

Respuesta mecánica de materiales resistentes al impacto modificados con acrilonitrilo: efecto de la modificación de parámetros de síntesis

Cano, A. I.; Díaz de León, R. E.; Morales, G.; Acuña, P.
Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna #140, Saltillo, Coahuila,
México.
rdeleon@ciqa.mx

1. Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de materiales resistentes al impacto, incorporando pequeñas cantidades (2-6 % en peso) de acrilonitrilo (AN), tomando como base una formulación típica de poliestireno de alto impacto (HIPS), utilizando polibutadieno (PB) como hule, mediante polimerización en masa-suspensión. Se evaluó la influencia de las concentraciones de AN, agente de transferencia de cadena (ATC) e iniciador (I), sobre la morfología y propiedades mecánicas de los materiales. Los resultados obtenidos muestran una mejora en la resistencia al impacto al aumentar la concentración de PB, disminuir la concentración de iniciador y en ausencia de ATC. En el caso del AN, no hay una modificación significativa en la resistencia al impacto, a ninguna de las concentraciones evaluadas.

2. Introducción

El reforzamiento de materiales poliméricos frágiles mediante la incorporación de un hule provoca en ellos una mejora en la tenacidad, volviéndolos materiales resistentes al impacto. Al reforzar el PS con un hule (PB) se obtiene un material heterogéneo que consta de una matriz rígida de PS con partículas de hule dispersas, el cual se conoce como poliestireno de alto impacto (HIPS). Las propiedades que este material dependen directamente de la morfología de la fase dispersa y de las características moleculares de la matriz, las cuales son determinadas durante el proceso de síntesis [1,2] por la modificación de parámetros tales como tipo y concentración de hule, iniciador, agente de transferencia de cadena y monómero de acrilonitrilo; entre otros, y las condiciones de operación (temperatura, velocidad de agitación y sistema de reacción) [3]. Está ampliamente reportado que el uso de iniciadores promueven la reacción de injerto; el ATC reduce la producción de PS injertado aumentando el tamaño de partícula y la adición de pequeñas cantidades de AN aumenta el tamaño de partícula [4]. En el presente trabajo se muestran los resultados de la investigación realizada mediante la variación de estos tres parámetros de síntesis conjuntamente.

3. Condiciones experimentales

3.1 Materiales

El estireno fue provisto por Plastiformas de México S.A. de C.V., el acrilonitrilo, el perbenzoato de ter-butilo (PBTB) así como el ter-dodecil mercaptano (TDM) fueron de Aldrich y el LUPEROX 531M80, de Atofina. El hule usado fue DIENE 55 (polibutadieno medio cis de alto peso molecular), proporcionado por Resirene.

3.2 Síntesis

Las recetas de experimentación para la síntesis de los diferentes HIPS se muestran en la Tabla 1. Para la obtención de los materiales se uso la técnica de masa-suspensión: en la primera etapa (etapa masa) se lleva a cabo la pre-polimerización a 110 °C y 60 rpm en presencia de BPO, ATC y AN hasta una conversión entre 25-30 %, conversión a la cual tiene lugar la inversión de fases. En la segunda etapa se incorpora al sistema 0.01 % P/P de PBTB y el medio de suspensión (agua destilada, nonyl fenol y alcohol polivinílico), a 125 °C y 700 rpm, durante 1.5 h, posteriormente se incrementa la temperatura a 150 °C durante 2.5 h. El producto obtenido (perlas) es lavado y secado para su posterior procesamiento.

3.3 Caracterización

Durante la etapa masa se tomaron muestras a diferentes tiempos y se determinó la conversión y se evaluaron las propiedades reológicas (Reómetro Dinámico Universal Parr modelo UDS 200). El producto en forma de perlas, fue moldeado por inyección para obtener probetas para pruebas mecánicas de resistencia al impacto y de tensión-elongación (normas ASTM-D256 y ASTM-638, respectivamente).

Tabla 1. Recetas experimentales para la obtención de HIPS

Reacción	[PB] ₀	[AN] ₀	[I] ₀	[ATC] ₀
HIPS-1	6	2	0,018	0,000
HIPS-2	10	2	0,018	0,000
HIPS-3	6	6	0,018	0,000
HIPS-4	6	2	0,018	0,036
HIPS-5	6	2	0,036	0,000

[I]₀: Concentración inicial; PB: Polibutadieno; AN: Acrilonitrilo;
I: Iniciador; ATC: Agente de transferencia de cadena

Tabla 2. Propiedades mecánicas de los diferentes HIPS sintetizados

Reacción	RI (J/m)	s Y (MPa)	E (MPa)
HIPS-1	86.92	28.59	859
HIPS-2	146.28	24.39	751
HIPS-3	89.04	30.93	811
HIPS-4	70.49	25.15	670
HIPS-5	72.61	22.1	689

RI: resistencia al impacto; s Y: esfuerzo a la cedencia
E: módulo de Young

4. Resultados y discusión.

4.1 Etapa masa – prepolimerización

4.1.1 Efecto de las variables de reacción sobre la conversión

En la Figura 1 se muestran los comparativos de la evolución de la conversión del HIPS-1 en función del tiempo de polimerización, contra los diversos materiales sintetizados. Tomando en cuenta la pendiente de la gráfica (Figura 1), el contenido de PB prácticamente no tiene efecto sobre la velocidad de reacción (V_p) al igual que el ATC, mientras que un incremento en la cantidad de AN, provoca una ligera disminución en la V_p . Finalmente, al aumentar la concentración de I, la V_p aumenta debido a la mayor cantidad de radicales en el medio de reacción.

4.1.2 Efecto de las variables de reacción sobre la viscosidad y la inversión de fases

La viscosidad en estos sistemas muestra un cambio exponencial al alcanzar la inversión de fases (IF). Así, tomando en cuenta que la IF ocurre en este punto, en la Figura 2 se muestra un comparativo de la viscosidad para los diferentes HIPS en función de la conversión. En la Figura 2a se observa que al aumentar el contenido de PB, la IF se recorre a conversiones menores (10-15 %), mientras que un aumento en la concentración de AN y en el ATC no provocan cambios significativos en la viscosidad (Figura 2b) ni en la IF, la que tiene lugar a 15-20 % de conversión (Figura 2c). Un aumento en la concentración de I provoca una disminución en la viscosidad (Figura 2d) y la IF no sufre cambios.

4.2 Etapa suspensión – producto final

4.2.1 Efecto de las variables de reacción sobre las propiedades mecánicas

En la Tabla 2 se reportan las principales propiedades mecánicas de los diversos materiales sintetizados, donde al compararse los diferentes valores con el HIPS-1, se observa que al incrementar la concentración de PB, la RI se incrementa (mayor concentración de PB, mayor fase elastomérica), mientras que el esfuerzo a la cedencia y el módulo de Young, disminuyen. Por su parte, un aumento en la concentración de AN, no produce cambios significativos en RI, σ_Y y E, contrariamente a lo esperado, probablemente debido al hecho que la presencia de partículas de gran tamaño (generadas por el AN), no refuerzan adecuadamente al material. Por su parte, la incorporación de ATC provoca una ligera disminución en la RI debido también, a la presencia de partículas de mayor tamaño, menos adheridas a la matriz. Por último, al incrementar la cantidad de iniciador, las propiedades

mecánicas disminuyen debido a la mayor generación de injertos en la partícula, lo cual hace que su tamaño disminuya y con ello, disminuyan las propiedades mecánicas.

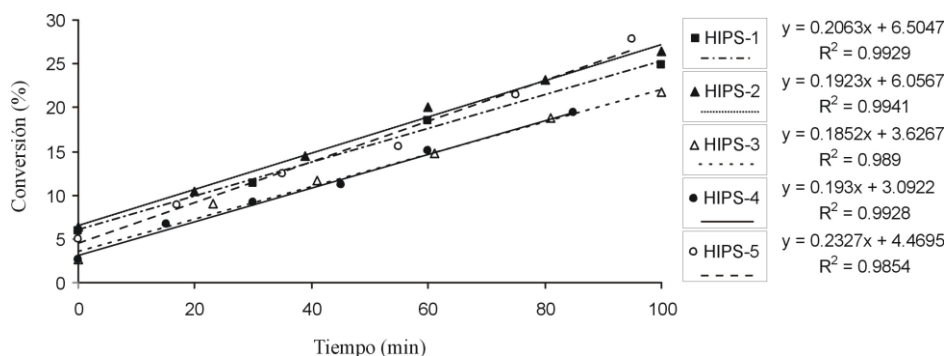


Figura 1. Evolución de la conversión en función del tiempo de polimerización para los diversos HIPS sintetizados

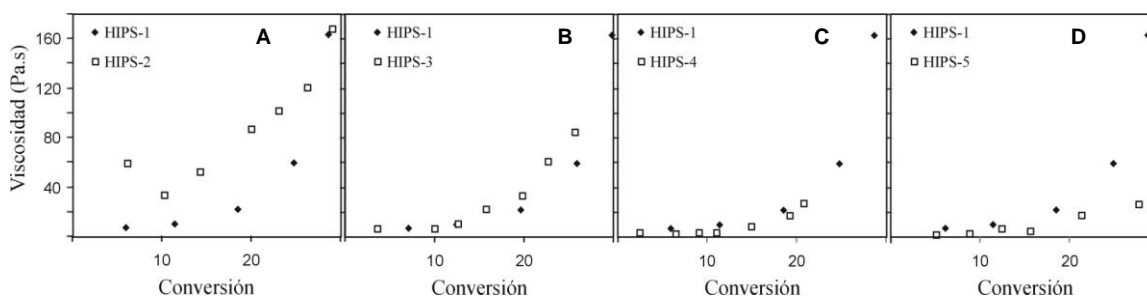


Figura 2. Evolución de la viscosidad en función de la conversión para los diversos HIPS sintetizados

5. Conclusiones

En base a los resultados obtenidos de la síntesis de HIPS, un incremento en la concentración de PB genera un corrimiento en la IF hacia conversiones menores y se obtiene un aumento en la RI. El uso de ATC y AN no genera cambios en la IF pero repercuten en la disminución de la RI al generar partículas grandes pero sin estabilidad. Una concentración mayor de I, disminuye la RI debido a la formación de partículas pequeñas por la generación de una mayor cantidad de injerto generado, pero no afecta a la IF.

6. Referencias

1. C. Cigna, S. Matarrese, G.F. Biglione; *J. Appl. Polym. Sci.* **1976**, 20, 2285.
2. C.B. Bucknall, F.P. Côte, I.K. Partridge; *J. Mat. Sci.* **1986**, 21, 301.
3. K. Sardelis, H. J. Michels and G. Allen, *Polymer*, **1987**, 28, 244.
4. F. Rueda, H. De Santis, L. Fasce, V. Pettarín, P. Frontini, R. Díaz de León, G. Morales, P. Acuña. Memorias SLAP 2008 Lima, Perú (**2008**).