

# **CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**



## **INFORME TECNICO FINAL**

**Proyecto de Investigación-Ciencia Básica**

---

**“Síntesis de Materiales Resistentes al Impacto con  
Propiedades de Desempeño Mejoradas Mediante  
Procesos en Continuo y Discontinuo: Optimización  
de la Concentración de Hule Precursor Mediante la  
Modificación de la Receta de Síntesis”**

Responsable: Dr. Florentino Soriano Corral

Modalidad: Joven Investigador

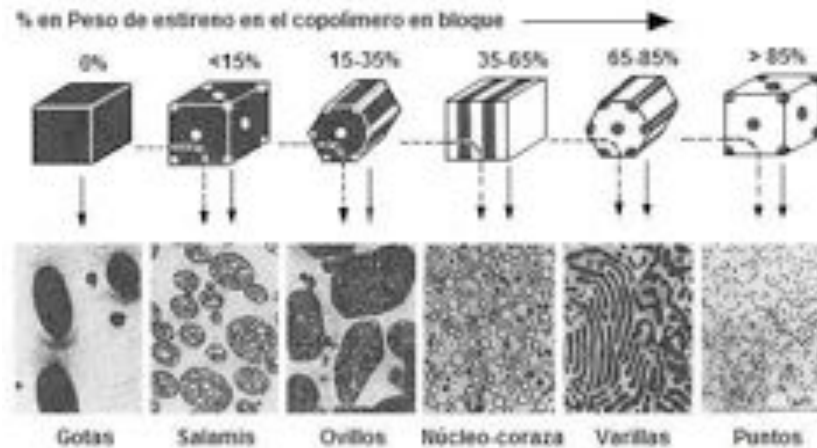
No. De Solicitud: 000000000156366

## I Antecedentes.

Los termoplásticos modificados o reforzados con hule son en la actualidad los polímeros más utilizados en 3 grandes áreas de aplicación: en la industria automotriz, electrodomésticos y de empaque flexible, debido a las propiedades inusuales que estos exhiben. En ellos se combina la tenacidad y la rigidez, dos propiedades generalmente opuestas, en un mismo material. La clave para esta extraordinaria combinación de propiedades es la coexistencia de dos fases en estos polímeros constituidos de partículas de hule injertadas y entrecruzadas dispersas en una matriz rígida termoplástica. Donde, las partículas de hule son responsables de impartir la tenacidad, especialmente a altas velocidades de deformación como lo representa la deformación por impacto, mientras que la matriz termoplástica es responsable de la rigidez de estas aleaciones poliméricas. Para obtener un verdadero reforzamiento o mejora en las propiedades antes mencionadas es necesario que los polímeros elastómero y termoplástico existan como fases separadas, de otra forma no se obtendría la combinación de propiedades deseada (**Haaf**, 1981).

Si bien, en la mayoría de las aplicaciones se requiere una excelente resistencia al impacto combinado con una alta rigidez, en otros casos se requiere además de un alto brillo, transparencia, resistencia química o buen desempeño a la intemperie. Las características de estos materiales dependerán fundamentalmente del control de la morfología de la fase dispersa, y de ello depende, en gran medida la implementación de las propiedades antes mencionadas. Dicha morfología se refiere a la forma, al tamaño y a la distribución de tamaños de la fase elastomérica en la matriz rígida. La forma de controlar la morfología y por ende las propiedades finales del material será función del método de preparación de estos materiales. En general, existen dos métodos para la obtención de materiales reforzados: Vía polimerización "In Situ" o bien mediante mezclado mecánico, donde los efectos más importantes observados en ambos procesos dependen de la estructura molecular de los modificadores elastoméricos. Básicamente, se pueden mencionar 5 tipos de modificadores de acuerdo a su estructura química: los homopolímeros, copolímeros al azar, de injerto, en bloque y en bloque injertados, los cuales darán paso a diferentes morfologías en el producto final (**Schmitt**, 1979; **Haaf**, 1981). Usualmente, los copolímeros (injertados y/o en bloque) permiten llegar a un tipo más complejo de morfología dependiendo de que estos sean empleados por uno u otro método. Además, las morfologías cambiarán dependiendo de la composición del copolímero. En la Figura 1 se muestran las diferentes morfologías que puede presentar un HIPS utilizando un copolímero en bloque de estireno-butadieno (SB) con diferentes composiciones de PS y considerando ambos métodos de obtención. Por ejemplo, al utilizar un copolímero

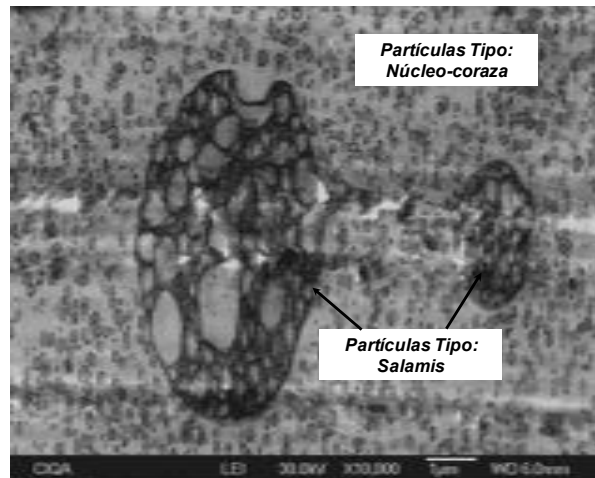
SB con una composición 35/65 por consiguiente se obtendrán por una lado, HIPS con partículas tipo madeja (método mezclado en fundido) y por otro HIPS con partículas tipo núcleo-coraza con oclusiones de PS o bien partículas de tipo punto (método In Situ).



**Figura 1.** Morfologías que origina el hule butadieno homopolímero y copolímeros del tipo SB mediante mezclado en fundido (—) y mediante polimerización *In Situ* (---) en función del contenido de PS en el hule.

### 1.1 Poliestireno de Alto Impacto.

El poliestireno de alto impacto, es también conocido comercialmente como HIPS por sus siglas en inglés (High Impact Polystyrene) es un material heterogéneo constituido por una fase continua de PS y una fase dispersa en forma de partículas de hule. A su vez, la fase hule está constituida generalmente por copolímero de hule PB injertado y entrecruzado con poliestireno (PB-*g*-PS) y en ocasiones podrá presentar mono o múltiples oclusiones de PS, por lo cual la fase elastomérica también es heterogénea en su micro-estructura. Comercialmente destacan dos morfologías de la fase dispersa en un HIPS, en el caso donde las partículas de hule presentan una oclusión sencilla de PS conocidas como partículas núcleo-coraza, mientras que aquellas que presentan múltiples oclusiones son llamadas partículas tipo Salame. En la Figura 2 se muestran ambas morfologías presentes en un mismo material, donde la parte oscura representa la fase hule, mientras que la parte clara corresponde a la matriz de PS así como al PS ocluido en la fase hule.



**Figura 2.** Fases constitutivas de un HIPS, fase dispersa en forma de partículas núcleo-coraza y Salames en una matriz continua de PS.

La constitución de un HIPS, al igual que lo descrito en la sección precedente de manera general para materiales reforzados con hule, es clave y definitoria en las propiedades de desempeño de este material, ya que mediante ésta se combinan dos propiedades completamente opuestas como lo son, la **rigidez** conferida por la matriz de PS y la **tenacidad** implementada fundamentalmente por la fase elastomérica o fase hule, lo cual hace al HIPS más resistente al impacto que el PS sin modificar. De aquí que el control y conservación de la morfología de la fase dispersa en un HIPS sea de suma importancia.

### 1.2 Métodos de preparación de un HIPS.

En un principio, el HIPS fue producido mediante la incorporación de pequeñas cantidades de hule, generalmente PB, en una matriz de PS, utilizando extrusores o bien mezcladores internos tipo Banbury para el mezclado mecánico en estado fundido de dichos componentes. Sin embargo, el producto final presentaba algunas deficiencias como pobre dispersión del PB en la matriz de PS y una débil interacción entre las fases termodinámicamente incompatibles (**Durst**, 1976). Una alternativa para solucionar este inconveniente fue el uso de copolímeros estireno-*b*-butadieno (SB) los cuales podían actuar como agentes compatibilizantes promoviendo el anclaje de la fase de hule a la matriz de PS mejorando así las propiedades finales del HIPS. A pesar de las ventajas impartidas por la utilización de copolímeros SB en mezclas físicas, fue difícil competir con la actividad interfacial y la morfología desarrollada mediante el proceso patentado por Dow

(Amos, 1954), donde la polimerización del estireno (St) ocurre en presencia de un hule, proceso mejor conocido como polimerización *in situ*. Cabe mencionar que en la actualidad dicho proceso a nivel industrial puede ser llevado a cabo mediante dos métodos principalmente, de forma discontinua y continua.

### 1.2.1 Síntesis de HIPS: Proceso discontinuo de polimerización *in situ*.

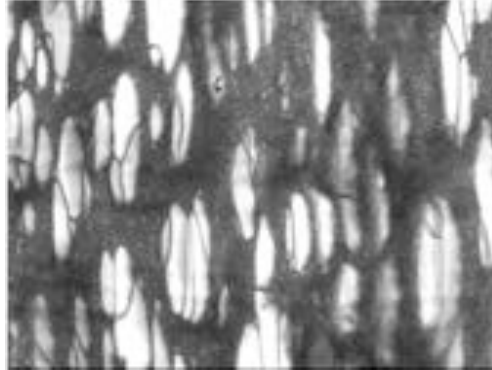
Respecto a la obtención de HIPS mediante el método discontinuo de polimerización "*in situ*", involucra generalmente dos etapas. La primera de ellas, de gran importancia durante la síntesis de un HIPS, es la etapa de pre-polimerización o polimerización en masa, durante la cual se genera por un lado, el PS homopolímero y por el otro, el copolímero de injerto (PB-g-PS) el cual es el responsable de la formación y establecimiento de la fase dispersa, compatibilizando las fases a través de fenómenos interfaciales. En la segunda etapa, llevada a cabo generalmente en suspensión, continúa la homopolimerización de St y se ajustan los pesos moleculares. En el proceso de síntesis de HIPS, las reacciones tanto de homopolimerización así como la de injerto, se llevan a cabo en presencia de radicales libres, generalmente a través del empleo de iniciadores peroxídicos tales como el peróxido de benzoílo (BPO), o bien térmicamente, debiendo en cada caso ajustarse las temperaturas de reacción a los tiempos de vida media del iniciador ( $t_{1/2}$ ) o a temperaturas del orden de 110-120°C, donde ocurre la polimerización puramente térmica en ausencia de iniciadores.

#### Etapa 1. Pre-polimerización.

##### *Homopolimerización y Copolimerización por Injerto.*

Al principio de la etapa de pre-polimerización se parte de una solución homogénea constituida por hule, generalmente PB o un copolímero SB, disuelto en el monómero de estireno (St) en proporciones generalmente de 1:10 a una temperatura de 80-120 °C, dependiendo de que la polimerización ocurra en presencia de iniciadores radicálicos o térmicamente. A estas temperaturas los radicales primarios ( $R^*$ ) producidos por la descomposición de i.e BPO, atacan indistintamente al St y al hule PB (Fisher, 1996) para dar lugar al PS homopolímero y el copolímero injertado PB-g-PS, respectivamente. Conforme avanza la reacción, a conversiones cercanas al 2% ( $X=0.02$ ), existe una separación de fases (Figura 3): una fase compuesta por St/PS dispersa en otra continua constituida por St/PB ambas coexistiendo debido a la presencia del

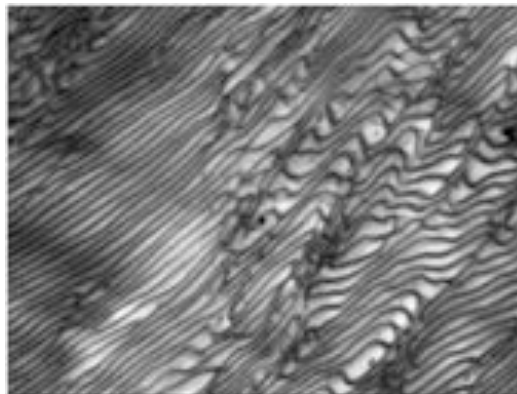
copolímero injertado formado *in situ*, el cual actúa como un agente surfactante estabilizando el sistema ahora heterogéneo, es decir, dando lugar a una emulsión polimérica aceite en aceite, la cual se da fundamentalmente por la incompatibilidad entre las fases (Molau, 1966; Park, 1996).



**Figura 3.** Micrografía por TEM correspondiente a la etapa de separación de fases en un HIPS sintetizado utilizando un copolímero SB como hule precursor (intervalo de  $X=0.05-0.1$ ).

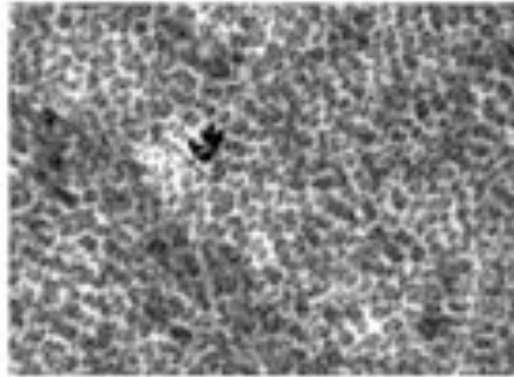
#### *Inversión de Fases.*

Con el avance de la reacción de polimerización, la nueva fase St/PS se incrementa, mientras que el copolímero de injerto continúa generándose de tal manera que permite la estabilidad entre las fases. Cuando el volumen de la fase St/PS es equiparable al volumen de la fase St/PB, ocurre lo que se conoce como co-continuidad de fases donde no se distingue cual fase es la dispersa o cual es la continua (Figura 4).



**Figura 4.** Micrografía por TEM correspondiente a la etapa de co-continuidad de fases en un HIPS sintetizado utilizando un copolímero SB como hule precursor (intervalo  $X=0.2-0.3$ ).

Instantes después a la co-continuidad y cuando la fase St/PS es lo suficientemente mayor en volumen que la fase de St/PB (0.02-0.03 más de conversión) ocurre la inversión de fases, donde ahora la fase continua se constituye de St/PS, mientras que la fase St/PB pasará a ser la fase dispersa (Figura 5), bajo diferentes formas morfológicas (**Fisher**, 1996)



**Figura 5.** Micrografía por TEM correspondiente al intervalo de inversión de fases en un HIPS sintetizado utilizando un copolímero SB como hule precursor (intervalo  $X=0.3-0.35$ ).

Es importante mencionar que el uso de agitación mecánica induce el fenómeno de inversión de fases y asegura el establecimiento de la morfología de la fase dispersa, por otro lado, la velocidad de agitación influye sobre el tamaño de la partícula elastomérica, la cual disminuirá en función del incremento en la velocidad de agitación. En caso de no existir agitación en el sistema, la inversión de fases no se llevará a cabo, debido a que la alta viscosidad de la fase hule actúa como inhibidor de ésta, de tal forma que se obtiene un sistema en forma de una red semi-interpenetrada parcialmente soluble con propiedades de desempeño y procesabilidad no deseadas en un HIPS (**Molau**, 1966).

Cabe mencionar que durante el fenómeno de inversión de fases se establece la morfología final de un HIPS, y a partir del punto de inversión de fases las partículas de hule mantienen prácticamente su tamaño hasta el final de la reacción.

Entre los factores que influyen en el tamaño y forma de las partículas elastoméricas, además de la agitación mecánica pueden mencionarse: a) La viscosidad ( $\eta$ ) del sistema expresado como la relación entre la viscosidad de las fases  $\eta_{St/PS}/\eta_{St/PB}$ ; entre mayor sea ésta, menor será el tamaño de partícula elastomérica y viceversa (**Baer**, 1972).

El control de dicha relación está dada por los parámetros o condiciones de la polimerización como lo son, el peso molecular del hule utilizado (manteniendo constante el peso molecular del PS) o bien variando el peso molecular del PS durante la etapa de pre-polimerización (manteniendo constante el peso molecular del hule) (**Baer**,1972); b) cambios en la tensión interfacial, la cual dependerá a su vez de factores tales como la  $[I]$ , la cual al incrementarse en sistemas de este tipo provoca una mayor cantidad de injertos lo que hace que la tensión interfacial disminuya induciendo que el tamaño de partícula promedio disminuya considerablemente, así como del empleo de agentes de transferencia de cadena (ATC) promoviendo que el tamaño de partícula en presencia de éste se incremente, debido por un lado, a la disminución en el grado de injerto ( $G$ ) incrementando la tensión interfacial y provocando un aumento en el tamaño de partícula, y por otro lado, al disminuir el  $\overline{Mn}$  de la matriz provoca un cambio en la relación entre la viscosidad de ambas fases, lo que permite la transferencia de PS de bajo peso molecular desde la fase St/PS hacia la fase St/PB (**Yenalyev**, 1975). De lo anterior se puede observar que altos valores de tensión interfacial pueden resultar de cantidades bajas de copolímero de injerto en la interfase, lo cual puede propiciar al momento de la inversión de fases, partículas elastoméricas de mayor tamaño, estableciendo así la morfología final en un HIPS.

## **Etapa 2. Polimerización en masa o suspensión.**

### *Entrecruzamiento del SB y término de homopolimerización de PS.*

Una vez que la morfología se establece después de la inversión de fases y las partículas de hule se estabilizan por acción del copolímero de injerto, la reacción de homopolimerización continúa hasta la conversión total bajo condiciones de temperatura mayores (140-210°C) y ya sea en masa si el proceso es continuo o bien en suspensión si el proceso es discontinuo. Donde, al final de la polimerización, aproximadamente, a un 95% de conversión ocurre el entrecruzamiento de las partículas de hule, adquiriendo éstas suficiente integridad y fijación en la matriz de PS para soportar su inminente procesamiento (**Fisher**, 1996) y no sufrir cambios en su morfología durante los diferentes ciclos termomecánicos a los que se verán expuestas (**Baer**, 1972; **Soriano**, 2006).

### **1.2.2 Mecanismo de polimerización.**

Respecto a las reacciones de polimerización que intervienen durante la síntesis de un HIPS tanto para la formación de PS homopolímero como del copolímero de injerto PB-*g*-PS, se ha reportado que ambas reacciones ocurren simultáneamente (**Schmitt**, 1979). Sin embargo, lo anterior se cumple bajo la



condición de emplear un iniciador no selectivo como el peróxido de benzoílo (BPO), el cual ataca indistintamente al monómero de St y al PB.

La etapa determinante en la velocidad de conversión de PB a especies PB-*g*-PS, queda determinada por la formación del macroradical polibutadienilo (PB•) en cualquiera de sus formas, las cuales tienen diferente capacidad para llevar a cabo la reacción de injerto. Al respecto, Gupta *et al.* (Gupta, 1981) llevaron a cabo la reacción de polimerización de una solución de estireno/PB y reportaron que la formación de PS injertado tiene lugar a conversiones de estireno cercanas a 0.02, y que ésta ocurre fundamentalmente por el ataque de los radicales del iniciador a través de la abstracción de un protón del carbono  $\alpha$  de la unidad butadiénica. Dicho mecanismo fue corroborado a través de la determinación del número de insaturaciones en la cadena del PB, las cuales según Gupta *et al.* permanece sin cambios significativos durante el transcurso de la reacción. Finalmente, encontraron bajo las condiciones de síntesis empleadas, que el polímero injertado alcanza una saturación a conversiones de estireno cercanas a 0.23 y posteriormente, la reacción de injerto cesa. Sin embargo, en estudios posteriores Fisher *et al.* (Fisher, 1996) reportaron 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 produciendo por un lado, un macroradical polibutadienilo en donde se llevará a cabo el injerto de PS y por otro, PS homopolímero.

Por otro lado, respecto a la etapa de terminación se puede considerar que ésta sucede ya sea por combinación de radicales propagantes o bien por desproporción de los mismos. Sin embargo, de acuerdo a lo reportado por Odian (Odian, 1991) el proceso de terminación durante la polimerización de estireno sucede principalmente mediante la combinación de los radicales propagantes (~70%).

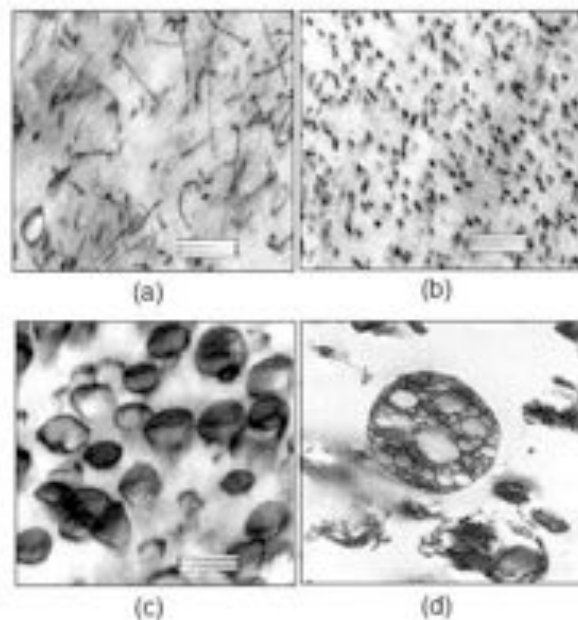
### **1.3 Factores que afectan la morfología, las propiedades fisicoquímicas y de desempeño de un HIPS.**

#### *Propiedades Fisicoquímicas y Morfológicas.*

Respecto a la morfología de la fase elastomérica, cabe mencionar que ésta puede presentarse bajo diferentes formas así como con diferentes tamaños de partícula los cuales son el resultado de contribuciones tanto físicas como químicas durante el proceso de síntesis (Ver Figura 6), i. e. concentración de hule [Hule], composición de estireno-butadieno, en caso de utilizar un copolímero en bloques

de tipo SB, evolución del grado de injerto (GI) durante la polimerización -asociado a la concentración y tipo de iniciador [I] y concentración de agente de transferencia de cadena [ATC], en caso de utilizarse-, entre otros parámetros propios del proceso como la temperatura y la velocidad de agitación. El intervalo de tamaño de partícula puede variar desde 0.1 a 20  $\mu\text{m}$  siendo los materiales con tamaños de partícula elastomérica en el intervalo de 1 a 5  $\mu\text{m}$  los que presentan las mejores propiedades de desempeño (**Mann**, 1973; **Haaf**, 1981).

En cuanto a los parámetros fisicoquímicos específicamente el grado de injerto GI, el cual se expresa como la relación de  $\text{PS}_{\text{injertado}}$  definido como la cantidad de PS unido química o físicamente a la fase elastomérica y la cantidad en peso del hule inicial ( $P_{\text{inicialPB}}$ ), es un factor por demás importante ya que durante el desarrollo de la reacción, la cantidad de  $\text{PS}_{\text{injertado}}$  influye sobre la estabilización entre las fases incrementando o disminuyendo la tensión entre las mismas, lo cual a su vez, afecta el tamaño de la fase elastomérica (partículas reforzantes).



**Figura 6.** Morfologías de la fase dispersa en HIPS a) varillas, b) puntos, c) núcleo-coraza y d) salame.

Al respecto, Fisher (**Fisher**, 1996) reportó que un incremento en la cantidad de  $\text{PS}_{\text{injertado}}$  provoca una disminución en el tamaño de partícula como consecuencia de un incremento en la adhesión interfacial (disminución en la tensión interfacial). Menciona también que la utilización de copolímeros en bloque SB con altas concentraciones de St favorece desde un inicio la estabilización del sistema de reacción lo que permite obtener partículas tipo núcleo coraza de entre

0.1 y 0.2  $\mu\text{m}$ . En el mismo sentido, Haaf et al. (**Haaf**, 1981) mencionan que la coraza injertada es la interfase ideal entre el núcleo elastomérico y la matriz rígida, debido da lugar al anclaje de la fase dispersa sobre la matriz continua de PS. De lo anteriormente expuesto es evidente que el GI es un parámetro de suma importancia en la síntesis de HIPS utilizando el método de polimerización *in Situ*.

#### *Relación entre las Propiedades Morfológicas y de Desempeño.*

Existen una diversidad de trabajos donde de manera general, se destaca la relación entre la morfología y parámetros propios de la misma como: tamaño de partícula promedio ( $Dp_e$ ), fracción volumen de la fase dispersa ( $\Phi_\epsilon$ ), entre otros, con las propiedades mecánicas. En ese sentido, Cheung (**Cheung**, 1982) reportó que la resistencia al impacto aumenta cuando se incrementan simultáneamente el tamaño de partícula y el porcentaje de gel hasta un valor máximo de  $1\mu\text{m}$  y 40%, respectivamente. Así mismo, mencionan que una disminución en el tamaño de partícula aunado a una disminución en la fracción de volumen ocupado por las partículas elastoméricas ( $\Phi_\epsilon$ ), provoca una disminución en la resistencia al impacto de un HIPS.

Por otro lado, en relación con la fracción volumen de la fase dispersa, Bucknall *et al.* (**Bucknall**, 1988) reportaron que al incrementarse dicha fracción por un aumento en las oclusiones de las partículas, se provoca una caída lineal en el módulo de Young. Por su parte, Choi *et al.* (**Choi**, 2000) llevaron a cabo pruebas de tensión en diversos HIPS, los cuales diferían en cuanto al grado de injerto, tamaño de partícula y fracción volumen, encontrando que el esfuerzo a la cedencia y el módulo de Young disminuyen conforme el grado de injerto aumenta hasta un valor del 120 % y posteriormente, se incrementan. Por otra parte, cuando se incrementa la fracción volumen y el tamaño de partícula, el esfuerzo a la cedencia disminuye.

En otros estudios, Cigna *et al.* (**Cigna**, 1976), reportaron que el esfuerzo a la cedencia en una prueba tensil decrece con incrementos tanto en el tamaño de partícula como en la fracción volumen. Asimismo, estos investigadores comentan que la resistencia al impacto Izod se incrementa igualmente con el aumento conjunto de la fracción volumen y el peso molecular de la matriz. A su vez, la resistencia al impacto, en función del tamaño de partícula, aumenta en la medida que incrementa el tamaño de partícula alcanzando un máximo, posterior al cual, el reforzamiento disminuye.

## **1.4 Motivación**

Tomando en cuenta lo anteriormente expuesto es importante resaltar el efecto que pueden presentar los distintos parámetros del proceso de obtención de un HIPS sobre el aprovechamiento del hule precursor de la fase dispersa, ya que es bien sabido que este material representa la fracción con mayor costo en este tipo de materiales. De aquí que la mayoría de los estudios antes descritos se basen fundamentalmente sobre la eficientización u optimización de la concentración de hule, modificando cuantitativamente parámetros que afectan la estructura química fundamentalmente del copolímero de injerto generado in situ. Tales parámetros típicamente incluyen, el tipo y la concentración de iniciador, el uso y la concentración de ATC, el tipo y concentración de hule y modificaciones en cuanto a las condiciones de síntesis como, temperatura de reacción y velocidad de agitación. Sin embargo, no existe un estudio sistemático que evidencie el efecto de la incorporación de distintas concentraciones de poliestireno, [PS], desde el inicio de la polimerización, es decir, analizar el comportamiento de los fenómenos termodinámicos como separación e inversión de fases partiendo de la polimerización de una solución heterogénea para la obtención de un HIPS.

## **II Hipótesis**

De acuerdo a los eventos cinéticos y termodinámicos que se presentan durante la síntesis de materiales reforzados a través de la polimerización de estireno en presencia de hule como lo son la separación e inversión de fases, esta última de gran relevancia para el establecimiento de la morfología y por lo tanto de las propiedades de desempeño mecánico. Se pretende que al modificar la receta de síntesis mediante la incorporación de de poliestireno desde el inicio de la polimerización, es decir partiendo de una solución heterogénea se establecerá desde un inicio la separación de fases y por ende la inversión de fases ocurrirá a menores tiempos respecto a aquellas polimerizaciones iniciadas partiendo de una solución homogénea. Además, al ocurrir la separación e inversión de fases prematuramente en presencia de PS desde el inicio de la polimerización se podrán incrementar las dimensiones de la fase hule, así como la fracción volumen de la misma, resultando en un incremento en las propiedades de los materiales a sintetizar. Esto último permitirá además alcanzar mejores propiedades de desempeño mecánico utilizando menor concentración de hule durante la síntesis.

## **III Objetivo general.**

Mediante la incorporación de distintas concentraciones de PS se pretende primero acelerar el proceso de inversión de fases e incrementar tanto el diámetro como la fracción volumen de la fase dispersa, en tal magnitud, que los materiales resultantes de dicha síntesis presenten mejores propiedades mecánicas,

específicamente, mayor resistencia al impacto. Así mismo, se pretende minimizar la concentración de hule necesaria para la obtención de poliestireno de alto impacto mediante la polimerización de soluciones heterogéneas constituidas de PS/Hule/estireno mediante los procesos continuo y discontinuo.

### **3.1 Objetivos particulares.**

- Análisis cinético y desarrollo morfológico durante la síntesis de poliestireno de alto impacto mediante la polimerización de soluciones homogéneas constituidas de estireno/hule utilizando hule butadieno y copolímeros de butadieno-estireno (procesos continuo y discontinuo)
- Análisis cinético y morfológico durante la síntesis de poliestireno de alto impacto mediante la polimerización de soluciones heterogéneas constituidas de estireno/hule/PS utilizando hule butadieno y copolímeros de butadieno-estireno (procesos continuo y discontinuo)
- Síntesis de poliestireno de alto impacto mediante la polimerización de soluciones heterogéneas (estireno/hule/PS) modificando la concentración de hule (proceso discontinuo y continuo)
- Estudio y análisis de la morfología y de las propiedades de desempeño mecánico y resistencia al impacto de todos los materiales sintetizados.
- Registro de al menos una patente relacionada con la polimerización de soluciones heterogéneas para la síntesis de materiales reforzados con hule.
- Publicación de al menos un artículo científico a nivel internacional, así como, la difusión de los distintos resultados en congresos nacionales e internacionales.

### **IV Metas: Científicas y de formación de maestros y doctores.**

- Protección intelectual de los resultados obtenidos durante el desarrollo de este proyecto mediante el registro de patente internacional.
- Publicación de los resultados obtenidos en revistas científicas de origen internacional.
- Difusión de resultados relevantes en congresos nacionales e internacionales.
- Formación de un estudiante de nivel Doctorado.
- Formación de un estudiante de nivel Maestría.
- Formación de un estudiante de nivel licenciatura.

## V Síntesis de HIPS a partir de una solución Heterogénea mediante un proceso “In situ en masa”.

### 5.1 Metodología

#### 5.1.1 Síntesis de los HIPS-Proceso batch

Los HIPS fueron sintetizados utilizando un copolímero en bloque de estireno-butadieno (SB) con un peso molecular de 250,000 g/mol. y un polibutadieno (PB) con un peso molecular de 200,000 g/mol. a una relación de 70:30 (PB:PS), estos materiales fueron adquiridos en Dynasol elastómeros S.A. de C.V. Mediante la técnica In Situ en masa en un reactor de acero inoxidable de un galón de capacidad, provisto de un sistema de agitación de doble turbina. El procedimiento para realizar la síntesis fue el siguiente: a temperatura ambiente, se fijo una cantidad de 8 % en peso de hule y 3 cantidades de poliestireno 0, 5 y 7.5 % en peso con un peso molecular de  $M_n=66,000$  g/mol con un índice de fluidez  $MFI=16.4$  g/10 min. los cuales fueron disueltos en estireno adquirido en poliformas de México México C.V. a una velocidad de agitación de 40 rpm hasta completar la disolución total del hule; posteriormente se añadieron a la mezcla 0.1 % en peso de peróxido de benzoilo (BPO) y 0.1 % en peso de Lupersol 233 M75, fijando la velocidad de agitación y temperatura a 40 rpm y 90°C, respectivamente, la etapa de prepolimerización en masa tomo lugar hasta que la conversión del monómero (X) fue de 0.19-0.23 aproximadamente. Durante la última etapa algunas muestras fueron tomadas a los 25 min para determinar la conversión del monómero, la polimerización fue llevada a cabo hasta la conversión de total del monómero para cada muestra. Para los hules copolímeros de PB y/o SB se llevaron a cabo 3 reacciones en presencia de 0, 5 y 7.5% en peso de PS, hasta obtener una conversión  $X=0.30-0.33$ . Todas las recetas antes mencionadas se encuentran resumidas en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Recetas utilizadas para la síntesis del poliestireno de alto impacto (HIPS).

Receta	<sup>a)</sup> PS (%)	<sup>b)</sup> St (%)	<sup>c)</sup> SB (%)	<sup>d)</sup> PB (%)	<sup>e)</sup> I
<b>SB<sub>1</sub></b>	0	92.0	8	-	0.1
<b>SB<sub>2</sub></b>	5.0	87.0	8	-	0.1
<b>SB<sub>3</sub></b>	7.5	84.5	8	-	0.1
<b>PB<sub>1</sub></b>	0	92.0	-	8	0.1
<b>PB<sub>2</sub></b>	5.0	87.0	-	8	0.1
<b>PB<sub>3</sub></b>	7.5	84.5	-	8	0.1

<sup>a)</sup>PS, Poliestireno añadido al comienzo de la polimerización; <sup>b)</sup> St concentración de estireno; <sup>c)</sup>SB contenido de copolímero molecular; <sup>d)</sup>PB, contenido de polibutadieno; <sup>e)</sup>I, concentración del iniciador.

## 5.2 Caracterización de HIPS

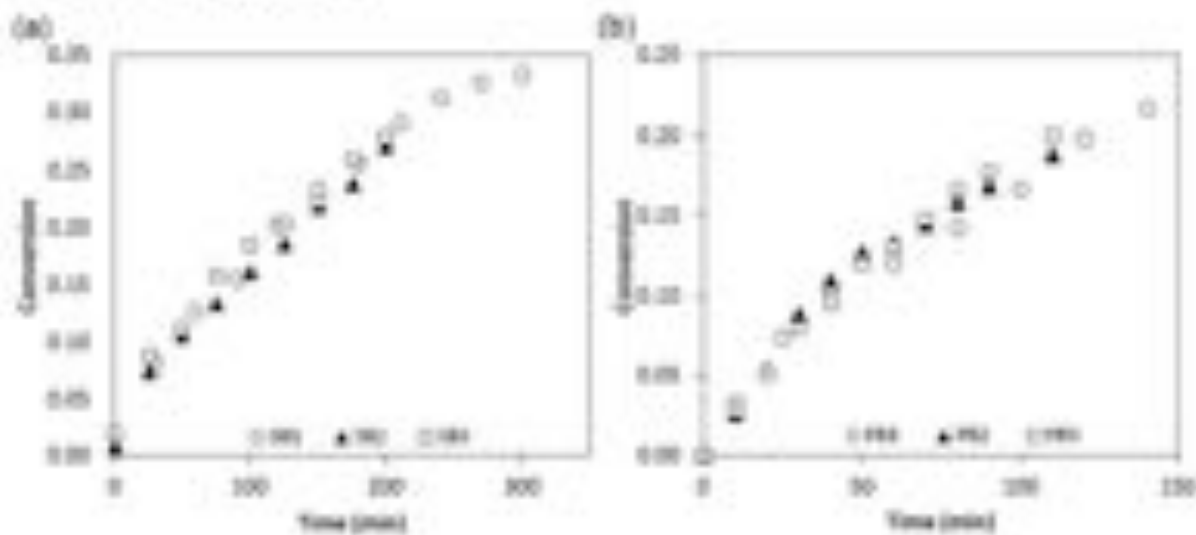
La conversión del monómero fue determinada mediante la disolución de 2 a 5 g de la muestra en 25 ml de Tolueno, seguido por la precipitación en 300 mL de metanol. Con el propósito de obtener solamente la conversión de estireno, el 8% en peso del hule y el 5 y/o 7.5 % en peso de PS adicionado a la reacción fue restado del peso inicial del valor de la muestra considerado. Así que la conversión esta realacionada con la cantidad (g) de la muestra precipitada y la cantidad (g) de la muestra inicial.

Los MFI de las diferentes muestras extraídas fueron determinados utilizando un Plastometro marca Dynisco, con el propósito de establecer el intervalo de inversión de fases (PI). El grado de injerto en la inversión de fases se determinó por centrifugación de una muestra previamente disuelta en tolueno, según el procedimiento descrito por Gasperowicz (**Gasperowicz**, 1976).

La morfología de las muestras se examinó por microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando dos microscopios un JEOL y un TITAN. Las muestras examinadas fueron cortadas en condiciones criogénicas con un ultramicrotomo marca Leica Ultracut hasta un grosor de 70 nm y se tiñeron con tetra-óxido de Osmio. El diámetro medio de partícula ( $D_p$ ) y la fracción de volumen de la fase dispersa (F) se determinaron utilizando un analizador de imagenes marca 'Image Pro 3.0'. La resistencia al impacto se determinó según la norma ASTM D-256.

## 5.3 Análisis y discusión de los resultados

La Figura 7a-b muestra la evolución de la conversión en función del tiempo de polimerización para los diferentes HIPS sintetizados. Se puede observar que la conversión (X) permanece sin variación significativa, en el caso de los HIPS sintetizados con contenidos de 5 y 7.5% en peso de PS, para ambos sistemas (SB y PB) con respecto a la conversión del monómero alcanzado para los HIPS de referencia. El aumento de la viscosidad debido a la adición de homopolímero de PS al comienzo de la reacción de polimerización parece no tener influencia en el desarrollo de la etapa de pre-polimerización. Por otra parte, la fracción PS (PS añadido + PS generado) alcanzada al final de la etapa de polimerización previa, fue suficiente para que la inversión de fase se llevara a cabo de acuerdo con diversos reportes previos (0,33 y 0,19 para HIPS SB1 y PB1, respectivamente (**Díaz**, 2007)).



**Figura 7.** Evolución de la conversión a) HIPS para SB y b) HIPS para PB.

En todos los casos los HIPS sintetizados, el intervalo de inversión de fases se determinó por medio de la evolución MFI para las muestras extraídas a diferentes períodos de tiempo y polimerizado hasta  $X=1$ . En la Figura 7a se muestra la evolución del MFI de los HIPS SB1, SB2 y SB3. Los valores más bajos de MFI fueron observados a  $X \leq 0.20$ , estos se atribuyen a la alta viscosidad de la fase continua constituida por el caucho injertado y reticulado. A  $X > 0.20$ , el MFI aumenta drásticamente, debido al fenómeno de inversión de fases, en donde la viscosidad de la fase continua PS es menor que la viscosidad de la fase de SB entrecruzada. Por lo tanto, la inversión de fases se establece en  $X=0,26$  ( $X=0,31$  teniendo en cuenta la cantidad inicial de PS) y  $0,24$  ( $X=0.315$  para el caso de la adición de 7,5% de PS) para el HIPS SB2 y SB3, respectivamente.

El tiempo requerido para la inversión de fase es 270, 190 y 200 min para SB1, SB2 y SB3, respectivamente. El desplazamiento de la inversión de fases a bajos tiempos de polimerización también se puede atribuir a un menor grado de injerto obtenido en el intervalo de la inversión de fases (Tabla 2), lo que aumenta la tensión entre las fases, haciendo que el IP que se produzca más temprano en la reacción.

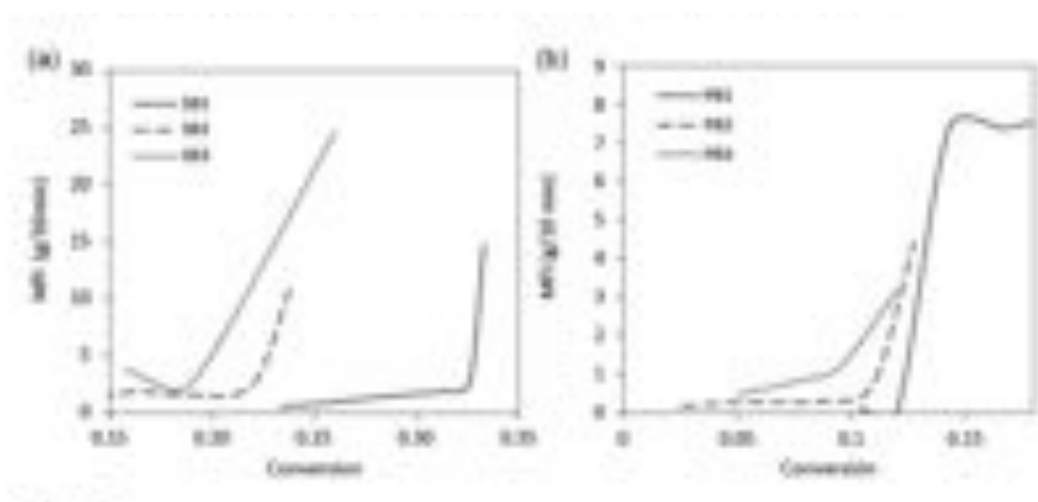


**Tabla 2.** Parámetros morfológicos, propiedades fisicoquímicas y resistencia al impacto para los HIPS sintetizados.

Receta	<sup>a)</sup> Dp (nm)	<sup>b)</sup> $\Phi$	<sup>c)</sup> Mn (g/mol)	<sup>d)</sup> GD (%)	<sup>e)</sup> IS (J/m)
SB <sub>1</sub>	155	0.15	106036	143	21
SB <sub>2</sub>	454	0.35	73376	67	20
SB <sub>3</sub>	300	0.34	70205	76	30
PB <sub>1</sub>	520	0.43	90000	70	63
PB <sub>2</sub>	2178	0.48	78473	65	61
PB <sub>3</sub>	2636	0.48	74082	63	58

<sup>a)</sup>Dp, promedio de diámetro de partícula; <sup>b)</sup> $\Phi$ , Fracción volumen de la fase elastomérica; <sup>c)</sup>peso molecular a la inversión de fases, promedio del número del peso molecular determinado en la inversión de fases; <sup>d)</sup>GD, grado de injerto en la inversión de fases; <sup>e)</sup>IS, Resistencia al impacto en la inversión de fases.

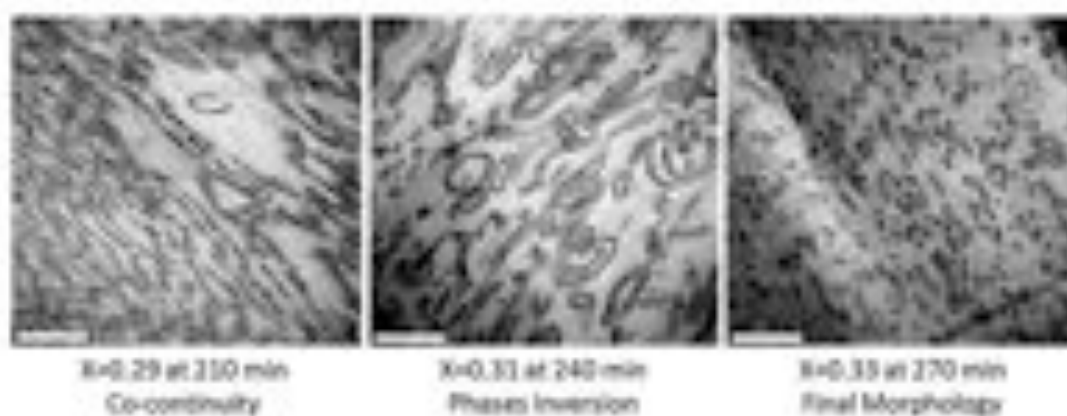
Por otro lado, la Figura 8b muestra la evolución de MFI como una función de la conversión para los HIPS sintetizados en presencia de PB y PS. Se puede observar que a bajas conversiones, los valores de MFI son muy bajos, llegando a valores inferiores a 0,5 g/10 min. A su vez, son más bajos que los obtenidos cuando el SB se utiliza como el hule precursor que puede atribuirse a un mayor contenido de PB en el caucho precursor utilizado para la síntesis de estos materiales y por lo tanto a una mayor densidad de entrecruzamiento de la fase elastomérica.



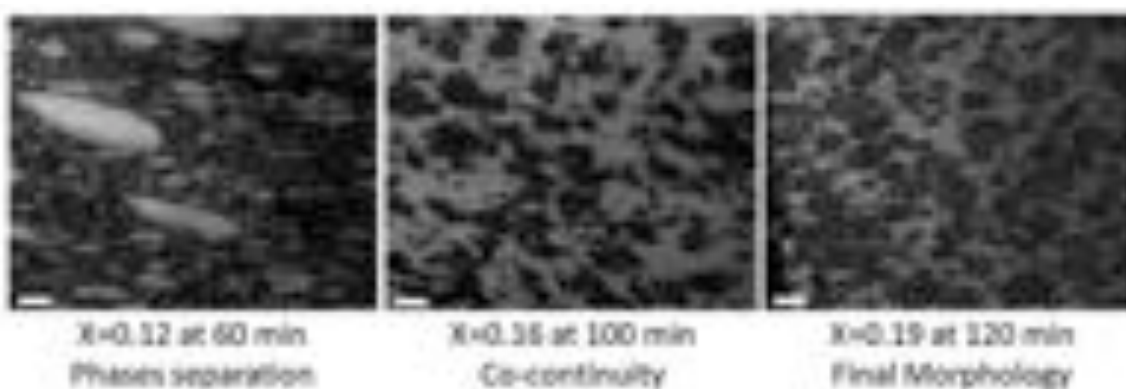
**Figura 8.** Evolución del índice de fluidez (MFI) en función de la conversión (X) para los HIPS sintetizados en presencia de a) SB y b) PB.

A una conversión de 0,11 y 0,12 para la PB2 y PB3, respectivamente, los valores del MFI aumentan significativamente hasta 1 g/10 min, este hecho se asocia, una vez más, a la aparición de la inversión de fases. En este caso especial el tiempo de polimerización donde se lleva a cabo la inversión de fases es de 100, 50 y 50 min para el HIPS PB1, PB2 y PB3, respectivamente.

En la Figura 9 y 10 se muestra el desarrollo morfológico para el HIPS de referencia, SB1 y PB1, respectivamente. La inversión de fases se presentó en  $X=0,33$  para SB1 y  $X=0,19$  para PB1, los cuales están acorde con los valores de MFI mencionados anteriormente (Figura 8 a y b). SB1 y PB1 alcanzan un diámetro promedio de partícula final (DP) de 155 y 520 nm respectivamente.

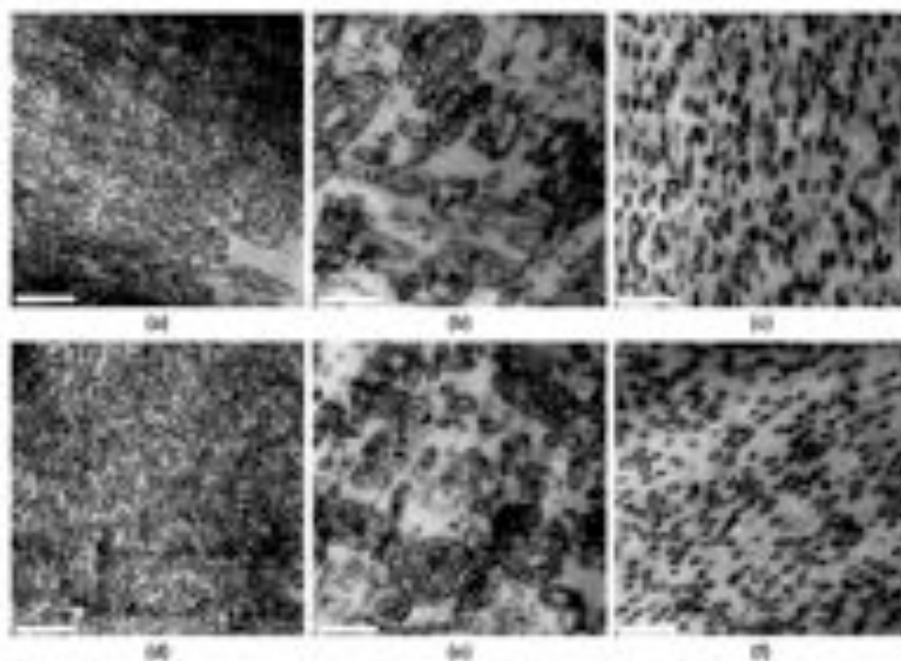


**Figura 9.** Evolución de la morfología par el HIPS sintetizado usando SB (SB1), escala de la barra 1  $\mu\text{m}$ .



**Figura 10.** Evolución de la morfología par el HIPS sintetizado usando PB (PB1), escala de la barra 1  $\mu\text{m}$ .

Sin embargo, cuando el PS es añadido al sistema utilizando SB como el hule precursor, es decir que la reacción comienza desde una solución heterogénea, el tamaño de partícula aumenta independientemente de la cantidad de PS añadido y la morfología cambia de núcleo-corteza (HIPS SB1) a cuasi-salami y/o tipo laberinto (Figura 11b y e). Esto se atribuyó al menor grado de injerto obtenido (50% más bajo que el HIPS SB1 de referencia) y a un aumento en la relación de viscosidad entre las fases de estireno/hule y el estireno/poliestireno ( $\eta_{St/PB} / \eta_{St/PS}$ ) como consecuencia de un menor peso molecular de la matriz final de PS (70,000-73,000 g/mol) en el caso de la adición de PS desde el principio de la reacción (véase la Tabla 2).

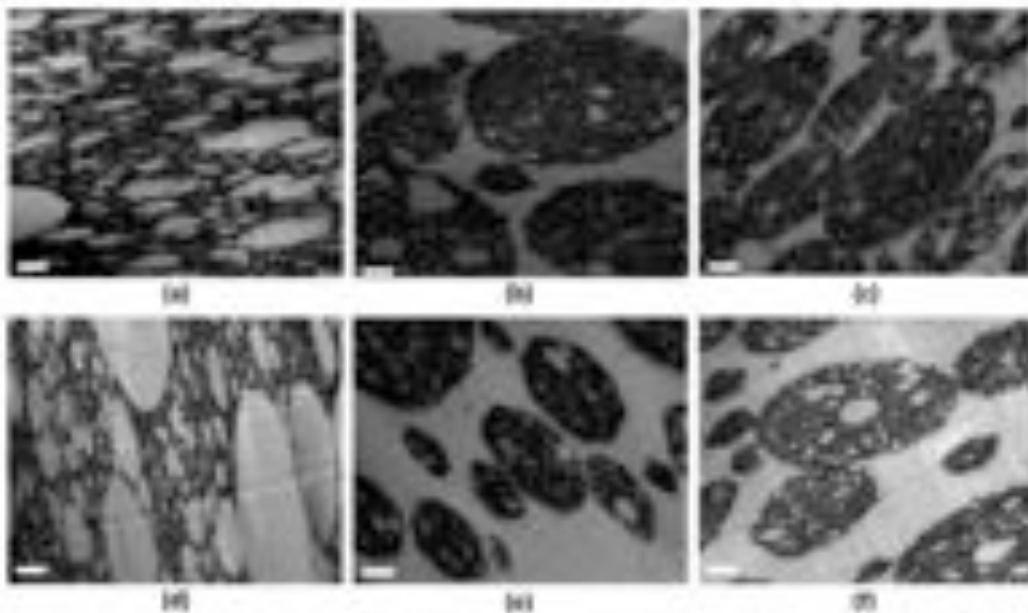


**Figura 11.** Evolución de la morfología par el HIPS sintetizado en presencia de PB con 5% en peso de PS (imágenes superiores) a) X=0.16, b) X=0.22 y c) X=0.27. A 7.5% en peso de PS (imágenes inferiores) d) X=0.18, e) X=0.22 y f) X=0.28, escala de la barra 1  $\mu$ m.

En ambos casos, SB2 y SB3, después de un intervalo de la inversión de fases y bajo agitación, la morfología final alcanzado fue del tipo núcleo-coraza y, en el caso del 7.5 % en peso de PS algunas nuevas morfologías como las del tipo "fried-eggs" permanecieron aún, lo cual se atribuye al hecho de que el grado de injerto era demasiado bajo (véase la Tabla 2) y gran parte del PS ocluido forma parte de la matriz de PS como consecuencia de la agitación y a la atracción física mediante fuerzas de van der Waals entre la matriz y el PS ocluido. Sin embargo, el

tamaño de partícula final alcanzado es 50% mayor que el obtenido para los HIPS de referencia SB1 y en consecuencia, aumenta la resistencia al impacto, aproximadamente el 50% en comparación con los HIPS de referencia SB1, lo cual se atribuye principalmente a la producción de partículas con una mayor  $D_p$ , en el PI y porque después de este punto ya no se utilizó agitación.

Por otro lado, cuando se utilizó como hule precursor el PB y con la incorporación de 5 y 7,5% en peso de PS, el comportamiento fue similar al observado al HIPS sintetizado utilizando SB. La Figura 12 muestra la evolución morfológica de PB2 y PB3, el diámetro de partícula aumentó cuatro veces con respecto a los HIPS de referencia (PB1). Además, se observó que la inversión de fases se presenta en  $X=0.13$  para el de caso PB2 y  $X=0.12$  para el caso de PB3, lo cual confirma lo observado a través de la evolución del MFI. En estos sistemas es importante tener en cuenta que una vez que la inversión de fases tiene lugar, y bajo agitación adicional, conduce a una disminución en el diámetro de partícula, sin embargo, las partículas elastoméricas son todavía más grandes que en el caso de HIPS de referencia (PB1). Debido a las mismas razones explicadas para sistemas con SB como el caucho precursor, este comportamiento se atribuye a los pobres cantidad de copolímeros injertados generados durante la inversión de fase y a la disminución de la relación de viscosidad entre las fases.



**Figura 12.** Evolución de la morfología para el HIPS sintetizado en presencia de PB con 5% en peso de PS (imágenes superiores) a)  $X=0.11$ , b)  $X=0.13$  y c)  $X=0.16$ . A

7.5% en peso de PS (imágenes inferiores) d)  $X=0.18$ , e)  $X=0.22$  y f)  $X=0.28$ , escala de la barra 1  $\mu\text{m}$ .

Con respecto a la resistencia al impacto, esta propiedad no presenta cambios significativos, lo cual se atribuye al pobre anclaje de partículas de hule en la matriz polimérica, como consecuencia del bajo grado de injerto alcanzado y de los valores de la fracción volumétrica los cuales permanecieron sin cambio, en lugar de un incremento en el tamaño de partícula.

## VI Síntesis de HIPS de a partir de una solución Homogénea mediante un proceso “In Situ en Masa”.

### 6.1 Metodología

#### 6.1.1 Preparación del sistema catalítico.

Para la síntesis de PB alto cis-1,4 se empleó un sistema catalítico ternario Z-N a base de neodimio conformado por: versato de neodimio 50 (catalizador NdV3 50, donde V es el grupo carboxilato OCOR), hidruro de diisobutilaluminio (co-catalizador DIBAH) y sesquicloruro de etilaluminio (agente de halogenación EASC). No se realizó ningún tratamiento o purificación previa y el NdV3 y el DIBAH fueron empleados tal como se recibieron por parte del proveedor, en el caso del EASC, fue necesaria la preparación de una solución 0.5M en ciclohexano.

El material empleado fue purificado previamente, y las estrategias de síntesis (orden de adición, tiempo de envejecimiento y relaciones molares Al/Nd y Cl/Nd) se muestran en la Tabla 3. Todos los sistemas se prepararon a 25°C con agitación constante.

**Tabla 3.** Condiciones de preparación del sistema catalítico para cada una de las polimerizaciones del 1,3-butadieno.

PB	Orden de adición	Envejecimiento (min)	Relación molar	
			Al/Nd	Cl/Nd
PB <sub>1</sub>	DIBAH/ NdV/ EASC	9	30	0.625
PB <sub>2</sub>	EASC/ NdV/ DIBAH	3	30	0.625
PB <sub>3</sub>	DIBAH/ NdV/ EASC	3	30	0.625
PB <sub>4</sub>	EASC / NdV/ DIBAH	9	30	0.625
PB <sub>5</sub>	DIBAH / NdV/ EASC	3	20	0.625
PB <sub>6</sub>	EASC / NdV/ DIBAH	3	20	0.625
PB <sub>7</sub>	DIBAH/ NdV /EASC	3	30	0.445

### 6.1.2 Síntesis y caracterización del PB *cis*-1,4.

En un reactor Parr provisto de un sistema de agitación doble turbina, se adicionaron el monómero de butadieno y el estireno como solvente. Al alcanzar una temperatura de 60°C se incorporó el sistema catalítico previamente envejecido y se llevó a cabo la polimerización en un transcurso de 3.5 h. La microestructura fue evaluada a través de RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares (DPM) se determinaron a partir de SEC y la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) fue analizada empleando DSC. Una vez caracterizados se seleccionaron dos PB's con alto contenido *cis* y diferente peso molecular para ser escalados y obtener una solución hule/estireno.

### 6.1.3 Síntesis de los HIPS.

La síntesis se realizó a partir del proceso "*In Situ* en masa", adicionando peróxido de benzoilo (BPO) a la solución hule/estireno obtenida durante el escalamiento del PB. En algunas reacciones se adicionó PS homopolímero al inicio de la reacción. Los materiales finales fueron caracterizados en función del contenido de gel y grado de injerto (CG y GI), resistencia al impacto (RI), módulo de Young (E'), índice de fluidez (MFI) y morfología.

## 6.2 Análisis y discusión de los resultados.

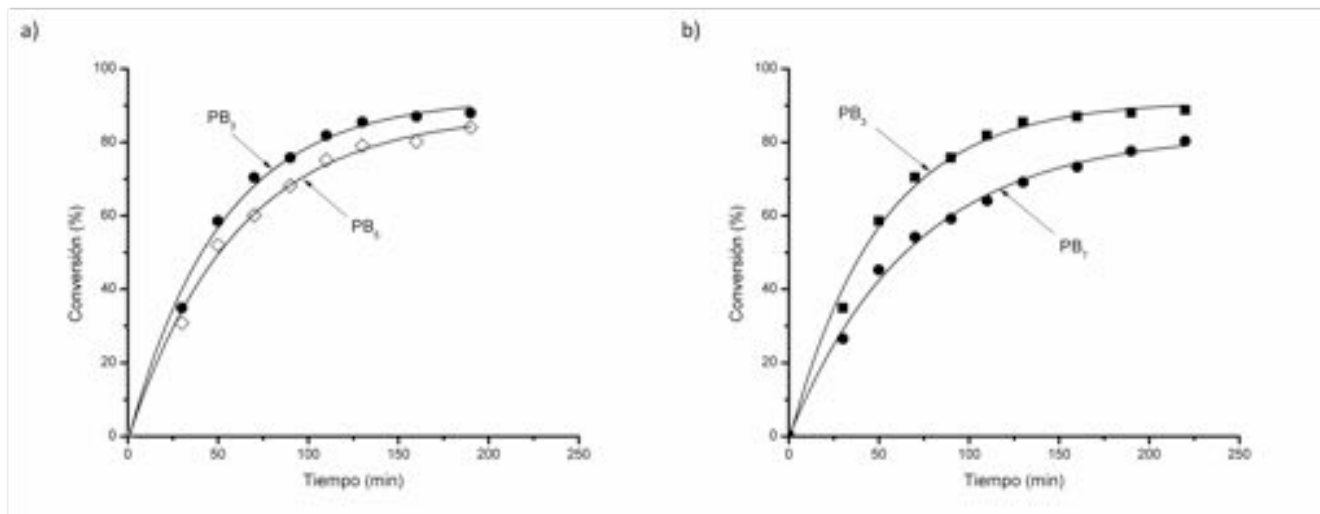
### PB *cis*-1,4

En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los materiales

**Tabla 4.** Resultados obtenidos para los PB's sintetizados a partir de diferentes condiciones de síntesis del catalizador.

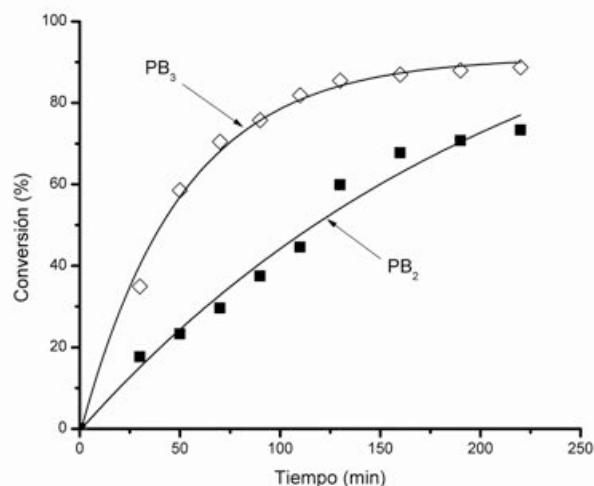
	Conversión (%)	Microestructura		Peso molecular			T <sub>g</sub> (°C)
		Cis (%)	PS (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	DPM	
PB <sub>1</sub>	94	94	17	38,000	166,000	4.3	-103
PB <sub>2</sub>	73	94	11	27,000	230,000	8.4	-104
PB <sub>3</sub>	88	94	9	40,000	194,000	4.7	-102
PB <sub>4</sub>	91	96	10	37,000	150,000	4.2	-104
PB <sub>5</sub>	84	96	9	88,000	360,000	4	-104
PB <sub>6</sub>	81	96	14	86,000	480,000	5.6	-105
PB <sub>7</sub>	80	96	9	53,000	240,000	4.5	-103
PB <sub>8</sub>	81	96	10	63,000	240,000	3.9	-101

Para los PB's con relaciones molares Al/Nd=30 y Cl/Nd=0.625 se obtuvo mayor conversión, ya que altas relaciones de Al y Cl incrementan la concentración de especies activas y por lo tanto la conversión aumenta. Mientras que a relaciones molares menores Al/Nd=20 y Cl/Nd=0.445, ocurre lo contrario (Figura 13).



**Figura 13.** Efecto de la concentración Al/Nd sobre la conversión del PB<sub>3</sub> y PB<sub>5</sub> (1.a), y la concentración Cl/Nd sobre la conversión del PB<sub>3</sub> y PB<sub>7</sub>.

Por otra parte el orden de adición EASC/NdV<sub>3</sub>/DIBAH da lugar a la formación de un sistema heterogéneo con baja actividad catalítica, reflejando una disminución en la conversión (Figura 14).



**Figura 14.** Comparación de la conversión empleando diferente orden de adición DIBAH/NdV<sub>3</sub>/EASC (PB<sub>3</sub>) y EASC/NdV<sub>3</sub>/DIBAH (PB<sub>2</sub>).

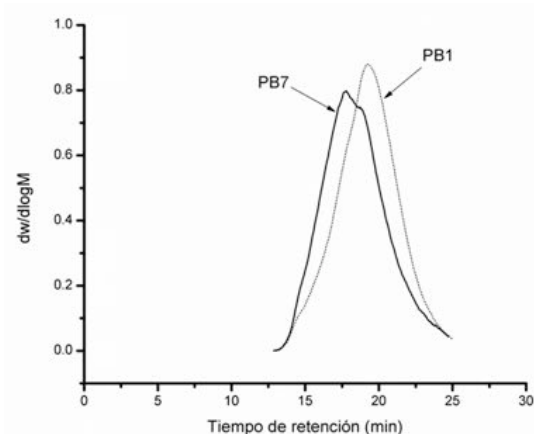
La conversión por debajo del 90% para todos los PB's se atribuye al efecto aromático del estireno empleado como solvente. Los solventes aromáticos compiten con el monómero por el sitio de coordinación impidiendo la polimerización, disminuyendo así la actividad del catalizador (**Friebe**, 2006).

Se obtuvo mayor contenido de unidades *cis* ( $\approx 96\%$ ) para los PB's con relaciones molares Al/Nd=20 (PB<sub>4</sub>-PB<sub>8</sub>), en comparación a los PB's con relación Al/Nd=30 (Tabla 4). Por otra parte el enlace vinilo del estireno interactuó con el sitio de coordinación, polimerizando e incorporándose cierta cantidad a la cadena de PB. El contenido de PS obedeció el orden de adición, incorporándose entre 9-10% para el orden DIBAH/NdV<sub>3</sub>/EASC, mientras que para el orden EASC/NdV<sub>3</sub>/DIBAH se adicionó alrededor de un 14% (Tabla 4).

Los pesos moleculares (Mn y Mw) fueron influenciados por la relación Al/Nd, de acuerdo a Friebe y colaboradores, los co-catalizadores además de funcionar como alquilantes, a ciertas concentraciones actúan como agentes de transferencia de cadena. Al haber una mayor concentración de Al se produce una mayor cantidad de especies alquiladas, aumentando así el número de cadenas poliméricas resultando en una disminución del peso molecular (PB<sub>1</sub>-PB<sub>4</sub>). Por otra parte bajas concentraciones Al/Nd resultan en altos pesos moleculares.

De acuerdo a diversos autores (**Quirk**, 2000), la concentración Cl/Nd afecta el número y naturaleza de los sitios activos, reportando la presencia de dos tipos de sitios activos para este tipo de sistema catalítico. Un primer sitio que se forma desde el inicio de la reacción, con un tiempo de vida muy corto ya que su crecimiento ocurre sobre la superficie de las partículas. El segundo sitio formado también desde el inicio, presenta un crecimiento de cadena más lento, de manera quasi-viva. La evidencia de la formación de estos dos sitios activos (Figura 15) se observó en los estudios bimodales SEC, a bajas conversiones (80%) para el PB<sub>7</sub>, mientras que el PB<sub>1</sub> presenta un comportamiento unimodal a mayor conversión (94%).





**Figura 15.** Distribución de pesos moleculares para el PB<sub>1</sub> y PB<sub>7</sub>.

De acuerdo a la literatura, a mayor estereoregularidad la  $T_g$  se desplaza a bajas temperaturas ( $\sim 105^\circ\text{C}$  (Díaz, 2003)). En este caso la  $T_g$  de los PB's obtenidos (Tabla 2), se ve influenciada por el contenido de unidades cis-1,4 y de PS, encontrándose alrededor de  $-104^\circ\text{C}$ .

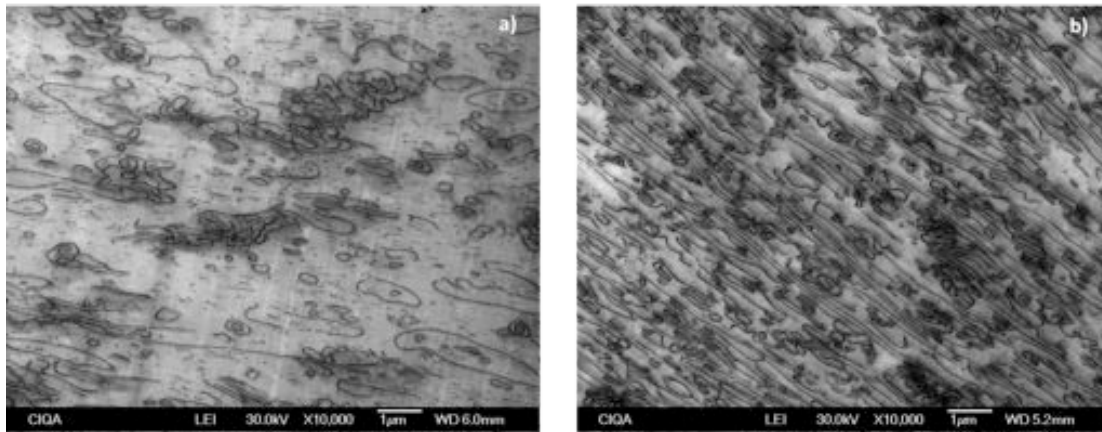
## HIPS

Para todos los casos se observan valores ligeramente pequeños de GI y CG, este comportamiento se puede atribuir a la pobre habilidad del PB de generar injerto y por lo tanto de entrecruzarse. Mientras que la ligera disminución del Mn en los HIPS sintetizados con un 5% de PS inicial (HIPS 2 y 4), se debe fundamentalmente a que el PS utilizado fue de un  $M_n=66,000$  g/mol, mucho menor al que se generó en la matriz de PS.

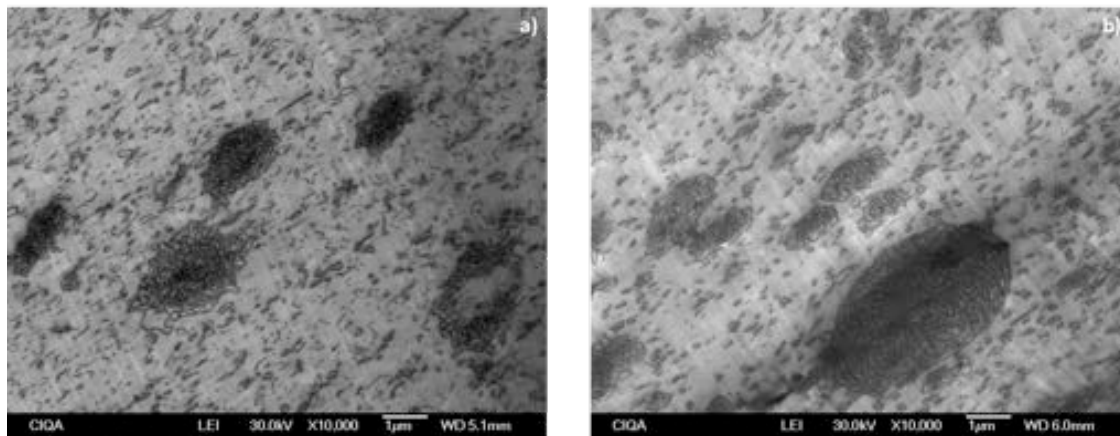
En cuanto a las propiedades mecánicas, en todos los casos se observó que en medida que se incrementa el tamaño de partícula la RI aumentó. Por otra parte el módulo de Young (E) es mayor en los casos en donde se adicionó PS inicialmente (HISP 2 y 4), debido a una mayor dispersión de las partículas pequeñas. El MFI fue mayor para los HIPS reforzados, nuevamente debido a la adición inicial de PS.

La Figura 16 muestra las micrografías de los HIPS de referencia (HIPS 1 y 3), observándose morfologías del tipo núcleo-coraza y lamelar. El aumento en el  $D_p$  del HIPS 1 al 3 se debe principalmente a la diferencia entre la relación de las viscosidades de las fases  $\eta_{St-PS}/\eta_{St-PB}$ , la cual depende del peso molecular del PB. Las micrografías correspondientes a los HIPS reforzados (HIPS 2 y 4, con 5% de PS desde el inicio de la reacción) se muestran en la Figura 17, donde se observan morfologías del tipo núcleo-coraza y laberinto. El cambio de morfología de los

HIPS de referencia a los HIPS reforzados se asoció con la inclusión de PS desde el inicio de la polimerización, disminuyendo la relación de viscosidades y aumentando el Dp.



**Figura 16.** (a) HIPS 1 (PB Mw=138,000 g/mol): GI=69.1; CG=10.5 (%); RI=17 (J/m); E=654.3 (MPa); MFI=10.68 (g/10min). (b) HIPS 3 (PB Mw=250,000 g/mol): GI=72.85; CG=11.8 (%); RI=20 (J/mol); E=588.3 (MPa); MFI=6.74 (g/10min).



**Figura 17.** (a) HIPS 2 (PB Mw=138,000 g/mol): GI=64.8; CG=11.4 (%); RI=11 (J/m); E=764.5 (MPa); MFI=20.33 (g/10min). (b) HIPS 4 (PB Mw=250,000 g/mol): GI=81.8; CG=12.3 (%); RI=38 (J/mol); E=625.2 (MPa); MFI=21.17 (g/10min).

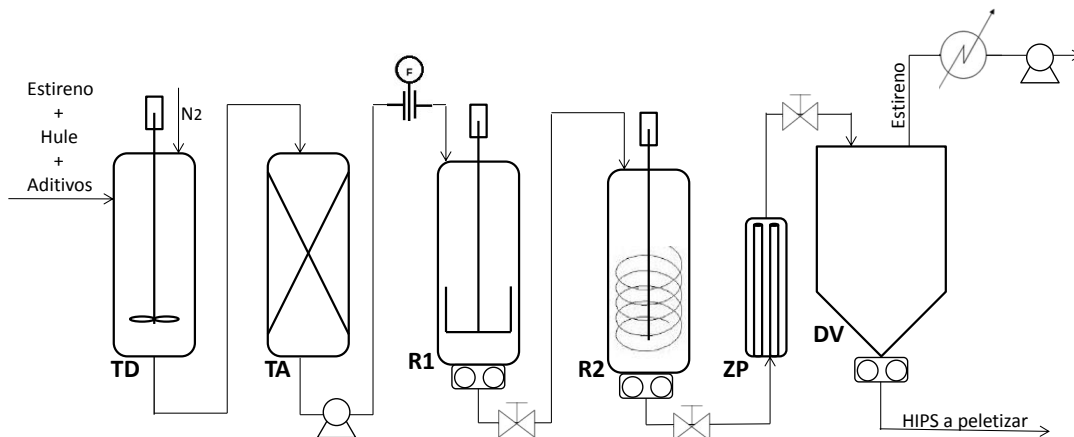
## VII Obtención de HIPS mediante el proceso en continuo a partir de soluciones heterogéneas de hule y poliestireno en estireno.

### 7.1 Metodología

#### 7.1.1 Equipos

Planta de polimerización en continuo para producir HIPS instalada en CIQA

CIQA cuenta con una planta piloto de polimerización en masa en continuo (PPC) del tipo tren de tanques agitados para la obtención de HIPS, con una capacidad de producción aproximada de 700 g/hora. Los principales componentes que constituyen la planta son: un tanque de disolución (TD), un tanque de alimentación (TA), dos reactores tipo tanque agitado (R1 y R2), un reactor tubular (R3 o ZP) y un devolatilizador (DV). En la Figura 18 se presenta el diagrama de flujo correspondiente a dicha planta, así como una imagen real de la misma, en seguida se da una descripción breve de cada componente.





**Figura 18.** Diagrama de flujo de la PPC para producir HIPS instalada en CIQA

- Tanque de disolución (TD): constituido por un reactor con sistema de agitación tipo turbina, de capacidad aproximada a los 20 litros, con tubo buzo y válvulas para presurizar con nitrógeno y transferir la solución por diferencia de presión hacia el TA.
- Tanque de alimentación (TA): constituido por un tanque con capacidad aproximada a los 10 litros, bomba de alta precisión de descarga hacia el R1 y medidor de flujo másico a la salida del tanque.
- Reactor 1 (R1): constituido por un reactor enchaquetado con capacidad aproximada de 2 litros, sistema de agitación tipo ancla, con válvula de muestreo, líneas de therminol dosificadas por el tanque 1 de calentamiento, celdas de peso tipo "S" para el control del peso y bomba de descarga hacia el R2.
- Reactor 2 (R2): constituido por un reactor enchaquetado con capacidad aproximada de 2 litros, sistema de agitación tipo helicoidal, con válvula de muestreo, líneas de therminol dosificadas por el tanque 2 de calentamiento, celdas de peso tipo "S" para el control del peso y bomba de descarga hacia el ZP.

- Zapper (ZP): constituido por un reactor vertical de cuatro líneas tipo tubing, líneas de therminol dosificadas por un baño de calentamiento independiente, con válvula de muestreo y con línea de transferencia del material hacia el DV.

- Devolatilizador (DV): constituido por un tanque enchaquetado con capacidad aproximada de 7 litros, líneas de therminol dosificadas por el tanque 3 de calentamiento, bomba de descarga para la salida del producto hacia un peletizador, un par de mirillas y sistema de vacío con salida hacia un intercambiador de calor para condensar y recuperar el monómero devolatilizado.

### 7.1.2 Materiales

Monómero: Estireno (99.6%), adquirido de Plastiformas, con nivel constante de inhibidor (10-25 ppm), verificado por análisis de espectrofotometría de acuerdo con la Norma ASTM D4590.

Elastómeros: Diene 40  
Solprene 1322

Poliestireno GPPS, de Resirene

Iniciador: Luperox 331M80, de Aldrich

Ayuda de proceso: Aceite mineral, de Productos Químicos de Saltillo

Tinta: Oracet Violeta 580, de BASF

Antioxidante: Irganox 1076, de BASF

Todos los materiales se utilizaron tal y como se recibieron.

### 7.1.3 Procedimiento

Las soluciones a polimerizar se prepararon al 7.3% en peso del hule, al 5% y 7.5% en peso de poliestireno y el resto de estireno para completar el 100%. A las distintas formulaciones se adicionaron algunos aditivos, es decir, iniciador al 0.016% en peso con respecto al peso del elastómero y estireno, aceite mineral al 1.5%, antioxidante al 0.1% y tinta a una concentración de 2 ppm. A continuación se describe brevemente el procedimiento establecido para realizar las pruebas en la PPC:

- a) La primera etapa consistió en la disolución del elastómero y del poliestireno en el monómero de estireno, agregando los aditivos correspondientes (iniciador, antioxidante, etc.) una vez que el elastómero se haya disuelto. Las disoluciones se prepararon en el TD, es decir, un reactor de 5 galones de capacidad, el cual puede manejarse independiente de la PPC. Una vez disueltos el elastómero y los aditivos, la disolución es transferida por diferencia de presión (presurizando el reactor con nitrógeno) hacia el TA.
- b) La disolución es bombeada al R1, donde se alcanza (en el estado estacionario) una conversión de monómero de alrededor del 30%.
- c) La mezcla de reacción es bombeada al R2 donde se alcanza una conversión de alrededor del 60%.
- d) La mezcla de reacción es transferida al tercer reactor (ZP) donde se alcanzan conversiones cercanas al 70%.
- e) La mezcla de reacción es transferida al DV donde la conversión de monómero alcanza valores entre 75 y 80% y en el cual se lleva a cabo la remoción del monómero que no reaccionó. En este componente el producto es bombeado a través de una boquilla a la salida de la PPC y el filamento de HIPS es directamente dirigido hacia un equipo de peletizado.

En todas las pruebas se controlaron las temperaturas y el llenado de los reactores de las primeras etapas del proceso para obtener los siguientes valores aproximados de porcentaje de sólidos: 30% en R1, 60% en R2 y un 80% en el balance final, calculado a partir del monómero condensado.

El tiempo de residencia total del proceso es de 5.3 horas a una velocidad de alimentación constante de 15 g/min. En la Tabla 1 se especifica la contribución de cada componente de la PPC para el cálculo del tiempo de residencia tomando en cuenta las densidades de los componentes de la mezcla en base a la ecuación  $\rho = 845 - (T - 353) + [200 + (T - 353)]X$  (C-C. Chen, Polymer Engineering and Science, 40, 441, 2000), donde X es la conversión de monómero.

**Tabla 5.** Tiempo de residencia total de la PPC

<b>Componente</b>	<b>Masa (g)</b>	<b>Tiempo de residencia (h)</b>
<b>R1</b>	1650	1.833
<b>LT1</b>	11.8	0.013
<b>R2</b>	1000	1.111
<b>LT2</b>	37.8	0.042
<b>ZP</b>	76.7	0.085
<b>LT3</b>	32.2	0.036
	<b>Total</b>	<b>3.12</b>

LT=línea de transferencia

## **7.2 Análisis y discusión de los resultados**

Condiciones de operación en las pruebas

Las condiciones generales de operación de la planta en las 6 pruebas fueron las siguientes:

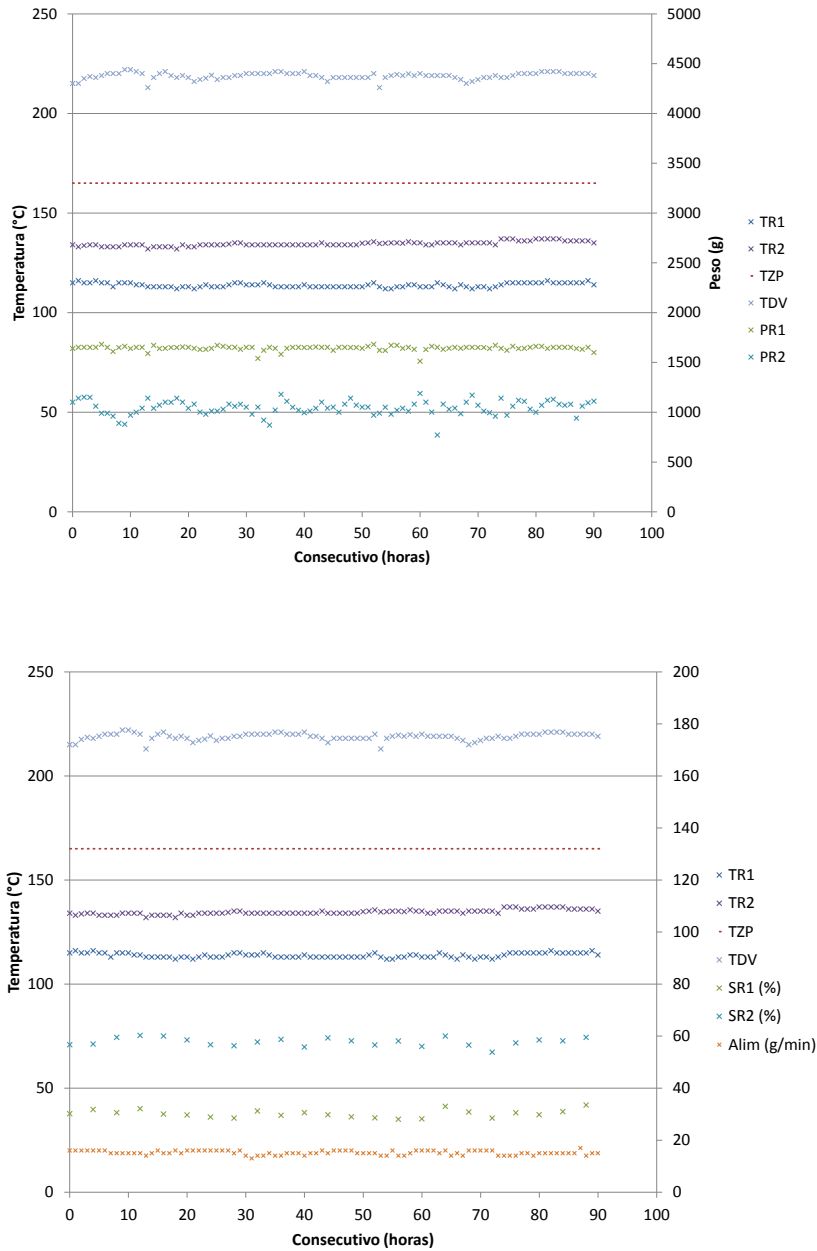
- Alimentación = 15 g/min
- Temperatura del reactor 1 = 112°C
- Nivel de llenado del reactor 1 = 1650 g
- Porcentaje de sólidos en el reactor 1 = 30%
- Temperatura del reactor 2 = 130°C
- Nivel de llenado del reactor 2 = 1000 g
- Porcentaje de sólidos en el reactor 2 = 60%
- Temperatura del zapper = 165°C
- Temperatura del devolatilizador = 220°C
- Nivel de llenado en el devolatilizador = 2000 cm<sup>3</sup>
- Volumen de condensados = 200 mL/2 horas

- Tiempo de operación ~ 15 horas por prueba

En la Figura 19 se muestran un par de gráficas donde se comprueba la estabilidad en la operación de la PPC durante el desarrollo de las 6 pruebas (un aproximado de 90 horas de operación de la planta). En la primera gráfica se muestran las temperaturas de los 4 componentes principales de la planta (R1, R2, ZP y DV), así como el llenado de R1 y R2, mientras que en la segunda gráfica se muestran las mismas temperaturas, el flujo de alimentación y los porcentajes de sólidos de R1 y R2. Como se puede apreciar en ambas gráficas se estuvo trabajando bajo condiciones estables en la planta durante el transcurso de las 6 pruebas. El único parámetro que presentó ligera variación fue el llenado del R2, atribuido a la diferente forma de controlar el llenado de ese reactor de cada operador de la planta (3 operadores), ya que la bomba de descarga de ese reactor se estuvo trabajando en su modo “manual”. No obstante, la variación no fue muy significativa ( $\pm 150$  g) y no afecta las características finales de los materiales, de acuerdo a los resultados obtenidos. La línea correspondiente a la temperatura del ZP no presenta variación alguna debido a que ésta no fue monitoreada cada hora como se hizo con los otros parámetros, simplemente se ajustó a su máxima temperatura el baño adicional que se utilizó para calentar este componente.

Los parámetros evaluados para establecer la estabilidad del proceso en cada prueba fueron las temperaturas de los reactores monitoreadas cada hora, el peso de los reactores R1 y R2 monitoreados cada hora, el porcentaje de sólidos calculados en R1 y R2 cada 4 horas, el nivel de condensados de estireno estimado cada dos horas y el índice de fluidez determinado cada 3 horas.





**Figura 19.** Gráficas de datos recolectados durante la operación de la PPC en las 15 pruebas comparativas

En la Tabla 6 se muestran las diferentes formulaciones de HIPS sintetizadas, se reportan tanto los HIPS de referencia como los HIPS a partir de soluciones heterogéneas. Posteriormente se reportan en resultados series de los HIPS a partir de soluciones heterogéneas en forma de desarrollo, esto

considerando los tiempos de residencia descritos en la parte experimental, es decir de cada formulación se obtuvieron 4 diferentes muestras en intervalos de aproximadamente 2 horas, las cuales fueron caracterizadas en cuanto a propiedades mecánicas, de flujo y morfológicas a fin de evaluar la evolución de cada formula en función del tiempo de residencia.

**Tabla 6.** Recetas utilizadas para la síntesis del HIPS.

<b>Receta</b>	<b>Tipo hule</b>	<b>% en peso hule</b>	<b>% en peso hule</b>	<b>% en peso hule</b>
<b>B<sub>1</sub></b>	Buna	7.3	92.7	0
<b>B<sub>2</sub></b>	Buna	7.3	87.8	5
<b>B<sub>3</sub></b>	Buna	7.3	85.2	7.5
<b>C<sub>1</sub></b>	SB	7.3	92.7	0
<b>C<sub>2</sub></b>	SB	7.3	87.8	5
<b>C<sub>3</sub></b>	SB	7.3	85.2	7.5

En la Tabla 7 se muestran los valores de resistencia al impacto, módulo, resistencia a la tensión e índice de fluidez para los HIPS sintetizados con polibutadieno medio cis de tipo aniónico (BUNA).

En general, se observó una ligera disminución en cuanto a la resistencia al impacto, modulo y resistencia a la tensión para las muestras B2-3 y B3-3, las cuales corresponden a los materiales sintetizados en presencia de PS, con respecto al HIPS de referencia (B1). Cabe mencionar que las muestras que anteceden a estos materiales (B2-1 y2 y B3-1 y 2) son transiciones entre reacciones, por lo que la variación de las propiedades de estos materiales se debe a la presencia de otro y de otras condiciones.

Con respecto a los valores de impacto alcanzados para la serie B, se esperaban valores de impacto a los alcanzados mediante el proceso batch (1-1.2 lf-ft/in) utilizando el mismo hule precursor. Sin embargo, es bien sabido que mediante el proceso en continuo el uso de hule precursor se eficientiza, obteniendo morfologías más estables y por lo tanto una resistencia al impacto mayor.

Por otro lado, la disminución obtenida en los HIPS con 5 y 7.5 % en peso (B2 y B3, respectivamente), ocurre de manera similar a lo observado mediante el proceso batch como se reportó en el primer informe técnico de este mismo proyecto. Este comportamiento se asocia al pobre anclaje que ocurre entre la fase continua de PS y las partículas elastoméricas, como consecuencia de una inversión de fases prematura por la inclusión de PS desde el inicio de la polimerización de estos materiales.

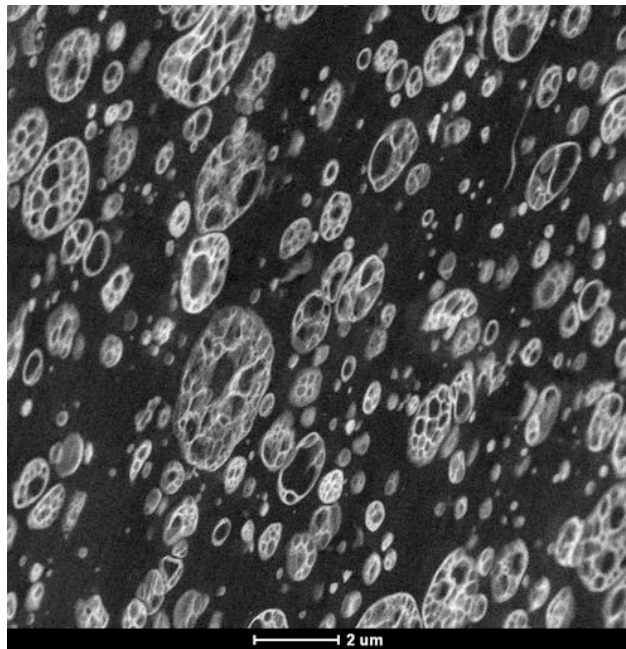
**Tabla 7.** Propiedades del HIPS serie BUNA.

<b>Receta</b>	<b>Impacto (ft/in)</b>	<b>Módulo (KPa)</b>	<b>Tensión (KPa)</b>	<b>MFI (g/10 min)</b>
<b>B<sub>1</sub></b>	2.646	7566	252	3.6
<b>B<sub>2-1</sub></b>	2.511	7429	228	3.3
<b>B<sub>2-2</sub></b>	2.348	7475	225	3.4
<b>B<sub>2-3</sub></b>	2.220	7304	222	4.0
<b>B<sub>3-1</sub></b>	1.88	7835	231	6.0
<b>B<sub>3-2</sub></b>	1.907	7344	224	5.1
<b>B<sub>3-3</sub></b>	2.152	6689	209	4.5

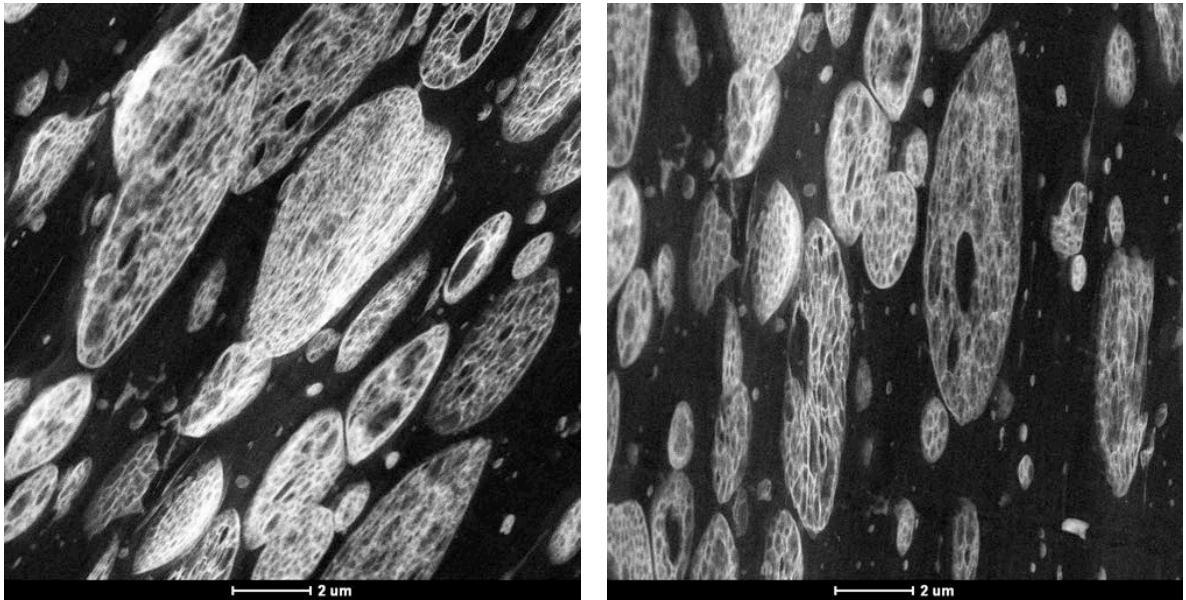
Con respecto al índice de fluidez (MFI) de los HIPs correspondientes a la serie B, se muestra un ligero aumento desde 3.6 a 4.5 g/10 min. Generalmente, el MFI de este tipo de materiales se asocia tanto a la fracción volumen y tamaño de partícula elastomérica como al peso molecular. Respecto a esto último, la inclusión de PS desde el inicio de la reacción de polimerización provoca una disminución en el peso molecular promedio en número (Mn) lo que da lugar a un ligero incremento en el MFI.

En la Figura 20 se muestra la imagen adquirida por TEM del HIPS B1 (HIPS de referencia sintetizado con hule BUNA) donde se observa una morfología de partícula del tipo salami, comúnmente obtenida mediante este tipo de hule precursor. Se observa en la misma Figura 4 la presencia de dos poblaciones de diámetro de partícula, una con un diámetro promedio ( $D_p$ ) de 2 micras, aproximadamente, y otra población con  $D_p$  de 1 micra, aproximadamente.

Por su parte, en la Figura 21 se muestran imágenes adquiridas mediante TEM del HIPS B2 (5 % en peso de PS), se observa la presencia, nuevamente, de una morfología tipo salami y partículas con un  $D_p$  de 3-4  $\mu\text{m}$ , es decir, la presencia de PS desde el inicio de la polimerización provocó un incremento de casi el 100% del diámetro de partícula. Sin embargo, también se observa que la deformación de estas partículas durante el proceso y la cercanía entre ellas denota una pobre estabilidad dada por el copolímero de injerto que se genera in situ, lo que permite elucidar un pobre grado de injerto en estos materiales y una ligera disminución en las propiedades de impacto y tensión.

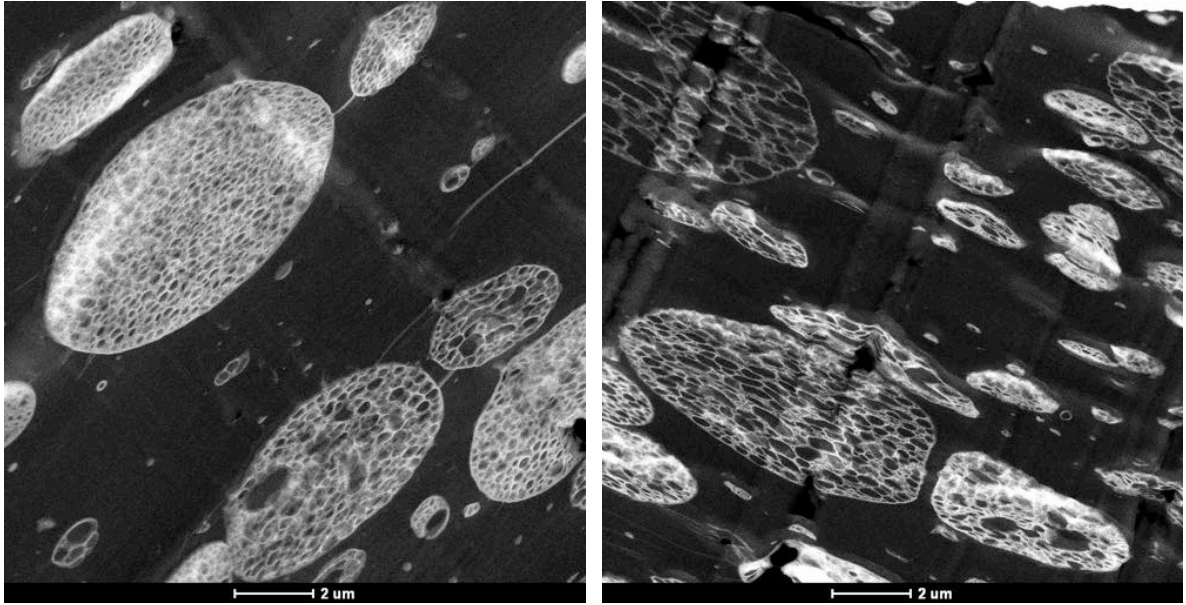


**Figura 20.** Imagen adquirida por TEM del HIPS B1 (barra de escala = 1 micra)



**Figura 21.** Imágenes adquiridas por TEM del HIPS B2-3 (barra de escala = 1 micra).

En la Figura 22 se muestran imágenes adquiridas por TEM de los HIPS B3-3 (7.5 % en peso de PS). De igual forma que los HIPS B2, se muestra un  $D_p$  mayor al observado para el HIPS B1, como consecuencia de la adición de PS desde el inicio de la reacción de polimerización. Sin embargo, en esta serie de materiales B3 también se observó una disminución en cuanto a propiedades mecánicas. Asociada al pobre anclaje de las partículas en la matriz continua de PS.



**Figura 22.** Imágenes adquiridas por TEM del HIPS B3-3 (barra de escala = 1 micra).

En lo que respecta a la serie de HIPS, sintetizados utilizando como hule precursor un copolímero SB 30:70, en la Tabla 8 se muestran los resultados de resistencia al impacto y tensión, módulo e índice de fluidez. Se observa una ligera disminución en cuanto a la resistencia al impacto de los HIPS C2 y C3 con respecto al HIPS C1 (HIPS de referencia), mientras que en las demás propiedades medidas no existe una variación significativa. Cabe mencionar que este tipo de hule SB típicamente da como resultado HIPS con partículas tipo núcleo-coraza y con resistencia al impacto entre 0.4-0.6, dependiendo de la fracción volumen de las partículas en el sistema sin embargo, al no observarse variación significativa entre los valores de impacto se consideró estudiar por TEM, en trabajos a futuro, la morfología de estos materiales.

**Tabla 8.** Propiedades del HIPS serie SBS.

<b>Receta</b>	<b>Impacto (ft/in)</b>	<b>Módulo (KPa)</b>	<b>Tensión (KPa)</b>	<b>MFI (g/10 min)</b>
C <sub>1</sub>	0.424	9864	329	7.6
C <sub>2-1</sub>	0.779	9272	304	7.9
C <sub>2-2</sub>	0.366	9447	311	8.9
C <sub>2-3</sub>	0.374	9618	307	9.0
C <sub>2-4</sub>	0.358	9383	310	7.7
C <sub>3-1</sub>	0.500	9587	319	7.8
C <sub>3-2</sub>	0.448	9613	315	8.8
C <sub>3-3</sub>	0.421	9979	334	8.9
C <sub>3-4</sub>	0.415	9628	327	6.9

**X Presupuesto: Gasto de inversión; y gasto corriente, éste desglosado en cuatrimestres y debidamente justificado.**

**XI Resultados entregables.**

#### **Patentes**

- Proceso para la obtención de poliestireno de alto impacto utilizando como hule precursor polibutadieno con alto contenido cis. No. de Registro MX-a-2014-015567
- Proceso para la obtención de poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) utilizando como hule precursor polibutadieno con alto contenido de cis-1,4. No. de Registro MX-a-2014-015573

#### **Tesis**

- Nanocompuestos base poliestireno de alto impacto/nanotubos de carbono. Efecto de la variación de la fracción volumen de la fase elastomérica en el HIPS sobre la concentración crítica de percolación. Tesis licenciatura. Universidad Autónoma de Coahuila. Examen de grado llevado a cabo el día 14 de octubre del año 2013
- Síntesis de PB cis-1,4 en estireno y su uso como hule precursor en poliestireno de alto impacto (HIPS) obtenido mediante el proceso "In Situ en Masa". Tesis de Maestría. Centro de Investigación en Química Aplicada. Examen de grado llevado a cabo el 10 de Octubre del año 2014.

- Síntesis y caracterización de polibutadieno cis-1,4 mediante el uso de catalizadores a base Neodimio: Influencia de las variables de síntesis sobre la microestructura del polibutadieno y su empleo en la polimerización “In Situ en Masa” para la obtención de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS). Tesis de Maestría. Centro de Investigación en Química Aplicada. Examen de grado llevado a cabo el 10 de Octubre del año 2014.

## Congresos

- Synthesis of Cis-1,4 poly(butadiene) in solution with styrene and their use as precursor rubber in High impact polystyrene by “in Situ Bulk” polymerization process. Trabajo presentado en el XXX Congreso de la sociedad polimérica de México llevado a cabo en Nuevo Vallarta México. Diciembre 3-6, 2014.
- Nanocompuestos base poliestireno de alto impacto (HIPS)/MWCNT: efecto de la microestructura de la fase dispersa en el HIPS sobre la concentración crítica de percolación. Trabajo presentado en el XXVI congreso nacional de la sociedad polimérica de México llevado a cabo en Coatzacoalcos Veracruz. Noviembre 6-9, 2013.
- Polymerization of 1,3 butadiene in presence of styrene using neodymium versatate catalyst and synthesis of ABS “In Situ Bulk” process. Trabajo presentado en el XXX Congreso de la sociedad polimérica de México llevado a cabo en Nuevo Vallarta México. Diciembre 3-6, 2014.
- Synthesis of high impact polystyrene from heterogeneous solution: influence of molecular weight of polystyrene on the phase inversion, morphology development and impact strength. Trabajo presentado en el XXV Congreso nacional de la sociedad polimérica de México llevado a cabo en Mérida, Yucatán, México. Noviembre 7-10, 2012.
- Synthesis and characterization of high impact polystyrene from heterogeneous styrene-rubber-polystyrene solution: influence of PS concentration on the phase inversion, morphology and impact strength. Trabajo presentado en el Second US-Mexico Meeting “Advanced Polymer Science” and XXIV SPM National Congress Cancún Qro. Diciembre 2011.
- Selective Synthesis of High Cis-Polybutadiene in Styrene as Solvent with Neodymium Based Catalysts Towards the Preparation of HIPS and ABS Via In-Situ Bulk Polymerizations. Este trabajo sera presentado en el 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015) in Yokohama, Japan, del 18th to 22nd October 2015.



## Artículos Publicados

- E. Díaz Barriga-Castro, S. A. Zertuche-Martínez, A. O. Castañeda-Facio, J. A. Cepeda-Garza, M. G. Neira-Velazquez, R. Díaz De León-Gómez, F. Soriano-Corral. Plasma modification and dispersion of multiwalled carbon nanotubes (mwcnt) in high impact polystyrene based nanocomposites: analysis by electron microscopy (Tem and Sem). *Acta Microscopica* vol. 23, no.3, 2014, pp. 168-175.
- Francisco Javier Enríquez-Medrano, Florentino Soriano-Corral, Pablo Acuña-Vázquez, Edgar N. Cabrera-Álvarez, Hened Saade-Caballero, Adalí Castañeda-Facio, Luis Valencia López, and Ramón Díaz de León-Gómez. Synthesis and Characterization of NBR's by RAFT Technique and their use as Rubber Precursor in ABS Type Resins. *J. Mex. Chem. Soc.* 2014, 58(2), 194-201.
- Florentino Soriano-Corral, Ramón E. Díaz de León, Pablo Acuña, Isaac Cano Evaluating phase inversion during high-impact polystyrene synthesis by means of rheology. *Society of Plastics Engineers. Plastics Research Online.*
- Florentino Soriano-Corral, Graciela Morales, Pablo Acuña, Enrique Díaz-Barriga, Berenice Arellano, Claribel Vargas, Odilón De la Paz. Synthesis and Characterization of High Impact Polystyrene from a Heterogeneous Styrene-Rubber-Polystyrene Solution: Influence of PS Concentration on the Phase Inversion, Morphology and Impact Strength *Macromol. Symp.* 2013, 325–326, 177–183.

## Referencias

Haaf F., Breuer H., Echte A., Schmitt B. J. and Stabenow, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 659-679 (1981).

Schmitt B. J., *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* 18, 273-295 (1979)

Durst R. R., Griffith R. M., Urbanic J., Van Essen W. J., *Advances in Chemistry Series ACS: Washington, DC.* (1976)

Amos, J. L. McCurdy, J. L., McIntire, D. R., *US Patent* 2, 694,692 (1954)

Fisher M. and Hellman G. P., *Macromolecules*, 29, 2498-2509 (1996)

Molau G. E., Keskkula H., *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 4, 1595-1607 (1966)

- Park J., Park O. *Advances in Polymer Technology*, 15 (2), 145-150 (1996)
- Baer M. *Journal of Applied Polymer Science*, 16, 1109-1123 (1972)
- Yenalyev V. D., Noskova N. A., Kravchenko B. D. *ACS Polymer Preprints*, 308 (1975)
- Soriano F., Morales G., Díaz de León R., *Polymer Engineering & Science*, 46, 1698-1705 (2006).
- Gupta V. K. Bhargava G. S. and Bhattacharyya K. K. J. *Macromol. Sci.-Chem.*, 16, 1107 (1981).
- Odian G., *Principles of Polymerization*, Third Edition (1991)
- Mann J. and Williamson G. R., *Physics of Glassy Polymers*, 8, p. 454, Applied Sciences Publishers, London (1973)
- Cheung M. E., Boateng V. B., Fellers J. F. and White J. L., *Journal of Applied Polymer Science*, 27, 1395 (1982)
- Bucknall C. B., *Makromol. Chem.-Makromol Symp.*, 16, 209 (1988)
- Choi J. H., Ahn K. H. and Kim S. Y., *Polymer*, 41, p. 5229-5235 (2000).
- Cigna G., Matarrese S. and Biglione G. F., *Journal of Applied Polymer Science*, 20, 2285 (1976)
- A. Gasperowicz, W. Laskawski, *Journal of Polymer Science* 1976, 14, 2875.
- Díaz de León R., Morales G., *Polymer Engineering and Science* 2007, 47(11), 1827–1838.
- Friebe L.; Muller J. M.; Nuyken O.; Obrecht W.; *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43:6,841C854, (2006).
- Quirk R. P.; Kells R. P.; Yunlu K.; Cuif J. P.; *Polymer*, 41, p. 5903, (2000).
- Díaz de León R.; Alonso C. M. T.; Enríquez M. F. J.; Díaz E. J.; Pérez C. O.; Romo Q. A.; Narro C. R. I.; Castañeda F. A.; *Macromolecular Symposia*, p. 325-326, 194-202, (2003).