

Efectos de Algunas Variables Operacionales Sobre las Propiedades Morfológicas y Mecánicas del Poliestireno de Alto Impacto

Haydee Oliva, Gipsy Pariacano, Jorge Polo*

Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería. Universidad del Zulia.

* Investigación y Desarrollo C.A. El Tablazo.

Resumen

Se presenta un estudio exploratorio acerca de los efectos de las concentraciones de aceite mineral, polibutadieno, iniciador terbutilperoxoato y de la velocidad de agitación sobre algunas propiedades fisicoquímicas, morfológicas y mecánicas del poliestireno de alto impacto (PESAI).

Los polímeros fueron sintetizados en masa, por carga, a nivel micropiloto, usando un diseño experimental factorial 2^n . Los resultados fueron examinados a través de un análisis de varianza. Se proponen modelos de regresión lineal para algunas propiedades de las resinas preparadas con respecto a las variables mencionadas anteriormente. Estas propiedades fueron: índice de injerto, diámetro promedio en volumen de las partículas de caucho, resistencia al impacto IZOD, esfuerzo-deformación en tracción, resistencia al agrietamiento en ambientes agresivos (ESCR), índice de fluidez y temperatura de distorsión al calor.

Se encontró que el índice de fluidez, la resistencia al agrietamiento en ambientes agresivos (ESCR) y la deformación a la fluencia de los poliestirenos obtenidos están relacionados con el tamaño promedio de las partículas de caucho. Asimismo, las propiedades asociadas con fracturas de baja intensidad fueron más sensibles que la resistencia al impacto IZOD, a los cambios efectuados en las variables bajo estudio.

Palabras claves: Poliestireno, impacto, morfología, injerto

The effect of some operational variables on the morphological and mechanical properties of high impact polystyrene

Abstract

An exploratory study of the effects of mineral oil, polybutadiene, terbutylperoxoate initiator concentrations and the agitation rate on several physical-chemical, morphological and mechanical properties of high impact polystyrene (HIPS) constitutes the subject of this work.

Bulk styrene copolymerization was carried out, by batch, in a micropilot scale using 2^n factorial experimental design. The results were evaluated through analysis of variance. Lineal regression equations were proposed to predict some properties of the synthesized resins with respect to the variables mentioned above. These properties were: grafting index, volumetric average rubber particle diameter, impact strength IZOD, stress-strain in tension, environmental stress cracking resistance (ESCR), melt flow index and heat distortion temperature. It was found that the melt flow index, the environmental stress cracking resistance and the yield elongation for prepared high impact polystyrenes were related to the average rubber particle size. At the same time, the properties associated with low intensity fractures were more sensitive than the impact strength IZOD with respect to the changes carried out in the studied variables.

Key words: HIPS, impact, morphology, grafting.

Introducción

El poliestireno de alto impacto (PESAI) es un polímero heterogéneo el cual se obtiene por polimerización de estireno en presencia de caucho disuelto. El caucho incorporado en forma de partículas dispersas dentro de la matriz de poliestireno y el copolímero de injerto formado, reducen la tendencia a la fractura por impacto, ampliando el campo de aplicaciones del poliestireno.

Se ha encontrado que existe un gran número de factores que influyen sobre las propiedades fisicoquímicas del PESAI, considerándose como las más importantes el tipo y concentración de caucho, el volumen de la fase de caucho (caucho + poliestireno oculto), los niveles del copolímero de injerto polibutadieno-estireno y de entrecruzamiento del caucho y el peso molecular de la matriz de poliestireno (1).

La gran cantidad de variables que afectan las propiedades del PESAI y la complejidad del sistema, exigen el establecimiento de las relaciones: variables de operación - propiedades fisicoquímicas y morfológicas - propiedades mecánicas, de flujo y apariencia.

En este trabajo se estudia la influencia de las variables: concentración de caucho polibutadieno, concentración de aceite mineral, concentración de iniciador (terbutilperoxoato) y velocidad de agitación, sobre las propiedades del poliestireno de alto impacto.

Procedimiento experimental

Polimerización de las muestras.

La síntesis del polímero se llevó a cabo en masa en presencia de etilbenceno como solvente. La prepolimerización se efectuó en un reactor enchaquetado de aproximadamente 4 L de capacidad, con un sistema de agitación compuesto por dos hélices tipo turbina una de 90° ubicada a 11.5 mm del final del eje y otra de 45° situada 45 mm por encima de la anterior.

La velocidad de agitación durante esta etapa se modificó de acuerdo al ensayo. Inicialmente se calentó a una velocidad de 1°C/min hasta

120°C, tomándose durante este período las muestras para la construcción de las curvas de inversión de fases. Posteriormente, la reacción se mantuvo a esta temperatura hasta alcanzar 35% de sólidos. El prepolímero así obtenido se transfirió a otro reactor, de igual capacidad que el anterior, provisto de un agitador tipo ancla-helicoidal apropiado para el manejo de fluidos de alta viscosidad. En este reactor, se alcanzó la conversión final bajo un perfil de temperatura entre 120°C-150°C por espacio de 5-6 h, devolatilizándose luego el material mediante la aplicación de vacío a 225°C.

Se estudiaron las variables de interés usando un diseño experimental factorial 2^n , ejecutado al azar. La Tabla 1 muestra las combinaciones de las variables bajo estudio para cada formulación.

Posteriormente, se caracterizaron las resinas sintetizadas determinándose: distribución de pesos moleculares por GPC, distribución de tamaños de partículas por microscopía de contraste de fases, injerto aparente e índices de hinchamiento y de fluidez (MFI) (ASTM D-1238), temperatura de distorsión al calor (HDT) (ASTM D-1637). Adicionalmente, se moldearon, por compresión, probetas a 185 °C y 30000 lbs. y se efectuaron ensayos de resistencia al impacto IZOD (ASTM D-256), tensión (ASTM D-638), flexión (ASTM D-790) y resistencia al agrietamiento en ambientes agresivos (ESCR) (ASTM D-1693). Se ensayaron 10 probetas para cada prueba.

Resultados y discusión

Los resultados de la caracterización fisicoquímica, morfológica y mecánica de los materiales obtenidos, fueron sometidos a un análisis de varianza a fin de detectar los efectos de las variables de estudio sobre las propiedades de los poliestirenos sintetizados. Se usó la prueba estadística F con un nivel de significación de 95%.

Propiedades Fisicoquímicas y Morfológicas.

La Tabla 2 contiene los resultados de la caracterización fisicoquímica y morfológica de

Tabla 1. Combinación de las variables bajo estudio para cada formulación

% PBD	% Aceite Mineral	ppm TBPO	Velocidad de agitación (rpm)
6	1	100	150
6	1	300	150
8	1	100	150
8	1	300	150
6	3	100	150
6	3	300	150
8	3	100	150
8	3	300	150
6	1	100	350
6	1	300	350
8	1	100	350
8	1	300	350
6	3	100	350
6	3	300	350
8	3	100	350
8	3	300	350

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas y morfológicas de los poliestirenos de alto impacto sintetizados.

rpm	% Aceite mineral	% PBD	TBPO (ppm)	Dv (μm)	Mw E-3	% Inj.	IH
150	1	6	100	3.50	216.31	13.41	13.87
150	1	6	300	3.08	217.04	14.12	12.96
150	1	8	100	3.09	216.27	15.14	14.28
150	1	8	300	2.81	214.87	---	---
150	3	6	100	3.80	197.80	---	---
150	3	6	300	2.88	230.84	12.24	12.22
150	3	8	100	3.00	195.56	16.57	16.54
150	3	8	300	3.93	195.69	---	---
350	1	6	100	1.06	219.61	10.41	14.26
350	1	6	300	1.12	215.49	15.05	14.49
350	1	8	100	1.86	216.78	22.40	12.79
350	1	8	300	1.30	215.55	22.41	13.26
350	3	6	100	1.49	228.46	12.16	11.49
350	3	6	300	0.90	204.56	12.46	14.26
350	3	8	100	1.34	209.45	14.12	14.25
350	3	8	300	1.81	209.01	22.00	14.50

Dv: Diámetro promedio en volumen de las partículas de caucho (μm)

Mw: Peso molecular promedio en peso (g/mol)

IH: Índice de hinchamiento

% Inj.: Porcentaje de injerto

los poliestirenos de alto impacto preparados. En la Tabla 3, se muestra el análisis de varianza para estas características.

tículas de caucho al variar la concentración de TBPO de 100 a 300 ppm. Asimismo, no se notó influencia de la concentración del caucho polibutadieno sobre el diámetro promedio de las

Tabla 3. Análisis de varianza para las propiedades fisicoquímicas y morfológicas.

Variable	Dv	Mw	% Inj.	IH
AM	0.58	1.27	0.91	0.26
PBD	0.56	0.59	9.30	4.44
rpm	75.47	0.65	0.35	1.15
TBPO	0.56	0.90	2.00	0.09
AM*PBD	0.16	1.62	0.13	14.65
AM*rpm	0.28	1.36	0.22	0.79
PBD*rpm	1.54	0.90	0.57	1.68
AM*TBPO	0.39	1.19	0.01	1.24
PBD*TBPO	1.93	1.90	0.08	1.62
rpm*TBPO	0.00	0.59	0.23	2.93
Grados de libertad p/error	5	5	2	2

AM: Concentración de aceite mineral
 PBD: Concentración de polibutadieno
 rpm: Velocidad de agitación
 TBPO: Concentración de terbutilperoxoato

-Diámetro promedio en volumen de las partículas de caucho.

El diámetro de las partículas de caucho puede ser modificado por medios físicos a través de la variación en la velocidad de agitación durante la etapa de prepolimerización (2,3) o por medios químicos mediante el uso de iniciadores (4-7), copolímeros (8), promotores de injerto (8) y agentes de transferencia de cadena (2,5).

A nivel industrial, cuando se usan peróxidos como iniciadores en la síntesis de PESAI, se ha observado que ocurre una disminución en el diámetro de las partículas de caucho (9), como consecuencia del aumento en la concentración del copolímero de injerto. En este trabajo, no se observaron cambios en los diámetros de las par-

tículas de la fase elastomérica cuando se cambió esta concentración de 6 a 8%.

La velocidad de agitación se varió con el objeto de estudiar, de manera indirecta, el efecto del diámetro de las partículas, sobre las propiedades mecánicas del PESAI, sin la interferencia de otros factores. Un aumento en la velocidad de agitación de 150 a 350 rpm produjo una disminución en el diámetro de las partículas de polibutadieno.

- Peso molecular promedio en peso.

Bajo las condiciones de estudio, el peso molecular promedio en peso no varió con la concentración de iniciador. Brydon et al. (10) demostraron experimentalmente que en solución, la polimerización de estireno, a concentra-

ciones de caucho menores que 1 mol de monómero/l, sigue el esquema cinético convencional y por lo tanto el peso molecular guardaría relación inversa con $[I]^{1/2}$. Asimismo, mencionan que aparentemente el polibutadieno podría actuar como un inhibidor en la polimerización del estireno, disminuyendo la velocidad de la reacción y ocasionando, por lo tanto, aumento en el peso molecular de este polímero.

- Índices de injerto y de hinchamiento.

Las resinas con más altos índices de injerto se obtuvieron cuando en la preparación se utilizó el mayor porcentaje de polibutadieno. Puesto que las reacciones de copolimerización por injerto tienen lugar en los carbonos α del polibutadieno, al aumentar la concentración de caucho, hay mayor cantidad de estos carbonos disponibles y se produce un ascenso en el índice de injerto.

Por otra parte, los radicales generados por iniciadores tipo peróxido, debido a su habilidad para extraer hidrógeno, favorecen las reacciones de copolimerización por injerto (6).

Yenalyev et al. (11) encontraron, que al incrementar la concentración de peróxido de benzoilo, a bajas temperaturas de polimerización, aumenta el copolímero de injerto formado. Sin embargo, a partir de una cierta concentración de peróxido, la cual depende de la temperatura de prepolimerización, hallaron que el injerto permanece constante o tiende a disminuir al aumentar la concentración del peróxido.

En este estudio, al variar la concentración de TBPO de 100 a 300 ppm, no se modificó apreciablemente el porcentaje de copolímero de injerto polibutadieno-poliestireno.

Ninguno de los factores, en los niveles experimentales usados, influyeron sobre el índice de hinchamiento y por lo tanto, en el grado de entrecruzamiento.

- Punto de Inversión de fases.

El punto de inversión de fases puede ser afectado por la velocidad de agitación, el contenido de caucho y la concentración de iniciador (5). Algunos autores (5) reportan que al incrementar la velocidad de agitación, el punto de

inversión de fases se desplaza a menores valores de conversión de estireno. Este efecto acelerador de la inversión de fases producido por la velocidad de agitación se debe a que la agitación promueve la coalescencia y re-dispersión de gotas actuando en oposición a las altas viscosidades de las soluciones estireno-polibutadieno las cuales limitan la ocurrencia de estos fenómenos (12).

En este trabajo, aún cuando la velocidad de agitación modificó el diámetro promedio de las partículas de caucho y por ende, la emulsión POO, no se observó variación en el punto de inversión de fases como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4.
Efecto de la velocidad de agitación sobre el punto de inversión de fases.

Velocidad de agitación (rpm)	Punto de inversión de fases (% sólidos)
150	20.5
350	12.0
150	20.0
350	22.0
150	17.5
350	25.0
150	20.0
350	26.0
150	16.0
350	18.0
150	24.0
350	22.0
150	19.8
350	19.0
150	22.8
350	23.0

Al aumentar la concentración de polibutadieno, el punto de inversión de fases se movió, ligeramente a conversiones mayores de estireno, debido a que la posición de este punto depende de la relación en volumen y de las viscosidades de las fases estireno-polibutadieno y estireno-poliestireno (12). Al incrementar la concentración

de TBPO, se observó una tendencia al desplazamiento del punto de inversión de fases, hacia mayores valores de conversión (Ver Figuras 1a-1d), resultados que concuerdan con los presentados por otros autores (5) que utilizaron el peróxido de benzoilo. Tal comportamiento puede atribuirse al incremento en la velocidad de polimerización experimentado al usar más altas con-

centraciones de TBPO, aunado a la lentitud con la cual procede la inversión de fases como consecuencia de la alta viscosidad del medio reaccionante. La posible influencia del copolimero de injerto sobre el punto de inversión es poco probable ya que:

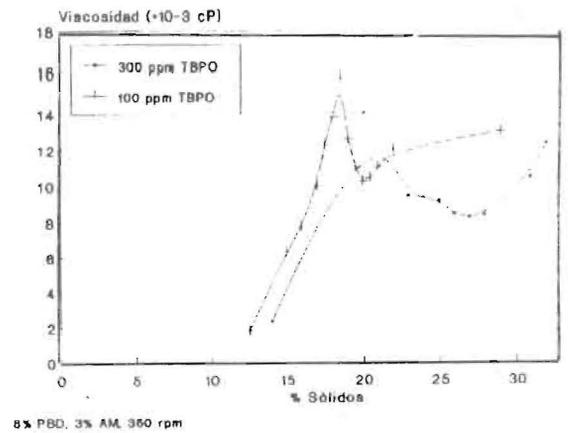
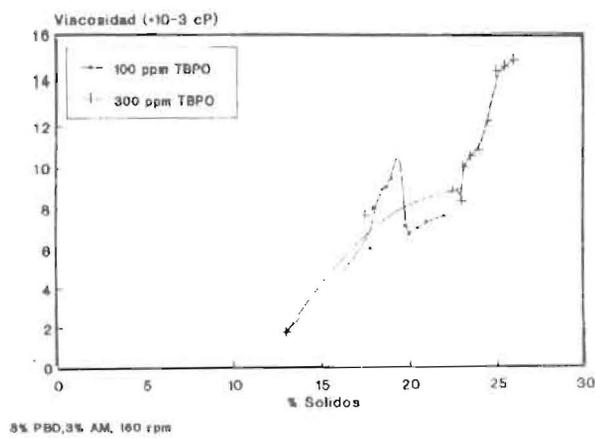


Figura 1a. Efecto del terbutilperoxoato

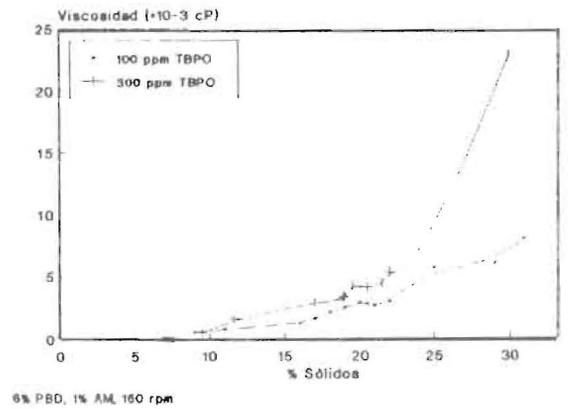
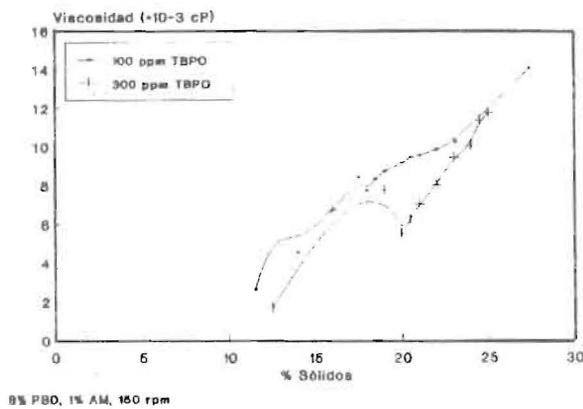


Figura 1b. Efecto del terbutilperoxoato

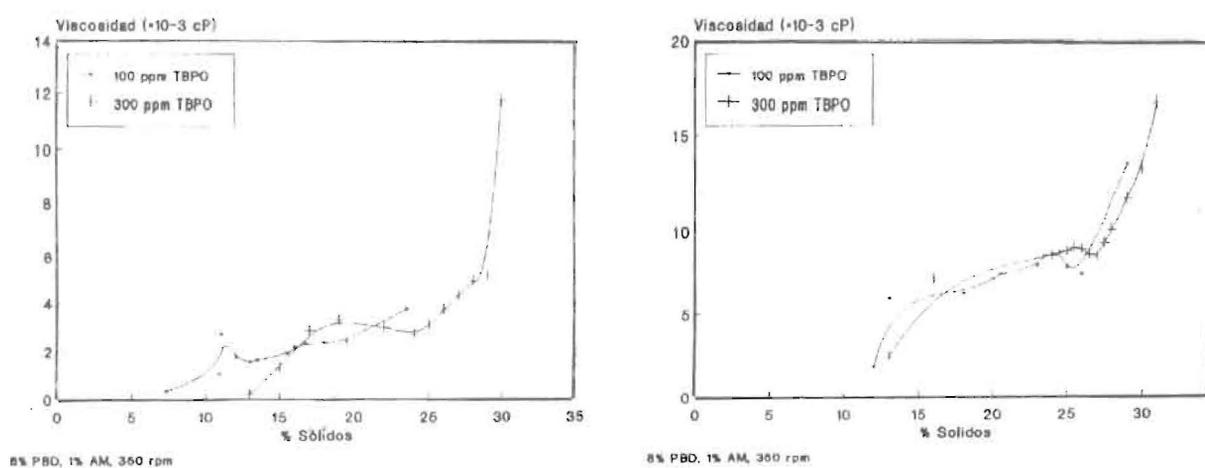


Figura 1c. Efecto del terbutilperoxoato

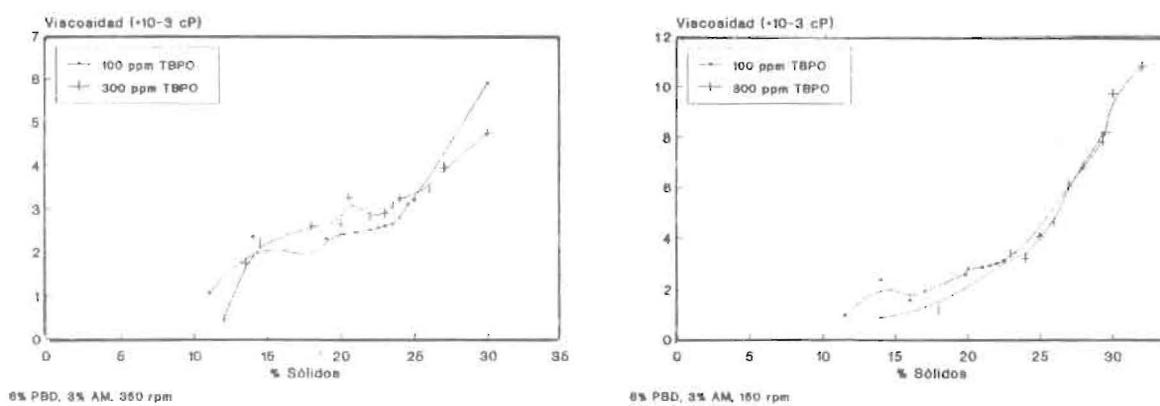


Figura 1d. Efecto del terbutilperoxoato

a) En otros trabajos en los cuales se ha sintetizado PESAI usando AIBN como iniciador, el cual no promueve el injerto, se ha observado el mismo comportamiento (5).

b) En este estudio, como se mencionó anteriormente, el nivel de injerto no resultó afectado por la concentración de iniciador.

Propiedades Mecánicas.

La Tabla 5 presenta las propiedades mecánicas de los poliestirenos obtenidos. Estas propiedades son las más usadas para la caracterización de los poliestirenos de alto impacto, de acuerdo a sus aplicaciones. La Tabla 6 incluye el análisis de varianza para estas propiedades.

- Fracturas de alta intensidad. Prueba de impacto IZOD.

La resistencia al impacto IZOD en el PESAI, se asocia con el contenido de polibutadieno, el diámetro promedio de las partículas de caucho y el contenido de plastificante.

Puesto que la incorporación de polibutadieno en la matriz de poliestireno es la responsable del aumento en la resistencia al impacto con respecto al homopolímero de estireno, es predecible un incremento en la resistencia al impacto en la medida en que aumenta la concentración de caucho.

Tabla 5
Propiedades mecánicas de los poliestirenos de alto impacto producidos.

rpm	% Ac. Min	% PBD	TBPO	IZOD	EFT	DFT	ERT	DRT	MT	EnR	EFF	DFE	MF	ESCR
150	1	6	100	8.16	29.8	4.5	31.7	38.3	867	22.5	47.8	4.90	2037	168
150	1	6	300	0.69	28.5	4.2	30.4	44.4	853	25.3	47.3	4.77	2047	148
150	1	8	100	11.97	27.6	3.8	27.4	40.1	854	20.9	47.0	4.50	1989	179
150	1	8	300	10.17	25.1	3.7	26.5	47.2	797	23.4	41.5	4.51	1807	281
150	3	6	100	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	289
150	3	6	300	8.16	24.1	3.4	25.3	39.5	842	18.6	44.7	4.97	2066	222
150	3	8	100	8.11	18.8	3.0	21.4	66.1	719	25.4	33.6	4.89	1619	530
150	3	8	300	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	610
350	1	6	100	5.44	35.4	4.4	29.8	20.9	979	12.4	55.7	4.08	2362	102
350	1	6	300	6.09	32.5	4.5	28.1	23.8	891	13.0	51.5	4.57	2102	90
350	1	8	100	8.16	26.0	4.3	27.8	50.3	743	25.8	43.2	4.80	1753	189
350	1	8	300	6.53	30.1	5.3	30.6	45.4	747	26.2	47.0	4.90	1764	216
350	3	6	100	5.98	30.1	3.7	24.3	21.7	931	10.4	47.9	4.10	2203	87
350	3	6	300	4.79	29.1	3.6	23.5	23.1	937	10.7	47.2	3.70	2243	52
350	3	8	100	11.43	25.7	3.4	21.5	33.2	865	14.1	43.7	3.83	2057	78
350	3	8	300	10.34	21.6	3.6	21.3	49.2	711	19.6	38.2	4.83	1694	206

rpm:	Velocidad de agitación
% Ac. Min:	Concentración de aceite mineral
% PBD:	Concentración de polibutadieno
TBPO:	Concentración de iniciador (ppm)
IZOD:	Resistencia al impacto IZOD (kgf-cm/cm)
EFT:	Esfuerzo de fluencia en tracción (MPa)
DFT:	Deformación de fluencia en tracción (%)
ERT:	Esfuerzo de ruptura en tracción (MPa)
DRT:	Deformación a la ruptura en tracción (%)
MT:	Módulo de tracción (MPa)
EnR:	Deformación a la fluencia en tracción (%)
DFE:	Deformación a la fluencia en flexión (%)
EFF:	Esfuerzo de fluencia en flexión (MPa)
MF:	Módulo de flexión (MPa)
ESCR:	Resistencia al agrietamiento en ambientes agresivos (min)

Tabla 6
Análisis de varianza para las propiedades mecánicas de los poliestirenos sintetizados

Variable	IZOD	EF	DF	ER	DR	MT	EnR	EFF	DFF	MF	ESCR
AM	0.06	12.35	131.29	145.24	0.13	0.12	2.49	5.75	0.74	0.04	6.75
PBD	9.35	12.46	3.23	22.02	9.19	13.37	7.06	8.71	0.90	13.13	17.57
rpm	5.69	7.54	34.19	0.25	4.80	0.72	5.26	2.90	3.26	0.98	27.20
TBPO	0.02	0.55	3.23	0.05	0.23	1.56	0.49	0.26	0.88	0.91	0.57
AM*PBD	1.29	0.35	6.98	4.81	0.15	0.01	0.12	0.14	0.00	0.00	2.39
AM*rpm	4.57	0.30	3.15	1.46	1.33	1.49	0.98	0.13	3.56	1.00	15.12
PBD*rpm	0.36	0.14	25.19	13.57	0.75	1.72	3.38	0.06	2.83	0.75	2.37
AM*TBPO	0.31	0.15	6.98	1.30	0.03	0.05	0.26	0.03	0.02	0.21	0.00
PBD*TBPO	1.01	0.09	6.84	3.12	0.04	0.24	0.10	0.01	0.76	0.27	3.05
rpm*TBPO	1.15	0.04	15.70	2.50	0.01	0.49	0.31	0.04	0.84	0.64	0.00
Grados de Libertad	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	5

rpm:	Velocidad de agitación
AM:	% Aceite mineral
PBD:	% polibutadieno
TBPO:	ppm de TBPO
IZOD:	Resistencia al impacto IZOD
EF:	Esfuerzo de fluencia en tracción
DF:	Elongación de fluencia en tracción
ER:	Esfuerzo de ruptura en tracción
DR:	Elongación de ruptura en tracción
MT:	Módulo de tracción
EnR:	Energía de ruptura
EFF:	Esfuerzo de fluencia en flexión
MF:	Módulo de flexión
ESCR:	Resistencia al agrietamiento en ambientes agresivos

Pese al efecto de la velocidad de agitación sobre el diámetro de las partículas, no se detectó una influencia marcada de esta variable en la resistencia al impacto IZOD, aún cuando para la mayor parte de las resinas esta resistencia disminuyó al aumentar la velocidad de agitación como se muestra en la Tabla 7. Este resultado puede explicarse con base en lo publicado por Silberberg y Han (3). Estos investigadores encontraron que la resistencia al impacto aumenta con el incremento en el diámetro de las partículas pero, a partir de un cierto nivel de este diámetro, el refuerzo alcanza su potencial máximo. Luego de éste, la resistencia al impacto se hace poco sensible a los cambios en el diámetro de las partículas de caucho.

El aceite mineral actúa como lubricante y plastificante en el PESAI; sin embargo, un aumento en su concentración de 1 a 3% no afectó la resistencia al impacto de los poliestirenos obtenidos.

- Fracturas de baja intensidad.

i) Prueba de tracción.

La Tabla 6 muestra que tanto el esfuerzo de fluencia como el esfuerzo de ruptura fueron sensibles a la variación en las concentraciones de aceite mineral y de polibutadieno. El aceite mineral actúa como plastificante reduciendo el esfuerzo de tracción. Por otra parte, dado el carácter elastomérico del polibutadieno disperso en la

Tabla 7
Efecto del diámetro de partícula sobre la resistencia al impacto IZOD y la resistencia al agrietamiento en ambiente agresivos (ESCR)

rpm	% Aceite Mineral	% PBD	TBPO (ppm)	Dv (μm)	IZOD (Kgf-cm/cm)	ESCR (min)
150	1	6	100	3.50	8.16	168
350	1	6	100	1.06	5.44	102
150	1	6	300	3.08	9.69	148
350	1	6	300	1.12	6.09	90
150	3	6	100	3.80	---	289
350	3	6	100	1.49	5.98	87
150	3	6	300	2.88	8.16	222
350	3	6	300	0.90	4.79	52
150	1	8	100	3.09	11.97	179
350	1	8	100	1.86	8.16	189
150	1	8	300	2.81	10.17	281
350	1	8	300	1.30	6.53	216
150	3	8	100	3.00	8.11	530
350	3	8	100	1.34	11.43	78
150	3	8	300	3.93	---	610
350	3	8	300	1.81	10.34	206

matriz de poliestireno, al aumentar la concentración de caucho, disminuyen el esfuerzo y el módulo de tracción.

Es notable que para la mayor velocidad de agitación y por lo tanto, para los menores diámetros de partícula, el esfuerzo de fluencia excede al esfuerzo de ruptura, lo cual pone de manifiesto la relación cercana de estas muestras con el homopolímero de estireno.

Adicionalmente, cuando el contenido de polibutadieno es 6%, el esfuerzo de ruptura tiende a disminuir con el aumento de la velocidad de agitación (disminución del diámetro de partícula), presentándose un comportamiento inverso cuando las resinas se sintetizaron con 8% de polibutadieno.

En cuanto a la deformación, la elongación a la ruptura, en la mayoría de los casos, muestra

un descenso con la disminución en el diámetro de las partículas de caucho, lo cual responde, a la reducción del carácter elastomérico. La elongación a la fluencia resultó afectada por la cantidad de aceite mineral y por la velocidad de agitación, ocasionando ambos factores disminución en esta propiedad.

La energía de ruptura, al igual que la resistencia al impacto IZOD, no se afectó, considerablemente, por ninguno de los factores bajo estudio, mostrando tendencia, sin embargo, a un incremento con el contenido de caucho.

ii) Prueba de flexión.

Las propiedades de flexión no presentan efectos definidos en relación con las variables investigadas, con excepción del módulo de flexión, el cual experimentó una disminución para

los materiales preparados con la mayor concentración de polibutadieno.

iii) Resistencia al agrietamiento en ambientes agresivos (ESCR).

Los principales parámetros para mejorar la resistencia química del PESAI son: el peso molecular, el tamaño y morfología de las partículas de caucho, los niveles de caucho y de plastificante (13).

Como se observa en la Tabla 7, al aumentar el diámetro de las partículas de caucho, aumentó el ESCR. Las partículas más grandes pueden nuclear más crazes teniendo, por tanto, mayor zona de deformación. Adicionalmente, las partículas grandes son mejores estabilizadores de las crazes bajo carga, para condiciones de baja velocidad de deformación, contribuyendo, de este modo, a posponer el agrietamiento (14). De igual forma, al aumentar la concentración de caucho, incrementa el ESCR.

Un incremento en el contenido de aceite mineral, disminuye el ESCR debido a que favorece la plastificación de las fibrillas de las crazes reduciendo su resistencia. Además, hay evidencias que sugieren que el aceite mineral, al disminuir la fracción en volumen de las microfibrillas de las crazes, facilita el flujo hidrodinámico del líquido agresivo a través de éstas (15,16).

Aún cuando, en promedio, los mayores valores para ESCR se obtuvieron a la concentración más alta de aceite mineral (3%), los resultados indican que el efecto del aceite mineral varía dependiendo del diámetro de las partículas de caucho, es decir, a 150 rpm (mayores diámetros) el ESCR aumenta con el contenido de aceite mineral, siendo este comportamiento inesperado, de acuerdo a lo explicado anteriormente. Por el contrario, a 350 rpm (menores diámetros) se redujo el ESCR con el incremento en la concentración de aceite mineral.

Otras propiedades.

La Tabla 8 presenta los resultados de índice de fluidez y de temperatura de distorsión al calor. El análisis de varianza correspondiente, se incluye en la Tabla 9.

- Temperatura de distorsión al calor.

En este trabajo, la temperatura de distorsión al calor resultó afectada sólo por el aceite mineral, observándose una disminución de 4° C, en promedio, al aumentar la concentración de aceite mineral de 1 a 3%, debido a la acción plastificante de esta sustancia.

- Índice de fluidez (MFI).

Los porcentajes de caucho y de aceite mineral y la velocidad de agitación, afectaron significativamente el índice de fluidez.

Al aumentar la concentración de caucho, disminuye el índice de fluidez debido a que la viscosidad de las suspensiones es función del volumen de la fase dispersa por lo que, al incrementar la concentración de la fase de caucho, aumenta la viscosidad del material en estado fundido.

Por otra parte, como es conocido, el aceite mineral se adiciona, como parte de la formulación, para ajustar el índice de fluidez de acuerdo a la técnica de procesamiento a la cual será sometido el material. Así, a mayores niveles de aceite mineral, se obtienen polímeros con menores viscosidades.

En este estudio, se encontró que a mayor velocidad de agitación y por lo tanto, a menores diámetros de partícula, aumentan los índices de fluidez. Este comportamiento es opuesto al presentado por los polímeros con relleno, en los cuales la reducción en el diámetro de las partículas produciría un incremento en el área interfacial y por ende, en la interacción entre las partículas y la fase continua aumentando, de esta manera, la viscosidad. La explicación de este hecho reside en que, a diferencia de los rellenos convencionales rígidos, las partículas de caucho, debido a su carácter elastomérico, se deforman fácilmente. A su paso por el capilar, las partículas más grandes se deformarán a menor velocidad incrementando, por lo tanto, la viscosidad.

Tabla 8
Temperatura de distorsión al calor e índice de fluidez para los poliestirenos de alto impacto preparados.

rpm	% Aceite Mineral	% PBD	TBPO (ppm)	HDT (°C)	MFI (g/10min)
150	1	6	100	87	4.70
150	1	6	300	87	2.81
150	1	8	100	86	2.97
150	1	8	300	84	3.16
150	3	6	100	--	7.10
150	3	6	300	80	5.74
150	3	8	100	83	3.90
150	3	8	300	--	4.70
350	1	6	100	89	4.54
350	1	6	300	86	5.06
350	1	8	100	87	3.45
350	1	8	300	88	3.09
350	3	6	100	--	8.33
350	3	6	300	82	7.01
350	3	8	100	85	6.10
350	3	8	300	82	5.28

Tabla 9
Análisis de varianza para la temperatura de distorsión al calor y el índice de fluidez

Variable	HDT	MFI
AM	22.07	41.36
PBD	0.11	19.56
rpm	3.37	7.41
TBPO	3.87	2.20
AM*PBD	0.00	1.73
AM*rpm	0.07	0.95
PBD*rpm	0.60	6.24
AM*TBPO	1.20	0.17
PBD*TBPO	0.20	1.82
rpm*TBPO	0.07	0.01
Grados de libertad	2	5
p/error		

Análisis de regresión múltiple.

Hasta el momento, se han discutido los efectos de los diferentes factores a nivel cualitativo. La Tabla 10 resume los resultados de un análisis de regresión al cual fueron sometidos los valores resultantes de aquellas propiedades para las cuales se detectaron influencias significativas de las variables bajo estudio. La importancia de este análisis radica en que permite cuantificar la magnitud y la dirección de estas influencias.

Se tomaron como criterios para evaluar la regresión los parámetros estadísticos R^2 y F los cuales indican, respectivamente, la bondad del ajuste y la medida en la cual las variables incluidas en el modelo afectan, de modo significativo, a la variable de respuesta.

En este trabajo se consideraron adecuadas aquellas expresiones para las cuales los valores de R^2 son superiores a 0.6 y los valores de F calculados son mayores que los correspondien-

Tabla 10
Análisis de regresión para algunas propiedades del poliestireno de alto impacto

Y	a	b	c	d	e	R^2	F
Dv	4.112	0.083	-9.506E-03	0.082	-8.190E-04	0.853	22.82
% Inj.	-10.425	-1.017	6.514E-03	3.349	1.555E-02	0.674	7.21
IZOD	1.743	0.101	-1.033E-02	1.305	-6.210E-04	0.389	3.07
EF	45.829	-2.573	2.010E-02	-2.548	-5.354E-03	0.815	15.33
DF	4.579	-0.485	2.475E-03	-0.075	7.500E-04	0.688	8.18
ER	40.791	-3.073	1.275E-03	-1.179	-5.420E-04	0.841	18.17
DR	-10.301	1.070	-6.420E-03	8.576	1.394E-02	0.584	5.56
MT	1307.712	-6.150	1.527E-01	-64.875	-2.212E-01	0.545	4.89
EnR	6.252	-1.900	-2.763E-02	3.154	6.292E-03	0.549	4.95
MF	7.418	1.149	4.863E-03	-0.790	-2.650E-03	0.832	19.56
ESCR	-172.531	43.813	-8.974E-01	70.688	1.269E-01	0.524	5.13
MFI	3197.363	-9.300	4.893E-01	-176.42	-4.641E-01	0.604	5.94

Modelo:

$$Y = a + b * AM + c * rpm + d * PBD + e * TBPO$$

$$IZOD = 5.7878 + 1.305 PBD + 8.606E-03 AM * rpm - 6.21E-04 * TBPO - 2.582E-02 * rpm - 2.222 * AM$$

$$R^2 = 0.54 \quad F = 4.10$$

$$ESCR = -500.344 + 70.688 PBD - 0.656 * AM * rpm + 0.432 * rpm + 0.127 * TBPO + 207.719 AM$$

$$R^2 = 0.76 \quad F = 10.50$$

tes F tabulados. Las mejores correlaciones se encontraron para el diámetro promedio en volumen de las partículas de caucho, el esfuerzo de tracción a la ruptura y el índice de fluidez. Se incluyeron los efectos de algunas interacciones dobles con el fin de mejorar el ajuste para dos propiedades importantes: resistencia al impacto IZOD y ESCR.

Estas expresiones podrían utilizarse para predecir, en forma aproximada, las propiedades mencionadas, dentro de los límites de valores para las variables estudiadas.

Conclusiones

En la región experimental estudiada:

- 1.- El aumento en la concentración de TBPO no influyó apreciablemente, en ninguna de las propiedades fisicoquímicas, morfológicas y mecánicas del poliestireno de alto impacto, afectando, sin embargo, el punto de inversión de fases desplazándolo hacia mayores conversiones de estireno.
- 2.- El incremento en la concentración de caucho de 6% a 8% produjo cambios en las propiedades mecánicas y de flujo y en el índice de injerto de los materiales obtenidos.
- 3.- Las propiedades asociadas con fracturas de baja intensidad fueron más sensibles que la resistencia al impacto IZOD (fractura de alta intensidad), a los cambios experimentados por el material como consecuencia de la manipulación de la velocidad de agitación y de las concentraciones de aceite mineral y de polibutadieno.
- 4.- El índice de fluidez, la resistencia al agrietamiento en ambientes agresivos (ESCR) y la deformación a la fluencia del poliestireno de alto impacto, están relacionados con el tamaño promedio de las partículas de caucho, inducido a través de la variación en la velocidad de agitación.
- 5.- El aceite mineral, además de mostrar su efecto como lubricante al provocar variaciones en el índice de fluidez, actuó como plastificante al incidir de manera significativa sobre las

propiedades de tracción y la temperatura de distorsión al calor.

- 6.- El ESCR aumentó con el diámetro de las partículas y la concentración de caucho e, inexplicablemente al aumentar la concentración de aceite mineral.

Agradecimiento

Los autores desean agradecer por sus aportes en la discusión de los resultados de este trabajo al Dr. Jorge Sánchez y a los Ing. Alfredo Erker y Mario Urdaneta.

La parte experimental de este trabajo se llevó a cabo en la empresa INVESTIGACION Y DESARROLLO C. A.

Este trabajo contó con el apoyo del CONICIT.

Referencias

- 1.- E.R. Wagner y L.M. Robeson. Rubber Chemical Technol. 43, pp. 1129 (1970)
- 2.- G. Freeguard. Polymer. 13, pp. 366 (1972).
- 3.- J. Silberberg y C.D. Han. J. Appl. Polym. Sci. 22, pp. 599 (1978).
- 4.- Pat. U.S. 3,644,587. Feb. 2 (1972).
- 5.- G. Riess y P. Gaillard. "Preparation of rubber-modified polystyrene Influence of the reactions conditions on phase inversion and morphology". Hanser Publishers. pp. 221-236. (1983)
- 6.- D.D. Kekhaiov y B.K. Mikhnev. Plast. Massy. 6, pp. 54 (1985).
- 7.- J. Polo. "Estudio de las variables de formulación sobre las propiedades moleculares y macroscópicas del poliestireno de alto impacto" Tesis de Grado. Universidad del Zulia. (1987).
- 8.- H. Keskkula. Plast. Rubber Mat. and Applications. 65, pp. 71 (1979)
- 9.- A. Erker. Investigación y Desarrollo C.A. Comunicación Privada. (1991).

- 10.- A. Brydon, G. Burnett y G. Cameron. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 11. pp. 3255 (1973).
- 11.- V. Yenalyev, V. Melnichenko, N. Noskova, O. Bovkunenko, C. Yegorova, N. Podosenova y V. Budtov. Polym. Sci. Technol. 11. pp. 59 (1980).
- 12.- G. Molau y H. Keskkula. J. Polym. Sci. A-1. 4. pp. 1595 (1966).
- 13.- Encyclopedia of Polym. Sci. and Eng. H. Mark, N. Bikales, Ch. Overberger y G. Menges. John Wiley & Sons. 16. pp. 88-106. (1985).
- 14.- E.J. Kramer. "Mechanism of Toughening in Polymer Mixtures. Polymer Compatibility and Incompatibility Principles and Practices". Harwood Academic Publishers. pp. 251-276 (1983).
- 15.- R. Bubeck, C. Arends, E. Hall y J. Vander Sande. Polym. Eng. Sci. 21, 10. pp. 624 (1981).
- 16.- E. Paredes, A. Bustamante y L. Rivas. Polym. Eng. Sci. 23, 9. pp. 498 (1983).

Recibido el 22 de Noviembre de 1991

En forma revisada el 11 de Junio de 1992