

SÍNTESIS DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS) A PARTIR DE DIFERENTES INICIADORES MULTIFUNCIONALES: EFECTO DE LA ESTRUCTURA Y DEL CONTENIDO DE OXÍGENO ACTIVO DEL INICIADOR

Pablo Acuña y Graciela Morales

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna H. No. 140, Saltillo, Coahuila. México. CP. 25250. gmorales@ciqa.mx

Recibido: Diciembre de 2010; Aceptado Diciembre 2010

RESUMEN

El presente trabajo describe la síntesis de poliestireno de alto impacto (HIPS) empleando distintos iniciadores peroxídicos tales como peróxido de benzoílo (BPO) (lineal, monofuncional), Luperox 256 (L256) (lineal, bifuncional), diperóxido de pinacolona (DPP) (cíclico, bifuncional) y triperóxido de dietil cetona (TPDEC) (cíclico, trifuncional). Durante la síntesis se evaluó el efecto del tipo de estructura del peróxido, así como su concentración en peso y en oxígeno activo sobre las propiedades de impacto de los HIPS obtenidos. Los resultados experimentales revelaron que tanto a una misma concentración en peso de iniciador así como una misma concentración de oxígeno activo, el iniciador DPP da lugar a materiales altamente reforzados con valores de Resistencia al impacto del orden de 147 J/m, en tiempos menores de prepolymerización.

Palabras claves: iniciadores radicales, poliestireno de alto impacto, resistencia al impacto

ABSTRACT

The present work deals with the synthesis of high impact polystyrene (HIPS) using different peroxide initiators such as benzoyl peroxide (BPO) (linear, monofunctional), Luperox 256 (L256) (linear, bifunctional), pinacolone diperoxide (DPP) (cyclic, bifunctional) and diethyl ketone triperoxide (TPDEC) (cyclic, trifunctional). The effect of the peroxide structures and their concentration by weight and active oxygen on the impact resistance properties of the HIPS were evaluated. The results revealed that under the same concentration by eight or active oxygen of the initiator, the DPP can give rise to materials highly reinforced with impact resistance values in the order of 147 J/m, in lower prepolymerization times.

Key words: radical initiators, high impact polystyrene, impact resistance

INTRODUCCIÓN

Antecedentes. En los últimos años el desarrollo a nivel industrial de materiales estirénicos reforzados con hules tales como el HIPS ha demandado por un lado, materiales con propiedades mecánicas superiores a los ya existentes en el mercado y por otro, la optimización de los procesos y de las materias primas. Para ello se han planteado distintas estrategias, tales como modificar el tipo de estructura del PB y la configuración del sistema de agitación, entre otros. En lo que concierne a la optimización del sistema de iniciación, se han empleado en la síntesis de HIPS, iniciadores radicálicos del tipo peróxido de diacilo, peroxidicarbonatos, dialquilperóxidos, peroxyésteres, peróxidos cíclicos e hidroperóxidos, entre otros [1]. A su vez, se ha incursionado en el empleo de iniciadores mono y multifuncionales, es decir; con uno o más sitios activos (O-O), respectivamente [2-6]. Para el caso de HIPS sintetizados con iniciadores monofuncionales clásicos como el BPO, se reporta la obtención de materiales con buenas propiedades mecánicas empleando largos tiempos de

prepolimerización [7]. A fin de disminuir los tiempos de prepolimerización manteniendo las propiedades mecánicas del producto final, se han empleado, en la síntesis de HIPS, iniciadores multifuncionales, cuya cinética de polimerización es mucho más compleja que la de un iniciador monofuncional clásico. En este sentido, varios son los trabajos que reportan la síntesis de HIPS con propiedades mecánicas comparables y/o superiores a los obtenidos con iniciadores monofuncionales, pesos moleculares mayores, aumentos considerables en la conversión de poliestireno (PS) y reducciones en el tiempo de inversión de fases lo que se traduce en menores tiempos de pre-polimerización [2-6].

En este trabajo se evaluaron y compararon diferentes sistemas de iniciación entre los que se incluyen iniciadores peroxídicos cíclicos multifuncionales. Entre los iniciadores evaluados en la síntesis de HIPS se encuentran el peróxido de benzoilo (BPO) (peróxido monofuncional), Luperox 256 (L256) (peróxido bifuncional lineal), diperóxido de pinacolona (DPP) (peróxido cíclico bifuncional) y el triperóxido de dietil cetona (TPDEC) (triperoxido cíclico) y se evaluó el efecto de dichos iniciadores sobre las propiedades de impacto de los productos finales obtenidos; bajo una misma concentración en peso de iniciador (0.05% Peso) y/o bajo una misma concentración de oxígeno activo (Oact (%)), calculado a partir de la ecuación:

$$Oact(\%) = \frac{n(O-O).PM\ Oxígeno}{PM\ iniciador} 100 \quad (1)$$

Objetivos. Evaluar el desempeño de diferentes iniciadores monofuncional, difuncional lineal y multifuncionales cíclicos, como sistemas de iniciación en la síntesis de HIPS; bajo una misma concentración y/o bajo igual contenido de oxígeno activo y su efecto sobre las propiedades de impacto.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de los HIPS. La síntesis de los HIPS se llevó a cabo utilizando la técnica de polimerización masa-suspensión, empleando un reactor de alta presión *Parr* modelo 4551 con capacidad de 1 galón, manteniendo la concentración de hule PB en 8% en peso. La etapa de prepolimerización (Pp) o etapa de masa se llevó a cabo bajo las condiciones de síntesis presentadas en la tabla 1 hasta que tuvo lugar la inversión de fases (aproximadamente 20-25% de conversión), con una velocidad de agitación constante de 70 rpm y una presión de 80 PSI. Posterior a la inversión de fases, se adicionó el medio de suspensión y se utilizó en todos los casos 0,1 % en peso de un iniciador radical de alta temperatura, perbenzoato de terbutilo (PBTB), continuando la polimerización a 750 rpm empleando dos perfiles de temperatura: 2 horas a 125°C y 2 horas a 150°C hasta llegar a conversión total. El material obtenido al final de la polimerización, en forma

de perlas, se lavó y secó bajo vacío hasta peso constante.

Materiales empleados. Los iniciadores cíclicos DPP y TPDEC fueron sintetizados en nuestro laboratorio de acuerdo a lo reportado por *Eyler et al.* [8], el BPO fue adquirido en *Promotores y Catalizadores Orgánicos de México S.A. de C.V.*, el L256 fue donado por *Atofina Peróxidos de México S.A. de C. V.* En todos los casos, los iniciadores se utilizaron tal cual se recibieron. El monómero de estireno, grado industrial, fue adquirido en *Plastiformas de México S.A. de C.V.* y el polibutadieno ($M_n = 194.000$ g/mol) fue adquirido en *Dynasol Elastómeros S.A. de C.V.*

Tabla 1. Condiciones Experimentales empleadas en la síntesis de HIPS.

Síntesis	Iniciador	[Iniciador] (% en Peso)	Oact (%)	TPp (°C)
1	DPP	0,05	13,79	120
2	L256	0,05	7,44	91
3	BPO	0,05	6,61	90
4	TPDEC	0,05	15,68	130
1	DPP	0,05	13,79	120
5	L256	0,0926	13,79	91
6	BPO	0,104	13,79	90
7	TPDEC	0,0439	13,79	130

Caracterización de los HIPS empleados. El grado de injerto (GI), definido como la cantidad de poliestireno unido química y físicamente al PB, se calculó separando la fase elastomérica (insoluble) de la fase poliestirénica mediante centrifugación. La conversión de PS se determinó gravimétricamente y el peso molecular promedio en número (M_n) se determinó mediante cromatografía de exclusión molecular (SEC/GPC). La resistencia al impacto *Izod* (RI) se determinó de acuerdo a la norma ASTM D-256.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la evolución de la conversión (X) en función del tiempo de prepolimerización entendiéndose por prepolimerización al tiempo necesario para que ocurra la inversión de fases durante la etapa de polimerización en masa agitada, antes de pasar a la etapa de suspensión (20-25% de conversión de PS [4, 9]). Se observa en la Figura 1, bajo una misma concentración de iniciador, un incremento del 50% en los valores de conversión al emplear los

iniciadores cíclicos DPP y TPDEC, lo que se traduce en una disminución en el tiempo de inversión de fases del 50% respecto por ejemplo, al BPO, iniciador monofuncional ampliamente empleado en la síntesis de HIPS. Este comportamiento se relaciona con la cantidad de sitios activos presentes en el iniciador (DPP: 2 sitios activos, TPDEC: 3 sitios, mayor concentración de radicales por descomposición, mayor conversión) y/o a la posible existencia de diferentes mecanismos de descomposición de los iniciadores (posible descomposición secuencial y/o total). El mismo comportamiento se presenta cuando se utiliza una misma concentración de oxígeno activo, si bien los valores de X son menores al caso anterior como consecuencia de una menor concentración de iniciador y por ende, de radicales en el medio de reacción.

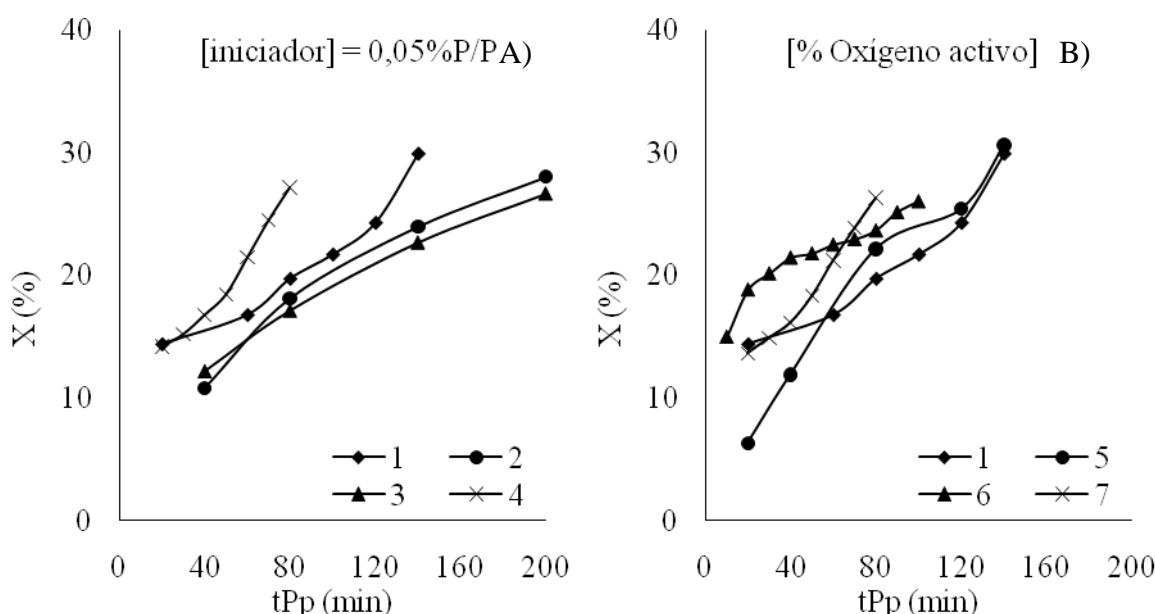


Figura 1. Evolución de la conversión de PS en función del tiempo de pre-polimerización bajo A) la misma concentración de iniciador y B) misma concentración de oxígeno activo.

En lo que se refiere a los pesos moleculares, para una misma concentración de iniciador, estos debieran presentar el siguiente orden (de acuerdo a los valores de conversión): L256, BPO > DPP > TPDEC sin embargo, este comportamiento, típico para iniciadores monofuncionales, no se presenta en este caso como consecuencia del carácter multifuncional de los iniciadores L256, DPP y TPDEC los cuales presentan una cinética más compleja de descomposición y polimerización.

Así, en el caso del DPP (al igual que para el TPDEC), éste puede descomponerse mediante dos posibles rutas, descomposición secuencial o total del iniciador, dependiendo de la temperatura de polimerización o bajo determinadas condiciones experimentales pudiera presentar una mezcla de mecanismos lo que conduce, en este caso en particular, a la obtención de materiales con mayores pesos moleculares (Figura 2).

Este comportamiento se hace más evidente cuando se utiliza la misma concentración de oxígeno activo, donde de nueva cuenta, el iniciador DPP conduce a mayor M_n como consecuencia de mecanismo mostrado en la Figura 3.

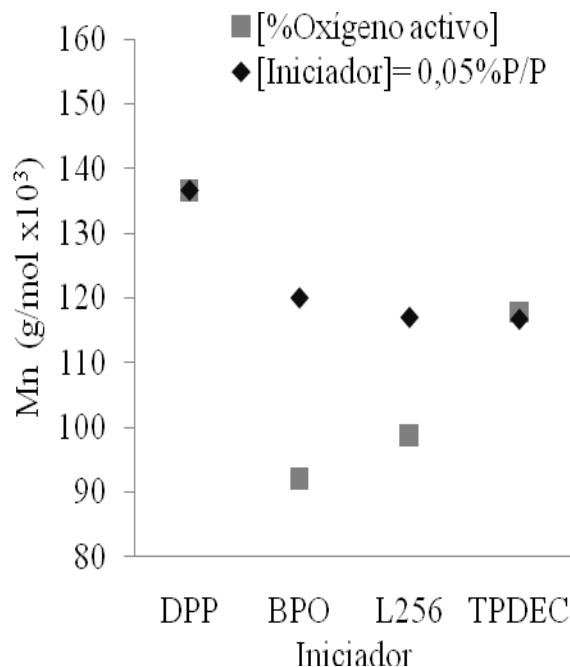


Figura 2. Evolución del peso molecular promedio en número (M_n) de la matriz de poliestireno de los HIPS, obtenidos bajo la misma concentración de iniciador y misma concentración de oxígeno activo.

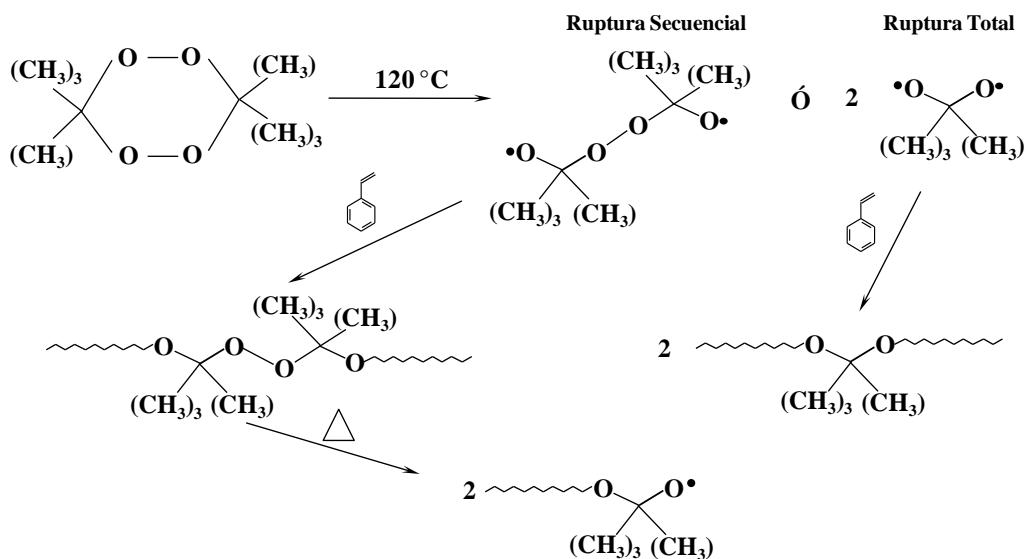


Figura 3. Mecanismos propuestos para la descomposición del DPP en la polymerización de estireno.

Por otro lado, no puede descartarse, en el caso del DPP y/o TPDEC, la contribución de la

polimerización térmica ya que la temperatura de polimerización es del orden de 120-130°C, donde la polimerización autoiniciada es relevante.

En lo que respecta a los parámetros fisicoquímicos de la estructura morfológica de la fase dispersa, la Figura 4 muestra los valores de grado de injerto (GI) de los diferentes HIPS obtenidos con los iniciadores peroxídicos evaluados.

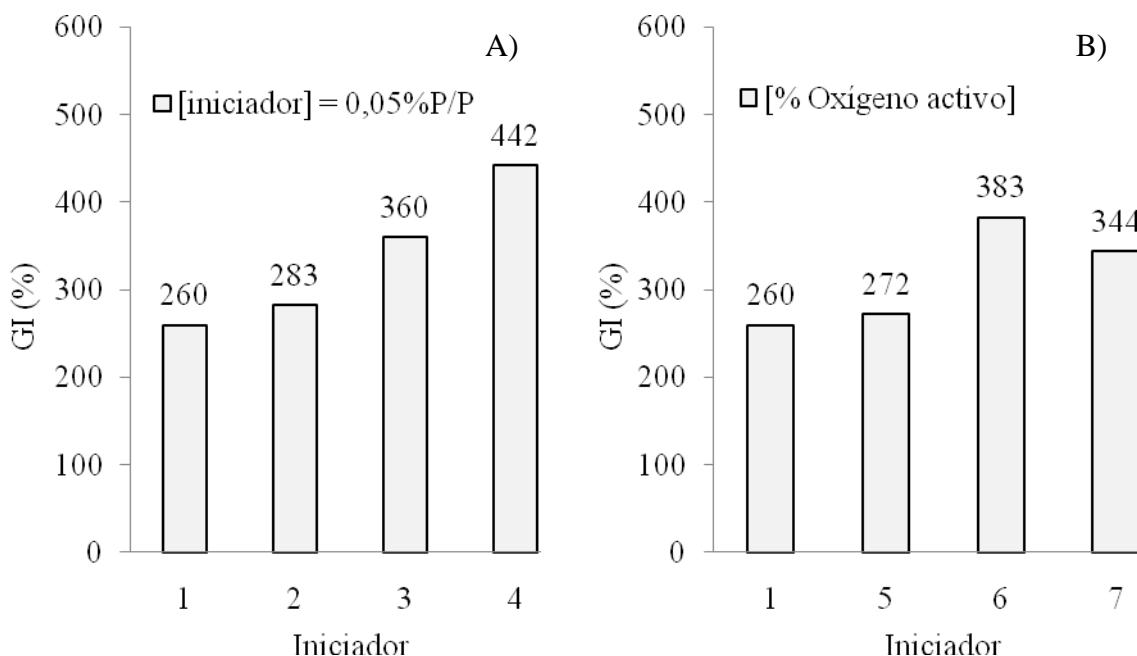


Figura 4. Grado de injerto de los HIPS obtenidos con diferentes iniciadores A) bajo la misma concentración de iniciador y B) para una misma concentración de oxígeno activo.

En la Figura 4 se observa que para el caso del empleo de los iniciadores L256 y TPDEC, se genera una alta cantidad de PS unido químicamente y físicamente al polibutadieno (GI) en los HIPS obtenidos. Este aumento es atribuido a la mayor concentración de iniciador (véase la Tabla 1) y por ende, a una mayor concentración de radicales libres presentes en el medio de reacción, pudiendo promover por un lado, un mayor número de injertos por cadena de hule y por otro, un mayor contenido de PS en las oclusiones al interior de la partícula. El incremento en el GI afecta de manera directa al tamaño de la partícula elastomérica, generando en ambos casos analizados, mayor tamaño de partícula (tPP) y aumentos significativos en la fracción volumen de la fase elastomérica (Φ) (véase la Figura 5) lo que permite afirmar, en el caso en particular analizado, que el incremento en GI se debe mayoritariamente al incremento en el número de oclusiones y/o en su tamaño.

Contrariamente, un menor GI para el caso del DPP y la presencia de oclusiones grandes, permiten inferir que este iniciador presenta una baja selectividad hacia las reacciones de injerto.

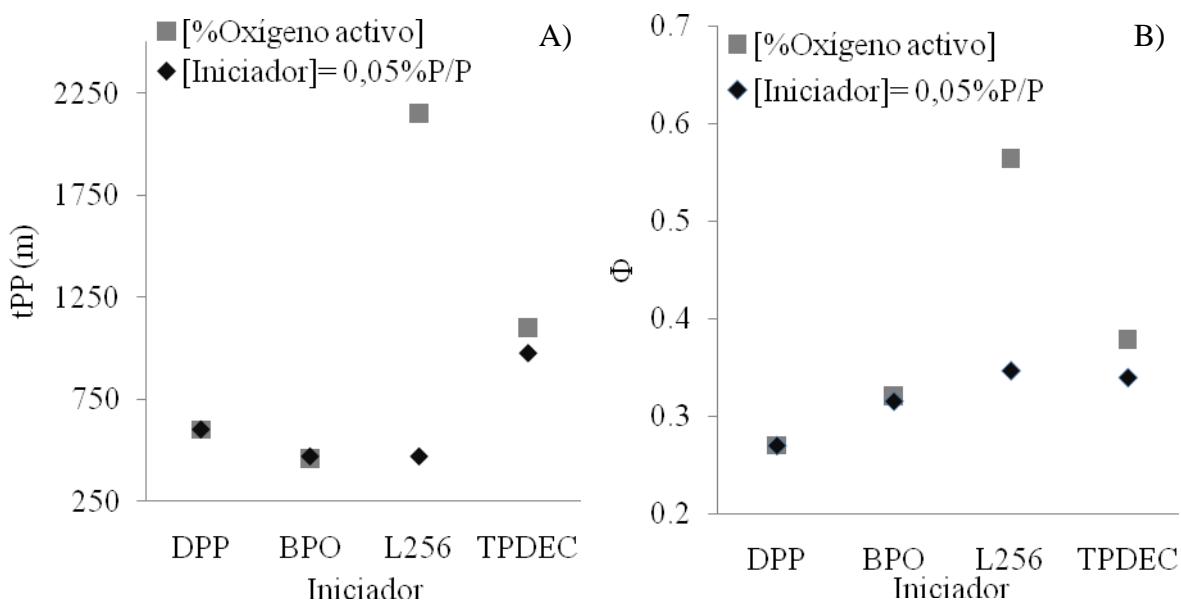


Figura 5. Tamaño de partícula y Fracción volumen de la fase elastomérica de los HIPS obtenidos con diferentes iniciadores.

En la Figura 6 se presenta el efecto que tienen los distintos iniciadores, bajo una misma concentración en peso y una misma concentración de oxígeno activo, sobre la estructura morfológica de la partícula elastomérica.

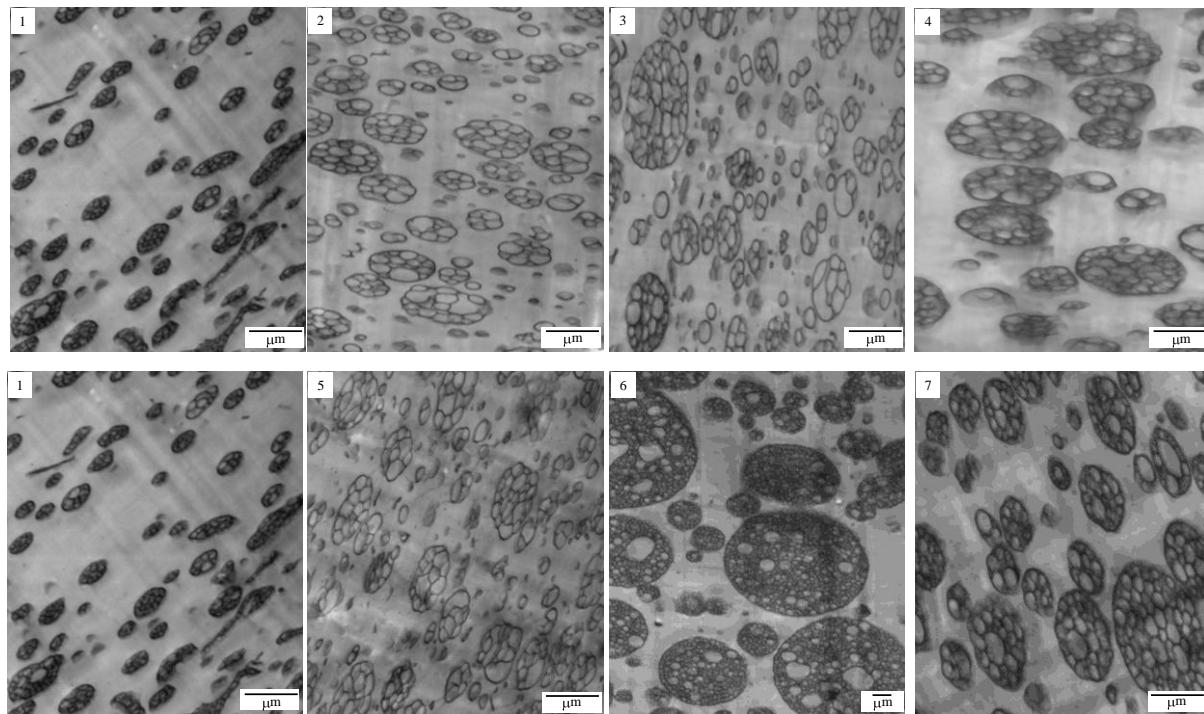


Figura 6. Morfologías de los HIPS obtenidos con diferentes iniciadores, fila superior: [iniciador] = 0,05% en peso, fila inferior [Oxígeno activo] = 13,79%

Se aprecia de la Figura 6 que, independientemente del iniciador peroxídico utilizado, es

posible la obtención de HIPS con morfología tipo salame; donde para el caso del iniciador L256, un aumento en la concentración de iniciador (material 6 respecto al 3), conduce a un material con un incremento en el tamaño promedio de partícula elastomérica ($t_{PP} = 2 \mu\text{m}$), caso similar a lo reportado por *Ivanchev et al.* [3], donde incrementos en la concentración de iniciador promueve partículas de gran tamaño.

En lo que respecta al reforzamiento de los HIPS obtenidos, si bien en todos los casos, ya sea bajo una misma concentración en peso de iniciador, así como de concentración de oxígeno activo, los HIPS sintetizados presentan alta resistencia al impacto, el material sintetizado a partir de DPP, presenta el mejor reforzamiento mecánico; como se observa en la Figura 7, como consecuencia de un mejor balance entre tamaño de partícula y fracción volumen.

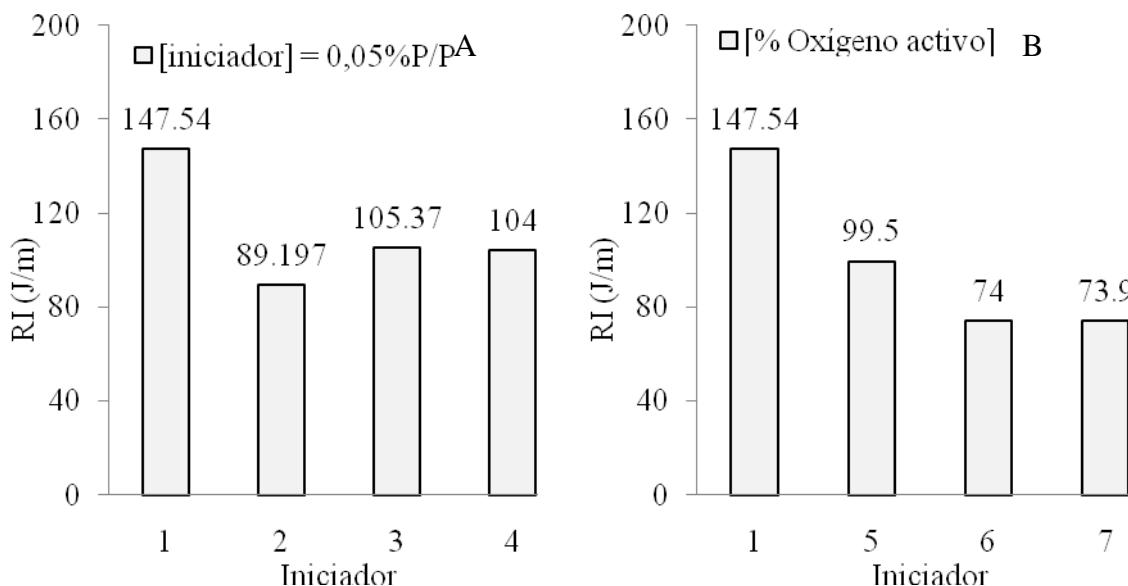


Figura 7. Resistencia al impacto de los HIPS obtenidos con diferentes iniciadores: A) bajo la misma concentración de iniciador, B) para una misma concentración de oxígeno activo.

CONCLUSIONES

Con el empleo fundamentalmente de iniciadores peroxídicos cílicos multifuncionales como sistema de iniciación en la síntesis de HIPS, puede obtenerse materiales de alto impacto siendo el iniciador cíclico DPP el que permite la síntesis de materiales con resistencia al impacto del orden de 147 J/m, 60% superior a lo obtenido con el iniciador monofuncional BPO. Operando bajo una misma concentración de iniciador se logra disminuir hasta 60 minutos el tiempo de prepolimerización en el caso de los iniciadores DPP y TPDEC. En lo que respecta a la fase elastomérica, el menor grado de injerto que se obtiene en presencia de DPP, iniciador poco selectivo hacia las reacciones de injerto, conduce a una disminución del tamaño de partícula, con

partículas conteniendo oclusiones de mayor tamaño, bien definidas en su contorno.

Agradecimientos. Los autores agradecen a *Atofina Peróxidos de México S.A. de C. V.* y a *G. Nora Eyler* de la Facultad de Ingeniería Química de la U.N.C.P.B.A. (Argentina). Así mismo, se agradece a los técnicos *Francisco Zendejo, Jorge Espinoza y Mario Palacios* por su apoyo técnico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Sosa JM, Blackmon KP, U.S. Patente N° 0,113,525 A1 (2005)
- [2] Estenoz DA, Leal G, Lopez YR, Oliva HM, Meira GR, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 917 (1996)
- [3] Ivanchev S, Ballova G, Egorova E, Maladzyanova L, Vyleghanina K, Gol'dsthein I, Potiforova M, *International Polymer Science and Technology*, **1**, (4) (1974)
- [4] Acuña P, Morales G, Díaz de León R, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, (5), 3198 (2009)
- [5] Kamath Vasanth R, U.S. Patent N° 4,125,695, (1978)
- [6] Blackmon KP, Kelly Lu Ann, U.S. Patent N° 6,703,460 B1 (2004)
- [7] Haaf F, Breuer H, Achte A, Schmitt BJ, Stabenow J, *J. Scientific & Industrial Research*, **40**, 659 (1981)
- [8] Eyler N, Cañizo AI, Alvarez EE, Cafferata L F R, *Tetrahedr. Letts.* **34**, 1745 (1993)
- [9] Epsilon Mejía "Síntesis de materiales estirénicos empleando diperóxido de pinacolona como sistema de iniciación". Tesis de Licenciatura. Saltillo Coahuila, México. Instituto Tecnológico de Saltillo, 2006