

Factores que influyen sobre las propiedades del poliestireno de alto impacto: Una revisión.

Haydée Oliva

Esc. Ing. Química Fac. de Ingeniería, Universidad del Zulia.

Resumen

Se han propuesto varias teorías que explican el mecanismo de refuerzo del caucho en el poliestireno de alto impacto. Además, existen publicaciones que tratan la formación y morfología de la fase dispersa de caucho y el procesamiento de este material. En este trabajo, se presenta una revisión acerca de los factores que afectan las características físico-químicas y morfológicas del poliestireno de alto impacto y de como estas características influyen sobre las propiedades mecánicas y apariencia del producto final.

Palabras claves: Poliestireno, impacto, morfología, injerto.

Factors having an influence over the properties of high impact polystyrene: A review

Abstract

Several theories have been proposed to explain the reinforcement mechanism of rubber in high impact polystyrene. In addition, there are several papers related to the formation and morphology of the dispersed phase and the processing of this material. This work represents a review of the factors that affect the physical-chemical and morphological characteristics of the high impact polystyrene and how these characteristics influence the mechanical properties and appearance of this product.

Key words: HIPS, impact, morphology, grafting.

Introducción

Existen dos tipos principales de poliestireno a nivel comercial; el poliestireno cristal (homopolimero de estireno) el cual es rígido, transparente y fácilmente moldeable y una versión modificada llamada, comúnmente, poliestireno de alto impacto (PESAI).

El PESAI es un sistema heterofásico, el cual se obtiene por la polimerización de estireno en presencia de caucho disuelto y consiste en una matriz de homopolimero de estireno que contiene microgeles de caucho, injertado y entrecruzado, en forma de partículas dispersas. La incorporación del caucho incrementa la habilidad del poliestireno para absorber energía, es decir, reduce su tendencia a la fractura por impacto. Una cantidad relativamente pequeña de caucho (5-

10%) puede aumentar la resistencia al impacto Izod de 10 Nm/m para poliestireno cristal a 160 Nm/m para un PESAI con 10% de caucho (1).

Muchas variables inciden sobre las propiedades físico-químicas, morfológicas y mecánicas del PESAI. El objeto de este artículo es presentar una revisión sobre estos efectos. Inicialmente aparecen descritas brevemente las principales teorías sobre el mecanismo de refuerzo y algunos fenómenos asociados con la síntesis del PESAI.

Amos (2) presenta una revisión sobre el desarrollo de los procesos para la síntesis, a nivel industrial del PESAI.

Simon y Chapelear (3) discuten acerca de la tecnología de los reactores y procesos de polimerización de estireno y en particular del PESAI.

Mecanismo de Refuerzo

Se han propuesto varias teorías que intentan explicar el incremento en la elongación, la resistencia al impacto, las propiedades relacionadas con la tracción, el "blanqueamiento" bajo esfuerzo y la disminución de densidad sin contracción lateral que muestra el PESAI.

Kramer (4) propone la teoría de los "crazes" múltiples según la cual las partículas de caucho inician el crecimiento de microzonas de deformación plástica o "crazes". Bajo esfuerzo de tracción, estas "crazes" se inician cerca del ecuador de las partículas de caucho (las cuales actúan como concentradoras de esfuerzo) y se propagan hacia afuera. El "craze" típico consiste en fibrillas de poliestireno o altamente orientadas dentro de una red con espacios vacíos (5,6). La formación de "crazes" involucra un gran incremento en el volumen local del polímero sujeto a esfuerzo. El "craze" se propaga en un ángulo de 90° al eje tensil, en un polímero isotrópico no orientado. El crecimiento del "craze" termina cuando la concentración de esfuerzos en el extremo cae por debajo de un nivel crítico de propagación (7-9). En la medida que la concentración de esfuerzos no conduce a la formación de una grieta, el material retiene su integridad estructural.

Merz (10) propuso un mecanismo de refuerzo del caucho según el cual las partículas absorben energía, como fase elastomérica, y desarrolla grietas en los espacios libres circundantes. Estas grietas mantienen unidas las superficies de fractura de la matriz de polímero vítreo deteniendo las grietas catastróficas. Newman y Strella (11) proponen que las partículas de caucho generan un estado de esfuerzo de tracción hidrostático, en la matriz adyacente de polímero, correspondiente a los diferentes radios de Poisson del caucho y de la matriz. Así, resulta un incremento en el volumen libre, lo cual facilita la fluencia en lugar de la fractura frágil.

Schmitt (12) teoriza que la matriz de poliestireno está bajo compresión circunferencial debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre las dos fases. Una teoría muy popular fue la de Schmitt y Keskkula (13) la cual

establece que las partículas de caucho actúan como sitios de concentración de esfuerzos lo cual causa un gran número de pequeñas grietas, en forma radial, fuera de las partículas de caucho. Estas pequeñas grietas absorben más energía que las grietas grandes que se forman en ausencia de las partículas de caucho.

Otra teoría propuesta por Bucknall y Smith (14) sostiene que las líneas radiales a las partículas son bandas de "crazes". De acuerdo a Sauer (15), debido a los espacios vacíos intercalados en las "crazes" el contenido total de polímero en esta área es sólo de 50 a 60%. Cuando se aplica un esfuerzo al PESAI, la fase de caucho crea un campo de esfuerzos no uniforme. Las "crazes" se inician en los puntos de máxima concentración de esfuerzos.

Kambour (16) modificó la teoría de Bucknall y Smith (14) estableciendo que las partículas de caucho inician "crazes" cuyo bloqueo previene el desarrollo de grietas.

Inversión de Fases

La polimerización de una solución de un caucho insaturado en un monómero vinílico, conduce a la formación de una emulsión polimérica de aceite en aceite (POO) debido a que se genera una segunda fase, llamada fase del polímero vinílico, y parte del monómero vinílico se injerta al caucho durante la polimerización. La cantidad de copolímero de injerto formado, el cual se ubica en la interfase, es suficiente como para estabilizar la emulsión.

Para el estireno, al igual que para cualquier monómero vinílico, la relación de volúmenes entre las dos fases constituye un parámetro muy importante en la polimerización en una solución de caucho (17).

Cuando el estireno de una solución polibutadieno-estireno comienza a polimerizar, el poliestireno, de menor volumen, es la fase dispersa. A medida que la polimerización avanza, aumenta rápidamente el volumen de la fase de poliestireno debido a la formación de poliestireno, y el volumen de la fase de caucho disminuye debido a la absorción del estireno por el poliestireno que se

forma y al consumo de estireno por la reacción de polimerización. Finalmente, se alcanza un punto en el cual el volumen de la fase de poliestireno se hace mayor y se produce la inversión de fases. La fase de poliestireno pasa a ser la fase continua y la de caucho la fase dispersa.

En un sistema dado, la inversión de fases ocurre siempre al mismo grado de conversión o, lo que es igual a la misma relación en volumen de las fases (17).

Un fenómeno interesante que ocurre a causa de la inversión de fases es la formación de emulsiones múltiples en el punto de inversión. En el sistema que se describe, la gotas de solución de caucho, luego del punto de inversión, pueden contener gotas de la solución de poliestireno. La polimerización del estireno ocluido continúa de la siguiente manera:

- El estireno en las oclusiones poliestireno/estireno polimeriza formando finalmente partículas de poliestireno esféricas conocidas como oclusiones tipo I.
- El estireno en el cual se disuelven las moléculas de caucho comienza a polimerizar formando una nueva fase poliestireno / estireno dentro de las partículas de caucho. La polimerización procede dentro de esta nueva fase resultando en la formación de oclusiones de poliestireno muy pequeñas y de forma irregular (tipo II) dispersas a través de toda la partícula de caucho (1).
- En el caso de formación de fracciones de poliestireno de bajo peso molecular, éstas se encontrarán en la fase de caucho. A medida que progresa la polimerización, la concentración de caucho en la fase de caucho aumenta y la compatibilidad del poliestireno con el caucho disminuye. Sin embargo, debido a la gran viscosidad de las soluciones de caucho, la moléculas de poliestireno no pueden abandonar los límites de las gotas de la fase de caucho y se separan dentro de ellas en forma de gotas de una fase separada (Oclusiones tipo III) (18).

El punto de inversión de fases en el sistema estireno-caucho se observa fácilmente a través

de la variación de la viscosidad con la conversión, puesto que corresponde a una disminución brusca en la viscosidad del sistema (19). A partir de este punto la fase de poliestireno, de viscosidad inferior a la fase de caucho, se convierte en fase continua y por lo tanto en determinante de la viscosidad de la emulsión.

Reacciones de formación del copolímero de injerto y entrecruzamiento

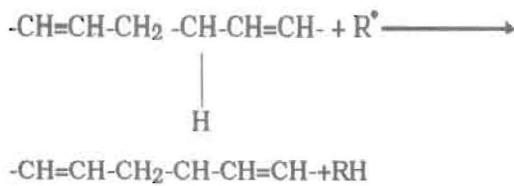
Durante la síntesis de PESAI, además de la polimerización del estireno, ocurren paralelamente dos reacciones muy importantes: la formación de copolímero de injerto poliestireno-caucho y el entrecruzamiento entre moléculas de polibutadieno y moléculas de poliestireno.

Merret (20) estudió el injerto del caucho natural polimerizando sus soluciones en mezclas de estireno y metilmetacrilato con benceno. Blanchette y Nielsen (21) estudiaron el injerto y el entrecruzamiento de varios tipos de caucho y las estructuras de los materiales obtenidos a través de fraccionamiento por técnicas solvente-no solvente.

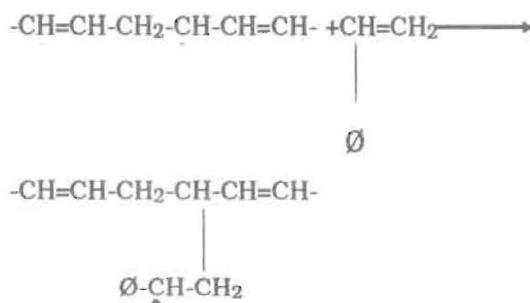
El mecanismo de la reacción de copolimerización por injerto de poliestireno-polibutadieno, ha sido estudiado por varias investigaciones (22 - 24), sin embargo, no se ha respondido satisfactoriamente la pregunta sobre el lugar donde tiene lugar el injerto.

¿En el doble enlace etilénico o sobre los carbonos α de las especies butadiénicas del elastómero?. Si la unión se da en el átomo de carbono con doble enlace, debería decrecer la insaturación. Bucknall (25) y Crompton y Reid (26) reportan, respectivamente, pérdidas de 7% y 10% en la insaturación del polímero injertado. Por otra parte, Ballova (27) no encontró cambios en la insaturación y basándose en esto deduce que el injerto ocurre en el carbono α del butadieno luego de la extracción de un protón. El injerto ocurriría entonces en dos etapas (1):

remoción del hidrógeno alílico de la cadena de caucho.



- Propagación de la polimerización de estireno iniciada por el polirradical de caucho.



El polirradical libre es estabilizado por el doble enlace adyacente para formar un radical alílico (28).

Gupta et al (29), a través de técnicas de solvente - no solvente y espectroscopia infrarrojo, obtuvieron resultados que confirman la ocurrencia de la reacción por este mecanismo. Adicionalmente, reportan que la velocidad de homopolimerización de estireno, durante la prepolimerización, es mucho mayor que la de la reacción de copolimerización por lo cual el 80% del estireno se convierte a poliestireno libre y 20% en copolímero de injerto. Asimismo encontró que la formación de copolímero se completa a conversiones de estireno de 23 a 24%.

Brydon et al (24) estudiaron la cinética del injerto inducido de estireno en polibutadieno en una solución de benceno a 60°C encontrando que a concentraciones de polibutadieno menores que 1 mol de monómero/litro, la polimerización del estireno incorporado muestra un comportamiento cinético convencional, es decir:

$$R_p \propto [M] [I]^{1/2}$$

Por otra parte, se observó que la proporción de poliestireno injertado está gobernada por la relación de polibutadieno / poliestireno en la mezcla de reacción. Al aumentar esta relación

incrementa la cantidad de copolímero de injerto. También estudió el efecto del tipo de esteroisómero cis y trans del polibutadieno encontrando igual reactividad de ambos para las reacciones de injerto y explicó la incapacidad del AIBN para iniciar la reacción de injerto en función de la falta de habilidad de los radicales provenientes de la descomposición de este iniciador para extraer átomos de hidrógeno de la cadena de polibutadieno.

Peng (30) propuso un modelo cinético para las reacciones de copolimerización por injerto y entrecruzamiento en un proceso en masa, iniciado térmicamente, para poliestireno de alto impacto, encontrando buen acuerdo con los resultados experimentales en cuanto a conversión y efecto de la temperatura.

La reacción de entrecruzamiento entre moléculas de polibutadieno y moléculas de poliestireno tiene lugar a niveles elevados de conversión (80%) y comienza a ser efectiva a muy altas conversiones (superiores al 95%), momento en el cual la concentración de dobles enlaces butadiénicos en la mezcla de reacción total se aproxima a la concentración de monómero (31).

El mecanismo de reacción consiste en el ataque de un radical de cadena, originado en una reacción de copolimerización a otra molécula de polibutadieno o por el acoplamiento de dos polirradicales de injerto resultando en la unión química de macromoléculas de polibutadieno mediante cadenas de Poliestireno (32).

Factores que influyen sobre las propiedades del PESAI.

Se ha encontrado que existe un gran número de factores que influyen en las propiedades físico-químicas del PESAI, considerándose como la más importantes el tipo y concentración de caucho, el volumen de la fase de caucho (caucho + poliestireno ocluido) el nivel de copolímero de injerto polibutadieno / poliestireno y de entrecruzamiento del caucho y el peso molecular de la matriz de poliestireno (33). Adicionalmente, existen publicaciones (31,32,63-66) acerca del efecto producido por algunos aditivos, usados durante

la síntesis o el procesamiento del PESAI, sobre las propiedades mecánicas de este material. Resulta difícil aislar el efecto de los factores mencionados debido a que muchos de ellos son interdependientes.

Tipo y concentración de caucho.

Propiedades del caucho tales como: elasticidad, reactividad, solubilidad en estireno, temperatura de transición vítrea, contenido de geles, pureza y color, son importantes en el grado de refuerzo que puede alcanzar el PESAI (32).

Balova et al (34) encontraron que el diámetro de las partículas de caucho en el PESAI depende marcadamente de la viscosidad del caucho y por lo tanto del peso molecular de éste. Al incrementar la viscosidad del caucho, manteniendo el resto de las variables constantes, aumenta el diámetro de las partículas.

Por otra parte Stein et al (31) reportan que el tipo y número de dobles enlaces o átomos de hidrógeno alílicos presentes en el caucho influyen sobre la densidad de entrecruzamiento debido a las diferentes reactividades de los sitios donde puede ocurrir tal reacción.

Volumen de la fase de caucho.

El volumen de la fase de caucho depende del tamaño de los microgeles de caucho, y afecta varias propiedades del PESAI tales como resistencia al impacto, apariencia superficial, procesabilidad y características esfuerzo-deformación.

Algunas de las variables que influyen significativamente en el diámetro de las partículas son:

- Viscosidad y concentración del caucho (cuyo efecto fue descrito anteriormente).
- Velocidad de agitación.
- Tipo y concentración de iniciadores.

Velocidad de agitación

La agitación juega un papel importantísimo en la inversión de fases y en la morfología del producto final (35). La velocidad de agitación, además de influir sobre la transferencia de calor permite controlar el tamaño y distribución de

tamaños de las partículas de caucho. Si se lleva a cabo la polimerización de estireno en presencia de caucho sin agitación, se obtiene un producto reticulado con propiedades mecánicas deficientes (19).

Investigaciones en microscopía electrónica revelan que la ruptura de las membranas de caucho durante la agitación es el principal factor que causa la formación de partículas de geles pequeños y disminución en el volumen de la fase de caucho.

La agitación, por lo tanto, desplaza el equilibrio hacia la separación completa de las fases polibutadieno-estireno y poliestireno-estireno y hacia la formación de geles de caucho formados por polibutadieno entrecruzado e injertado con poliestireno (33). Al decrecer la velocidad de agitación, las partículas finales de caucho son más heterogéneas debido al incremento de volumen de poliestireno ocluido atrapado dentro de las membranas el cual no puede ser removido por las fuerzas de corte.

Tipo y concentración de iniciadores

La patente U.S. 3,644,587 presenta un proceso en el cual se controla el injerto y el tamaño de las partículas de caucho en el PESAI usando iniciadores, es decir, químicamente.

Ries y Gaillard (36) comparan la síntesis de PESAI usando AIBN y peróxido de benzoilo separadamente. Con el AIBN se obtuvieron los mayores diámetros de partículas. Sin embargo, se obtienen resultados contradictorios con otras fuentes en cuanto al efecto del incremento de la concentración del peróxido de benzoilo sobre el diámetro de las partículas de caucho.

Kekhaiov et al (37) estudiaron algunas condiciones de reacción modificando el tipo y la concentración de iniciador. En cuanto al efecto observado sobre el diámetro de las partículas de caucho, sus resultados concuerdan con los de otros autores (36,38) según los cuales el uso del AIBN conduce a diámetros de partículas mayores y a incremento en la cantidad de oclusiones. La explicación dada por Kekhaiov a este fenómeno es la siguiente: cuando se usa AIBN, la conversión crece con mucha rapidez lo cual favorece el

cese prematuro de la migración de poliestireno y hace que se retenga una gran cantidad de poliestireno ocluido en las partículas de microgel.

Adicionalmente, el menor nivel de injerto obtenido al utilizar AIBN conduce a un aumento en la tensión interfacial entre las fases de caucho y el poliestireno y a la formación de partículas de microgeles y oclusiones con grandes diámetros y volúmenes.

Además de las variables mencionadas existen otros efectos. Por ejemplo, dado el carácter emulsificador del copolímero en emulsiones POO, al aumentar los niveles de injerto disminuye el diámetro de las partículas de caucho.

Keskkula (39) al sintetizar PESAI añadiendo copolímero de bloque estireno-butadieno, en-

contró que al aumentar la cantidad de este copolímero de 0% a 9%, en presencia de polibutadieno, disminuyó el diámetro de las partículas de caucho. Por otra parte, algunos autores (35,36) comentan el efecto de la adición de agentes de transferencia de cadena como controladores del tamaño de las partículas de la fase elastomérica, reportando un incremento en el diámetro con el aumento en las cantidades usadas del agente de transferencia.

Efecto del volumen de la fase de caucho sobre las propiedades mecánicas del PESAI.

Wagner y Robeson (33) compararon dos PESAIS con igual volumen de la fase de caucho pero en un caso este volumen estaba conformado por caucho polibutadieno exclusivamente y en el otro caso, el volumen de la fase de caucho estaba formado por caucho + poliestireno ocluido. Estos investigadores encontraron que el poliestireno ocluido podría ser capaz de sustituir a parte del caucho, incrementando así la eficiencia en el uso de este último.

Además, reportaron un hallazgo interesante: al preparar PESAI con igual concentración de caucho y diferentes volúmenes de la fase elastomérica se observó un máximo en el módulo de tracción, resistencia al impacto y elongación a la ruptura. La explicación a este fenómeno se basa en el efecto de factores en oposición. Incre-

mentando el poliestireno ocluido aumenta el área superficial matriz-fase de caucho disponible para la formación de "craze" hasta un punto en el cual al existir mayor cantidad de oclusiones aumenta el tamaño de las partículas y el módulo de la fase de caucho alcanza su nivel óptimo.

Más recientemente, otros autores (40) encontraron un incremento lineal de la resistencia al impacto con la fracción en volumen de la fase de caucho mientras que el comportamiento en relación a la resistencia a la tracción fue inversamente proporcional a esta fracción.

En las publicaciones aparecen diferentes criterios respecto al diámetro de las partículas de caucho requerido para obtener buena resistencia al impacto del PESAI. Algunos reportan que se

requieren partículas de caucho con un diámetro mínimo en el orden de 1 a 2 μm distribuidas en la matriz de poliestireno para aumentar su resistencia (41-46) mientras que la mayor parte de los autores (28) sugieren un intervalo más amplio como apropiado para este fin.

Yenalyev et al (18), en base a sus resultados, expone que además de un diámetro de partícula de caucho entre 1 y 10 μm , se requiere un volumen de la fase de caucho superior al 13% o una distancia libre media entre partículas <10 μm para obtener un PESAI con buena resistencia al impacto.

Varios investigadores (46, 47) señalan que una distribución dual en el tamaño de las partículas de caucho en la cual la mayoría de las partículas tienen diámetros menores que 1 μm , es efectiva en mejorar la resistencia al impacto del poliestireno. Monsanto en una de sus patentes (48) reporta las ventajas de una distribución bimodal del diámetro de las partículas de caucho obtenida mediante modificaciones en la velocidad de agitación.

Hobbs (47) propuso un mecanismo de refuerzo para explicar el comportamiento observado en presencia de distribuciones bimodales del diámetro de las partículas del caucho.

Silberberg y Han (49) concluyen de acuerdo a resultados obtenidos al preparar especímenes de PESAI con diferentes diámetros de partículas,

manteniendo el resto de los factores constantes, que en fracturas de baja intensidad (tracción), el refuerzo incrementa al disminuir el diámetro de las partículas debido al mayor número de partículas presentes. En las pruebas de alta intensidad (impacto) el incremento en la resistencia al impacto con el incremento en el tamaño de las partículas de caucho indica una gran contribución por el mecanismo propuesto por Schmitt (12) para el refuerzo del PESAI. Bucknall et al (50) concluyen, por su parte, que el tamaño de las partículas de caucho afecta en mayor grado a la resistencia al impacto que a las propiedades medidas a bajas velocidades de deformación (esfuerzo de tracción y de compresión).

Por otra parte, Keskkula (51) afirma que la introducción de partículas de caucho con diámetros entre 0.1 μm y 0.2 μm copolimerizadas por injerto con metilmetacrilato mejoran la resistencia del PESAI.

El diámetro de las partículas de caucho, además de afectar la resistencia al impacto y a la tensión, influye marcadamente sobre otras propiedades del PESAI tales como translucidez y resistencia química.

Algunas patentes (52,53) sugieren que para mejorar el brillo y/o translucidez de un PESAI los diámetros de las partículas de caucho deben ser menores que 2 μm y que el material debe contener un alto porcentaje de insolubles (copolimero de injerto). Para la obtención de poliestirenos de alto impacto translúcidos se han usado cauchos parcialmente bromados (54), compuestos bromados (55, 56) y peróxidos. El uso de compuestos bromados ha sido virtualmente descartado debido a los problemas de corrosión y toxicidad asociados con la generación de HBr.

La patente U. S. 4,309,515 reporta mejoras importantes en la relación impacto/brillo con el uso de peróxidos durante la síntesis de PESAI.

La resistencia química a las grasas (ESCR) en el PESAI exige diámetros promedio de las partículas de caucho superiores a 4 μm y un nivel de insolubles del 30% lo cual podría lograrse mediante la copolimerización con derivados acrílicos (57).

Injerto y entrecruzamiento.

Como se mencionó anteriormente, además de la reacción de polimerización del estireno, durante la síntesis del PESAI tiene lugar dos reacciones muy importantes: la copolimerización por injerto y el entrecruzamiento.

El copolímero de injerto actúa como emulsificante ubicándose en la interfase caucho-matriz mejorando la adhesión y la transferencia de energía entre las fases.

Existen algunos agentes que inciden sobre el injerto. Keskkula (39) indujo un incremento en la cantidad de copolímero de injerto a través de la adición de β -bromoestireno. Otros autores (36) sostienen que el agente de transferencia de cadena modifica las características del copolímero de injerto formado in situ.

Por otra parte, aún cuando en algunas publicaciones aparecen resultados contradictorios respecto al efecto del peróxido de benzoilo en el injerto (36,58), en la práctica industrial se agregan iniciadores tipo peróxido para controlar la cantidad de injerto y el tamaño de las partículas en el PESAI.

De la naturaleza de la morfología del PESAI se deduce que si el caucho no se entrecruzara, las partículas de poliestireno ocluido podrían coalescer con la matriz durante el procesamiento. Sin embargo, existe poca información disponible sobre los factores que afectan esta reacción.

Efecto del injerto y el entrecruzamiento sobre las propiedades mecánicas.

Van Dyke (1) encontró, a través de un análisis de regresión efectuado a una muestra de 21 resinas comerciales, que existe un nivel de injerto en el cual la resistencia al impacto es óptima.

Asimismo, al aumentar el injerto, observó una tendencia a incrementar la elongación y a disminuir la resistencia a la tracción, el módulo de flexión y el índice de fluidez.

Como es conocido, el índice de hinchamiento se utiliza como una medida del nivel de entrecruzamiento. Generalmente, la resistencia

al impacto y la elongación pasan por un máximo a índices de hinchamiento entre 10 y 14 (33). A altos niveles de entrecruzamiento el módulo de la fase de caucho aumenta hasta un punto en que la concentración de esfuerzos en la interfase matriz-caucho comienza a disminuir impidiendo la formación de "crazes" (59).

Peso molecular de la matriz de poliestireno.

Un factor muy importante para definir las características de las emulsiones es la relación de viscosidad entre las fases. El peso molecular de la matriz de poliestireno se encuentra íntimamente ligado a la viscosidad de la fase de poliestireno. Se ha encontrado (39) que el aumento del peso molecular de la fase poliestireno favorece la estabilidad de la emulsión POO y reduce el tamaño de las gotas cuando se obtienen a bajas velocidades de agitación.

Merz et al (60) señala que la cantidad de especies de bajo peso molecular presente en la matriz de poliestireno, controla las propiedades físicas del PESAI. Wagner et al (33) usaron mezclas de poliestireno de diferentes Mw encontrando que al aumentar éste incrementa la elongación a la ruptura y la resistencia al impacto.

Estos resultados sobre la resistencia al impacto fueron confirmados por Oliva (61) y Batista (62).

Como se indicó anteriormente, además del efecto de los factores considerados, se han usado algunos aditivos en la síntesis y/o en el procesamiento que pueden modificar las propiedades del PESAI, en función de las concentraciones utilizadas.

La adición de un plastificante, tal como el aceite mineral en PESAI, puede aumentar la resistencia al impacto, la procesabilidad y la elongación pero disminuye la temperatura de distorsión al calor, la resistencia a la tracción y la resistencia química (ESCR) (63).

El caucho sintético se oxida con facilidad debido a las insaturaciones de sus moléculas dando origen a la formación de geles y/o amarillamiento lo cual desmejora el aspecto del producto final (64). Solov'eva et al (65) encontró que

el tipo de antioxidante o estabilizador agregado en la etapa de síntesis puede interferir en el proceso afectando la cinética de la reacción de polimerización y las propiedades mecánicas del PESAI.

En la industria, es una práctica común agregar solventes en las polimerizaciones en masa a fin de facilitar el transporte del fluido. Sin embargo, dependiendo del tipo y concentración, éstos afectarán la viscosidad de la mezcla reaccionante, la concentración efectiva de los agentes de transferencia y la velocidad de polimerización (32).

Las cargas de relleno pueden restaurar aquellas propiedades mecánicas del poliestireno que son perjudicadas por combinación de la resina con un elastómero cuando se busca incrementar la resistencia al impacto. La adición de carbonato de calcio mejora sustancialmente el módulo de flexión y la resistencia a la tensión del PESAI (66).

En el sistema poliestireno-poliisopreno se ha demostrado el efecto emulsificante del copolímero de bloque añadido y se halló correlación entre la cantidad de copolímero de bloque ubicado en la interfase y la resistencia al impacto (31).

A pesar de la cantidad de información disponible sobre los diferentes aspectos relacionados con el mecanismo de refuerzo, con la termodinámica de sistemas poliméricos heterofásicos y el efecto de algunos parámetros físico-químicos sobre las propiedades finales del PESAI, existen muchos puntos que aún no están claros y otros que no han sido suficientemente estudiados. El desarrollo de nuevas técnicas y mejoras en las existentes permitirá en el futuro ampliar el conocimiento sobre la estructura interior de este polímero.

Reconocimiento

Este trabajo contó con la colaboración del CONICIT y de la empresa Investigación y Desarrollo C.A., especialmente de su Centro de Información Técnica.

Referencias Bibliográficas

1. J. D. Van Dyke. PRI Conference Oct. (1976).
2. J.L. Amos. Polym. Eng. Sci. Vol. 14.1 (1974).
3. R.H. Simón and D.C. Chappellear, Am. Chem. Soc. 72-111. (1979).
4. E. J. Kramer, W.V. Wang and W.H. Sachse, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 20,1371, 1383 (1982).
5. R. Beck, S. Grath, S. Newman and K.C. Rusch, J. Polym. Sci. Polym lett. Part B 6,707 (1968).
6. B. D. Gesner, J. Appl. Polym. Sci. Part 4,9,3701 (1965).
7. H. R. Brown and E. J. Kramer, Polymer 22,687 (1981).
8. A. Moet and E. Baer, J. Mater. Sci. 15,31 (1980).
9. C.B. Bucknall and D.G. Street, J. Appl. Polym. Sci. Part 1, 12, 1311 (1968).
10. E. H. Merz, G.C. Claver and M. Baer, J. Polym. Sci. 22,325 (1956).
11. S. Newman and S. Strella, J. Appl. Polym. Sci. Vol. 9,2297, 2310 (1965).
12. J. A. Schmitt, J. Polym. Sci. Part C, 30,437 (1970).
13. J. A. Schmitt, H. Keskkula, J. Appl. Polym. Sci. Part 3,132 (1965).
14. C. B. Bucknall and R.R. Smith, Polymer, 6,437 (1965).
15. J.A. Sauer, J. Marin, and C. Hsiao, J. Appl. Phys. Vol. 20,507, (1949).
16. R. P. Kambour, Nature, 195, 1299 (1962).
17. G. Molau and H. Keskkula, J. Polym. Sci. Part A. 1,4,1595-1607, (1966).
18. V.D. Yenalyev, N.A. Noskova, B.D. Kravchenko, Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. (1975).
19. G. Molau, W. Wittbrodt and V.E. Meyer, J. Appl. Polym. Sci. 13,2735 (1969).
20. F. M. Merret, Trans. Faraday Soc. 50,759 (1954).
21. J.A. Blanchette and L.E. Nielsen, J. Polym. Sci. 20,317 (1956).
22. A. Gasperowicz and W. Laskawski, J. Polym. Sci. 14,2875 (1976).
23. E.M. Tarkova, L.I. Ginzburg, N.G. Podosenova, E.N. Filimonova, L.G. Kleptsova, V.G. Rupyshev and V. A. Khokholov, Z.H. Prikl. Khim (Leningrad), 57 (6), 1310 (1984).
24. A. Brydon, G. M. Burnett and G.G. Cameron, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 11,3255 (1973).
25. C.B. Bucknall, Br. Plast. 40 (11), 118 (1967).
26. T.R. Crompton and V.W. Reid, J. Polym. Sci. Part. A-1, 1,345-355 (1963).
27. G.D. Ballova, V.M. Bulatova, K.A. Vylegznanina, E.I. Egorova, L.L. Sul'zhenks and G.P. Fratkina, Vysokomol. Soedin. Ser. A, 11(8), 1827-1832 (1969).
28. B.W. Bender, J. Appl. Polym. Sci. Vol. 9,2887 - 2894 (1965).
29. V.K. Gupta, G.S. Bhargava and K.K. Bhat-tacharyya, J. Macromol. Sci. Chem. A 16 (6), 1107-1116 (1981).
30. F. Peng, J. Appl. Polym. Sci. Vol. 40, 1289-1302 (1990).
31. D. Stein, G. Fahrback and H. Addler, Copolym., Polyblends, Compos., Symp. (1974).
32. E. Durán, I. Rodón, Primeras Jornadas Técnicas de Empresas Mixtas, (1983).
33. E.R. Wagner and L. M. Robeson, Rubber Chemical Technol. 43,1129 (1970).
34. Ballova G. D., Vylegznanina K.A., Egorova E.I., Ivacheva L.F., Ostrovskaya T.N., Shal-ganova V.G., Shatalov V.P. and Manusevich E.E. Vysokomol Soedin 1969.
35. G. Freguard, Polymer, Vol. 13 (1972).
36. G. Riess and P. Gaillard, "Preparation of rubber-modified polystyrene: influence of the reactions conditions on phase inversion and morphology", Hanser Publishers, (1983).
37. D.D. Kekhaiov and B.K. Mikhnev, Plast. Massy, N° 6, 54 (1985).
38. Polo, J. "Estudio de las variables de formulación sobre las propiedades moleculares y macroscópicas del poliestireno de alto impacto". Tesis de grado LUZ. 1987.
39. H. Keskkula, Plast. Rubber. Mat. and Ap-plications. 65 (1979).
40. S.G. Turley and H. Keskkula, Polymer Vol. 21 (1980).
41. C.B. Bucknall, "Toughened Plastics". Appl. Sci. Pub. (1977).

42. A.M. Donald and A.J. Kramer. *J. Mat. Sci.*, 17,2351 (1982).
43. R.F. Boyer and H. Keskkula. *Encyclopedia of Polymer Sci. and Techn.* 13,392 Academic Press (1970).
44. C.B. Bucknall. *Polym. Blends*. Vol. 2. p. 99 Academic Press. (1978)
45. J.D. Moore. *Polymer*. 12,478 (1971).
46. R. E. Lavengood. Pat. U.S. 4,214,056 (Monsanto).
47. S.Y. Hobbs. *Polym. Eng. Sci.* 26,74 (1986).
48. Pat. Br. 1,005,681.
49. J. Silberberg and C.D. Han *J. Appl. Polym. Sci.* 22,599 (1978).
50. C.B. Bucknall, P. Davies and I. Partridge. *J. Mat., Sci.* 22, 1341 (1987).
51. H. Keskkula, D.R. Paul and K. McCreedy y D.E. Henton. *Polymer*.
52. Pat. U.S. 4,100,2228. Jul. 11 (1978).
53. Pat. U.S. 4,309,515. Jan 5 (1982).
54. Pat. U.S. 3,987,125. Oct. 19 (1976).
55. Pat. U.S. 3,957,915. May. 18 (1976).
56. Pat. U.S. 4,100,228. Jul. 11 (1978).
57. Pat. U.S. 3,644,587. Feb. 2 (1972).
58. E.T. Ch. Mul, V. B. Boateng, J. Fellers and J.L. White. *J. Appl. Polim. Sci.* Vol. 27, 1395 (1982).
59. C.B. Bucknall. *J. of Materials* 4, Nº 1, 214 (1969).
60. E.H. Merz, L.E. Nielsen y R. Buchdahl. *Ind. Eng. Chem.* 43,6.1396 (1951).
61. H. Oliva. "Optimización del uso del polibutadieno en la síntesis de PESAI. LUZ (1983).
62. J. Batista " Efecto de algunas variables de operación sobre las propiedades moleculares y morfológicas del PESAI" LUZ. (1990).
63. *Encyclopedia of Polym. Sci. and Eng.* Mark. H. Bikales N., Overberger Ch., Menges G. John Wiley & Sons (1985).
64. Y. Conseza. "Estudio de la síntesis de un poliestireno de alto impacto resistente a grasas y a productos fluorocarbonados". USB. (1984).
65. I. V. Solov'eva, V.M. Bulotova, E. I. Egorova, E. I. Kirillova and S.V. Kuznetsova. *Plast. Massy*, Nº 9,13, (1983).
66. Radosta. *Plastics. Eng.* (1977).

Recibido el 04 de Junio de 1991

Recibido en forma revisada 11 de junio de 1992.