIPS-C05[3.6-2-2.4]; HIPS-C06[5.52-2-3.68]) y B) 6% AN (HIPS-C07[3.6-6-2.4]; HIPS-C08[5.52-6-3.68]).	93
7.55	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con bajo contenido de AN (2% P/P). HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C02[9.2-2-0]	95
7.56	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con alto contenido de AN (6% P/P). HIPS-C03[6-6-0]; HIPS-C04[9.2-6-0]	95
7.57	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con bajo contenido de AN (2% P/P). HIPS-C05[3.6-2-2.4]; HIPS-C06[5.52-2-3.68]	96
7.58	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con alto contenido de AN (6% P/P). HIPS-C07[3.6-6-2.4]; HIPS-C08[5.52-6-3.68]	96

7.59	Efecto del AN sobre la RI para los sistemas A) 6% PB (HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C03[6-6-0]) y B) 9.2% PB (HIPS-C02[9.2-2-0]; HIPS-C04[9.2-6-0]).	97
7.60	Efecto del AN sobre la RI para los sistemas A) 6% PB (HIPS-C05[3.6-2-2.4]; HIPS-C07[3.6-6-2.4]) y B) 9.2% PB (HIPS-C06[5.52-2-3.68]; HIPS-C08[5.52-6-3.68]).	97
7.61	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con bajo contenido de PB (6% P/P). HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C03[6-6-0]	99
7.62	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con alto contenido de PB (9.2% P/P). HIPS-C02[9.2-2-0]; HIPS-C04[9.2-6-0]	99
7.63	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con bajo contenido de Hule (6% P/P). HIPS-C05[3.6-2-2.4]; HIPS-C07[3.6-6-2.4]	100
7.64	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con alto contenido de Hule (9.2% P/P). HIPS-C06[5.52-2-3.68]; HIPS-C08[5.52-6-3.68]	100
7.65	Efecto de la incorporación de SB a los sistemas con baja concentración de AN (2% P/P) A) HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C05[3.6-2-2.4] y B) HIPS-C02[9.2-2-0]; HIPS-C06[5.52-2-3.68]	101
7.66	Efecto de la incorporación de SB a los sistemas con alta concentración de AN (6% P/P) A) HIPS-C03[6-6-0]; HIPS-C07[3.6-6-2.4] y B) HIPS-C04[9.2-6-0]; HIPS-C08[5.52-6-3.68]	101
7.67	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con incorporación de SB en bajo contenido de hule (6% P/P) y bajo contenido de AN (2% P/P). HIPS-C01[6-2-0]; HIPS-C05[3.6-2-2.4]	102
7.68	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con incorporación de SB en alto contenido de hule (9.2% P/P) y bajo contenido de AN (2% P/P). HIPS-C02[9.2-2-0]; HIPS-C06[5.52-2-3.68]	103
7.69	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con incorporación de SB en bajo contenido de hule (6% P/P) y alto contenido de AN (6% P/P). HIPS-C03[6-6-0]; HIPS-C07[3.6-6-2.4]	103
7.70	Esfuerzo vs Deformación para el sistema con incorporación de SB en alto contenido de hule (9.2% P/P) y alto contenido de AN (6% P/P). HIPS-C04[9.2-6-0]; HIPS-C08[5.52-6-3.68]	104
7.71	Comparación de la resistencia al impacto para materiales con la misma formulación sintetizados en diferentes procesos.	106
7.72	Esfuerzo vs Deformación. HIPS-B09[9.2-6-0]; HIPS-C04[9.2-6-0]	107
7.73	Esfuerzo vs Deformación. HIPS-B10[5.52-6-5.25]; HIPS-C08[5.52-6-3.68]	108

## LISTA DE TABLAS

<b>Sección VI</b>		<b>Página</b>
<b>Tabla</b>		
6.1	Características del Hule empleado	35
6.2	Características del copolímero empleado	35
6.3	Formulaciones utilizadas para la síntesis de HIPS en el proceso batch	37
6.4	Formulaciones utilizadas para la síntesis de HIPS en el proceso continuo	37
6.5	Condiciones empleadas en el moldeo por inyección de HIPS	42
<b>Sección VII</b>		<b>Página</b>
<b>Tabla</b>		
7.1	Rango de conversión en el punto de inversión de fases para los diversos materiales sintetizados	49
7.2	Pendientes y correlaciones de los gráficos de Conversión vs Tiempo al agregar una línea de tendencia lineal a bajas conversiones para los HIPS sintetizados	49
7.3	Parámetros obtenidos en el reactor tipo tanque agitado continuo R1	67
7.4	Propiedades mecánicas de los diversos materiales obtenidos en proceso batch	78
7.5	Parámetros morfológicos de la fase dispersa de los materiales obtenidos en proceso batch	78
7.6	Propiedades mecánicas de los diversos materiales obtenidos en proceso continuo	92
7.7	Parámetros morfológicos de la fase dispersa de los materiales obtenidos en proceso continuo	92
7.8	Formulaciones utilizadas para la síntesis de HIPS en el proceso batch al 9.2% de hule	105
7.9	Propiedades mecánicas de los materiales obtenidos en proceso batch y continuo	105
7.10	Parámetros morfológicos de la fase dispersa de los materiales obtenidos en proceso batch y continuo	105



**LISTA DE ECUACIONES**

<b>Sección II</b>		<b>Página</b>
<b>Ecuación</b>		
2.1	$C = \frac{k_{PB} M_{St}}{k_{PS} M_{PB}}$	7
<b>Sección VI</b>		<b>Página</b>
<b>Ecuación</b>		
6.1	$\% \text{ Conversión} = \frac{\text{Peso del polímero precipitado} - PB_0}{\text{Peso de muestra} - PB_0} * 100$	42
6.2	$E_{\text{injerto}} = \frac{PS_{\text{total}} - PS_{\text{libre}}}{PS_{\text{total}}} * 100$	44
6.3	$G_{\text{injerto}} = \frac{PS_{\text{injertado}}}{P_{\text{inicial SB}}} * 100$	44
<b>Sección VII</b>		<b>Página</b>
<b>Ecuación</b>		
7.1	$E_{HIPS} = E_{PS} \left[ 1 - 15 \left( \frac{1-\nu}{7-5\nu} \right) \Phi_d \right]$	80
7.2	$\sigma_{HIPS} (\Phi_d) = \sigma_{PS} (0) (1 - 1.21 (\Phi_d^{2/3}))$	82