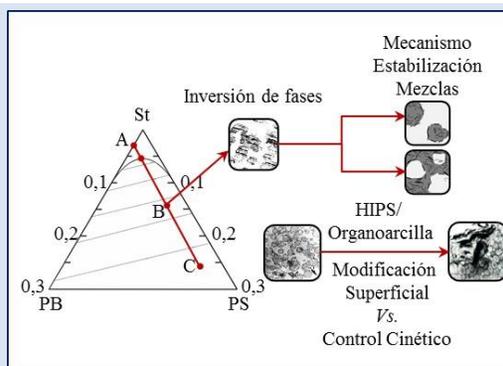


FACTORES QUE CONTROLAN LA DISTRIBUCION DE ORGANOARCILLAS ENTRE LAS FASES RICAS EN POLIBUTADIENO Y EN POLIESTIRENO EN LA SINTESIS DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO

Ivonne Gando, José Royet, Miriam Yañez, Ida González, Helen Inciarte, Haydée Oliva*

Laboratorio de Polímeros y Reacciones. Escuela de Ingeniería Química. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

*e-mail: holiva@fing.luz.edu.ve



RESUMEN

En este trabajo se investigó la influencia que ejercen algunos factores cinéticos y la química superficial de las partículas sobre la distribución y el grado de dispersión de arcillas en sistemas heterogéneos compuestos por poliestireno (PS) y polibutadieno (PB). El estudio se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa, se estudió un sistema isotérmico simplificado, en ausencia de copolímero e involucró la preparación de mezclas de estos homopolímeros con arcillas modificadas comercialmente, empleando estireno (St) como solvente. En este caso, no se observó separación espontánea en macrofases. Por esta razón, se indujo el desmezclado por centrifugación y la composición de las fases separadas se determinó por calcinación y espectroscopia infrarroja (FTIR). La dispersión de la arcilla en algunas fases fue analizada por difracción de rayos X (XRD). La segunda etapa, contempló la incorporación de organoarcillas al poliestireno de alto impacto (HIPS), mediante la polimerización *in situ* mediada por nitróxidos. La morfología de las partículas de caucho y la dispersión de la arcilla fueron observadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Tanto en las mezclas, como en la síntesis, la arcilla se concentró principalmente en la fase rica en PB, debido a la afinidad entre este homopolímero y los modificadores de la arcilla. En el caso de las mezclas, la presencia de arcilla previno el desmezclado aumentando su estabilidad. Se propusieron diferentes mecanismos para explicar este comportamiento. La estabilidad térmica de los HIPS sintetizados, aumentó con la presencia de la organoarcilla y con el incremento en el grado de dispersión de la arcilla en el polímero.

Palabras Claves: nanocompuestos, HIPS, reparto de arcilla.

FACTORS CONTROLLING THE DISTRIBUTION OF ORGANICALLY MODIFIED CLAYS BETWEEN POLYBUTADIENE-RICH AND POLYSTYRENE-RICH PHASES IN THE SYNTHESIS OF HIGH IMPACT POLYSTYRENE

ABSTRACT

This work investigates the effect of kinetic factors and the surface chemistry of the particles on the dispersion and distribution of clays in heterogeneous system containing polystyrene (PS) and polybutadiene (PB). It was carried out in 2 stages. In the first stage, an isothermal system without copolymer was investigated; that involved simple blends of the mentioned homopolymers, of commercially-modified clays, and of styrene (St) as solvent. In these soft blends, phase demixing was not spontaneously observed, but was induced by centrifugation. After demixing, the composition of the isolated phases was determined by calcination/infrared spectroscopy (FTIR); and in some phases, the clay dispersion was analyzed by X-ray diffraction (XRD). In the second stage, *in situ* and nitroxide-mediated polymerizations of the St-containing blends were carried out. The incorporation of the organo-clay particles into the different phases and morphology of the resulting high-impact polystyrenes (HIPS's), were observed by transmission electronic microscopy, TEM. The distribution of silicates between the phases was analyzed by calcination/FTIR. In all the samples (i.e., in those of simple blends and in those with polymerization), the clay was mainly incorporated into the PB-rich phase, due to the high affinity between PB and the clay modifiers. In the case of the soft blends, demixing was prevented by the increased stability introduced by the clay; and several mechanisms were proposed to explain such behavior. In the case of the synthesized HIPS's, their thermal resistances were increased by the presence of the modified clays and by increasing the degree of dispersion of the clay in the polymer.

Keywords: nanocomposites, HIPS, clay partition.

1. INTRODUCCIÓN

Las mezclas ternarias híbridas que involucran dos polímeros y nanopartículas son cada vez más estudiadas, ya que están empezando a ser ampliamente utilizadas como respuesta a los problemas industriales. Cuando las partículas se ubican en la interfase entre dos polímeros, puede suprimirse la coalescencia y/o puede reducirse la tensión interfacial, actuando en algunos casos las nanopartículas como compatibilizantes.

La distribución de la arcilla entre las fases en mezclas de polímeros incompatibles, depende de factores cinéticos y termodinámicos. Dentro de los factores cinéticos, Fenouillot *et al.* [1] mencionan al procedimiento de mezclado y a la relación de viscosidades de los polímeros presentes en la mezcla como determinantes en el mecanismo de migración de las nanopartículas entre las fases. Más recientemente, Taguet *et al.* [2] además de los factores mencionados, consideran importantes la composición de la mezcla, la temperatura, la velocidad de deformación y el tiempo durante el mezclado. Otros autores [3-5], han investigado el rol de los sustituyentes presentes en las organoarcillas sobre su grado de dispersión y ubicación en las fases en distintas polimezclas.

Dentro de los sistemas heterofásicos compuestos por polímeros incompatibles, se destaca el poliestireno de alto impacto (HIPS, por sus siglas en inglés) porque es un material de consumo masivo y por los complejos fenómenos que tienen lugar durante su producción. Este material está constituido por una matriz vítrea de poliestireno (PS) y microgeles de caucho (PB) en forma de partículas dispersas, estabilizadas por la generación *in situ* de un copolímero de injerto PB-g-PS [6,7]. El proceso es altamente variable debido a la cinética de las reacciones de homo- y copolimerización, la partición entre las fases de los reactivos y productos, los cambios que experimenta la viscosidad del sistema, y la morfología de las partículas. Todos estos factores son muy dependientes de la temperatura de reacción, de las condiciones de agitación, de los pesos moleculares y de la composición, que va cambiando con la generación de los polímeros [8].

Se ha reportado que el HIPS es altamente inflamable [9], lo cual ha justificado la incorporación de nanopartículas de arcilla y de otros minerales como

el TiO_2 [10] a este material. La arcilla dispersa en una matriz polimérica es capaz de reducir la velocidad de liberación de calor debido a la combustión, inhibiendo la ignición rápida y la propagación de la flama debido a la formación de un material carbonoso rico en silicato, que actúa como una barrera aislante, dificulta la difusión del oxígeno y de los productos volátiles resultantes de la descomposición [11,12]. Varios autores [9,12] coinciden en que la preparación de nanocompuestos basados en arcillas, resulta mucho más ecológico que la incorporación de componentes halogenados convencionales (retardadores de flama). Sin embargo, el mejoramiento de las propiedades de barrera, depende de la concentración, distribución y grado de dispersión de las láminas de arcilla en el polímero.

En tal sentido, se han planteado diferentes metodologías para la preparación de nanocompuestos HIPS/arcilla que implican el mezclado de los componentes en solución [13], en fundido [12] y mediante la polimerización *in situ* [14-16].

La ubicación de la arcilla en el HIPS puede tener efecto sobre sus propiedades finales, tal como lo reportan Kim *et al.* [14] quienes prepararon *compositos* basados en HIPS y organoarcillas modificadas con distintos sustituyentes, por polimerización *in situ*. Estos autores encontraron que las organoarcillas se ubicaron preferencialmente en la fase cauchosa, independientemente de la naturaleza del sustituyente, si bien aquella con grupos bencilo en el modificador mostró una mejor dispersión en la fase PS, respecto a sus pares con sustituyentes parafínicos. Uthirakumar *et al.* [15] prepararon vía polimerización *in situ* nanocompuestos de HIPS con diferentes concentraciones de MMT. Inicialmente modificaron la MMT-Na^+ con 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxiethyl)propionamida], actuando como iniciadores azo injertados sobre la superficie del mineral. La polimerización del St se llevó a cabo en masa y en solución. En el primer caso, se obtuvieron *compositos* con estructuras tipo tactoide, lo cual atribuyeron a que la elevada viscosidad del medio de reacción impidió la exfoliación de las láminas de arcilla. Por el contrario, mediante la polimerización en solución del St se alcanzó una buena dispersión y exfoliación de la carga, ya que el monómero logró difundir entre las capas del silicato y fue capaz de

polimerizar entre las galerías de la arcilla. Hwang *et al.* [16] sintetizaron HIPS en presencia de las organoarcillas comerciales Cloisite 10A (C10A), Cloisite 20A (C20A) y Cloisite 30B (C30B), encontrando mejoras en la estabilidad térmica, la viscosidad compleja, el módulo de almacenamiento, el módulo tensil y las propiedades de barrera con la C10A. No obstante, la resistencia al impacto decayó y este efecto fue atribuido a una reducción en las masas molares en presencia de las organoarcillas y a la presencia del silicato en mayor proporción en la fase dispersa cauchosa. Estos nanocompuestos mostraron estructuras intercaladas en un sentido global, pero las dispersiones del silicato fueron diferentes en la fase matriz de PS y en la fase de caucho PB, debido a las diferentes afinidades entre cada polímero y la arcilla. El tamaño promedio de las partículas de caucho aumentó y su distribución de tamaño se ensanchó con el contenido de arcilla. Los autores atribuyeron este efecto a una inversión de fases inestable propiciada por la presencia del silicato.

Como se mencionó antes [15] la elevada viscosidad del medio de reacción puede inhibir la exfoliación de las láminas de arcilla. Una alternativa para superar este inconveniente es la incorporación de la carga mediante la polimerización controlada por nitróxidos y en masa del St. A través de la polimerización controlada del monómero es posible obtener a bajas conversiones de St, viscosidades mucho menores respecto a las que involucra un sistema de polimerización en masa convencional, con lo cual se favorece la intercalación de las cadenas poliméricas entre las intercapas del filosilicato laminar. Las ventajas que tiene este sistema respecto a otras alternativas es que: i) la masa molar del PS terminado en nitróxido aumenta con el tiempo, a diferencia de cuando se usa un agente de transferencia de cadena tradicional para el control de la masa molar y ii) la eficiencia volumétrica del reactor es mayor respecto a cuándo se emplea una concentración relativamente alta de solvente. Ambos factores se traducen en mejoras en las propiedades mecánicas de la matriz (y del material final) y en la productividad del proceso. Hasta donde conocen los autores, las publicaciones acerca de la síntesis de HIPS en presencia de nitróxidos son escasas. Yu *et al.* [17] emplearon el nitróxido 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (4OH-TEMPO) en la polimerización por injerto de estireno sobre un 1, 4 PB con alto

contenido de isómero *cis*, iniciada por 1,1-bis (ter-butilperoxi) ciclohexano (DP275B). Estos autores investigaron sistemáticamente la influencia de la relación 4OH-TEMPO/DP275B sobre el progreso de la reacción, la estructura molecular, el desempeño mecánico y el comportamiento de fractura de los poliestirenos reforzados. Sus resultados mostraron que una cantidad moderada del nitróxido mejora las propiedades mecánicas y la fractura semi-dúctil de los productos. Por el contrario, el aumento de la dosis dio lugar a un material muy frágil e inestable bajo impacto, debido al efecto ejercido sobre el copolímero de injerto y la morfología de las partículas de caucho.

Como se mencionó antes, la síntesis del HIPS es un proceso complejo debido a los cambios generados por las reacciones de polimerización y por los fenómenos fisicoquímicos involucrados. Por esta razón, este trabajo se llevó a cabo en dos etapas. En la primera, se investigó la distribución de la arcilla entre las fases ricas en PS y en PB, en un sistema simplificado que contempló la preparación de mezclas de PS/PB/St/organoarcillas con diferentes composiciones que simulan la producción de HIPS en la región en la que se espera ocurra la inversión de fases, en ausencia del copolímero de injerto como compatibilizante y a temperatura constante. Específicamente, en este caso se investigaron los efectos que ejercen la naturaleza del modificador orgánico de la arcilla, el orden de adición de los componentes y la composición de la mezcla, sobre la distribución de la nanocarga entre las fases separadas en este sistema multifásico. La segunda etapa del trabajo implicó la síntesis de HIPS en presencia de 4OH-TEMPO y de montmorillonitas modificadas comercialmente con grupos alifáticos. La ubicación que adoptan las partículas entre las fases, es determinante en la estabilización de mezclas poliméricas con arcilla y en el desempeño del material, por estas razones es importante investigar los factores que gobiernan el reparto de las nanopartículas entre las fases.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

2.1.1 Preparación de las mezclas

Para la preparación de mezclas PS/PB/St/organoarcilla emulando conversiones cercanas a la inversión de fases, se utilizó un PS homopolímero producido por Estirenos del Zulia,

Venezuela (ESTIZULIA). En las mezclas se usaron las arcillas comerciales C10A y Cloisite 15A

(C15A), distribuidas por Southern Clay Products, Inc., cuyas características se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Características generales de las montmorillonitas modificadas comercialmente.

Organoarcilla	Modificador (MO)	CIC (meq/100 g)	d_{001} (nm)	x_{MO}
Cloisite® 10A		125	1,92	39
Cloisite® 15A		125	3,15	43
Cloisite® 20A		95	2,42	38

HT: colas de hidrocarburos alifáticos en la siguiente proporción: ~65 % C18, ~30 % C16, ~5 % C14.

CIC: Capacidad de intercambio catiónico.

d_{001} : Espaciamiento basal de la arcilla (plano 001).

x_{MO} : Porcentaje en masa de modificador orgánico (MO) en la arcilla, determinada experimentalmente luego de la calcinación de la muestra a 700 °C por 24 h.

Tanto en la síntesis del HIPS como en la preparación de polimezclas se usó un PB Bayer Taktene 550 *medium cis* con una composición de isómeros del 40 % *cis*, 50 % *trans* y 10 % de grupos vinilo. Las masas molares medias del PS y del PB empleados en las mezclas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Masas molares promedio del PS y del PB empleados en las mezclas.

	PB	PS
\overline{Mn} (g/mol)	81600	92700
\overline{Mw} (g/mol)	136700	213200
$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	1,7	2,3

2.1.2 Síntesis de HIPS

Para la síntesis del HIPS se utilizaron St y etilbenceno (EB) grado comercial, suministrados por ESTIZULIA, sin purificación previa. Se usó peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador (75,5 % de pureza) provisto por ELF-ATO Chem y el nitróxido 4OH-TEMPO (97 % de pureza) de Sigma Aldrich.

Como carga se usaron las arcillas comerciales: C15A y C20A. Sus características aparecen en la Tabla 1.

2.2 Procedimiento Experimental

2.2.1 Preparación de mezclas PS/PB/St/Organoarcillas

Se mezclaron PS, PB y arcilla en presencia de St, a temperatura constante de 25 °C. Se usaron las arcillas comerciales C10A y C15A, la primera con un grupo bencilo como sustituyente y la segunda, con grupos alifáticos (ver Tabla 1).

Las polimezclas PS/PB/St/arcilla (M1-M13 en la Tabla 3) se obtuvieron simulando conversiones de St (X_{St}) de 10, 15 y 18 %, cercanas a la región donde se ha reportado que ocurre la inversión de fases durante el proceso de producción del HIPS. La concentración de PB permaneció constante en 6 %. Se incorporó a las mezclas un 2 % de arcilla pura respecto a la sumatoria de las masas de los homopolímeros y St (100 g).

La arcilla se predispersó en St por 0,5 h a 250 rpm. Seguidamente, se adicionaron los homopolímeros de manera secuencial o simultánea, dependiendo del experimento. En el primer caso, se agregó el PS y se agitó la mezcla por 24 h a 500 rpm. Luego se añadió el PB y se mantuvo la agitación por 24 h más. En la adición simultánea, se incorporaron los dos homopolímeros casi inmediatamente, agitando la dispersión a 500 rpm por 48 h. En todos los casos se

utilizó un agitador mecánico Heidolph RZ2020.

Una porción de la mezcla se utilizó en la medición de la viscosidad y el resto se reservó en tubos de centrifuga para su posterior separación en fases (espontánea e inducida por centrifugación).

2.2.1.1. Caracterización de las mezclas

Debido a que las mezclas con arcilla reservadas en tubos de centrifuga no se separaron

espontáneamente en macrofases, se indujo su desmezclado a través de la aplicación de varios ciclos de centrifugación de 1 h a 5500 rpm, con enfriamiento intermedio para prevenir el calentamiento de las mezclas, la evaporación y/o polimerización del St.

Tabla 3. Condiciones experimentales para la preparación de las mezclas PS/PB/St/Organoarcillas.

Exp	Ad	Organoarcilla	X_{St}	m_{PS} (g)	m_{St} (g)	m_P/m_{Arc}	x_{PB}	x_{PS}	x_{Arc}
M1	Sim	-	18	16,92	77,08	-	26	74	0
M2			10	9,40	84,60	7,70	34	54	11
M3		C10A	15	14,10	79,90	10,05	27	64	9
M4			18	16,92	77,08	11,46	24	68	8
M5	Sec		10	9,40	84,60	7,70	34	54	11
M6		C15A	15	14,10	79,90	10,05	27	64	9
M7			18	16,92	77,08	11,46	24	68	8
M8			10	9,40	84,60	7,70	34	54	11
M9		C10A	15	14,10	79,90	10,05	27	64	9
M10			18	16,92	77,08	11,46	24	68	8
M11	Sim		10	9,40	84,60	7,70	34	54	11
M12		C15A	15	14,10	79,90	10,05	27	64	9
M13			18	16,92	77,08	11,46	24	68	8

Arc: Arcilla pura (tomando en cuenta sólo la parte inorgánica de las organoarcillas)

Ad: Modo de adición: Simultánea (Sim) y Secuencial (Sec).

X_{St} : Conversión simulada de St (%).

m_P : masa total de polímero en la mezcla.

x_{PB} : % en masa de PB en la mezcla seca.

x_{PS} : % en masa de PS en la mezcla seca.

x_{Arc} : % en masa de arcilla en la mezcla seca.

Las fases separadas se analizaron mediante FTIR, para lo cual se prepararon películas de las muestras sobre ventanas de NaCl. Se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu IR Prestige de un solo haz, en el rango del espectro medio, de 400 a 4000 cm^{-1} . Para el manejo y procesamiento de los datos se empleó el software IR solution. Las composiciones se estimaron empleando curvas de calibración, construidas a partir del análisis de mezclas PS/PB y de cada homopolímero/arcilla de composición conocida. Se consideraron las señales características a: i) 966 cm^{-1} , correspondiente a la flexión *trans* fuera del plano de los enlaces C–H del PB, ii) 1041

cm^{-1} , asignable a las vibraciones en el plano de los enlaces Si–O de la arcilla y iii) 699 cm^{-1} , propia de la flexión del enlace C–H del grupo fenilo del PS.

El contenido de arcilla en cada fase se determinó gravimétricamente luego de calcar las muestras (previamente secas y pulverizadas) por 24 h a 700 °C. Se utilizó una mufla Thermolyne 1400 Furnaces Bron.

El grado de dispersión de los nanocompuestos se determinó por XRD. Para tal fin, las muestras fueron soportadas sobre una película delgada de parafina y montadas como agregado no orientado

sobre un portamuestra de fondo cero (*Zero Background*). Se usó un difractor de rayos X de muestras policristalinas modelo D8 Focus marca Bruker con una geometría Bragg-Brentano y una configuración vertical. Los patrones de difracción de las muestras se obtuvieron usando radiación de Cu, con una potencia de 40 kV y 40 mA en un rango 2θ de 1 a 15 °, un tamaño de paso de 0,2 s/paso y bajo rotación a 30 rpm. El espaciado basal de la arcilla contenida en la muestra se determinó usando

el software XPOWDER®.

2.2.2 Síntesis del HIPS en presencia de arcilla

La síntesis del HIPS se llevó a cabo mediante un proceso de polimerización en masa, por carga, bajo atmosfera inerte y en presencia de etilbenceno como solvente. Se empleó un reactor autoclave *Buchiglassüster*, con un agitador tipo turbina.

En la Tabla 4 se presentan las formulaciones respectivas para cada experimento.

Tabla 4. Condiciones experimentales para la síntesis de los HIPS.

Exp	Organoarcilla	$m_{Organoarcilla}$ (g)	m_{PB} (g)	m_{St} (g)	m_{EB} (g)	m_{BPO} (g)	$m_{4OH-TEMPO}$ (g)
S1	-	-	85,06	1332,57	164,46	0,4170	0,3563
S2	C15A	31,12	93,93	1518,61	192,15	0,4746 0,4747	0,4062
S3	C20A	39,75	112,91	1768,74	218,27	0,5532 0,5530	0,4734

El procedimiento para la síntesis involucró las siguientes etapas:

a) *Disolución del PB*: El PB previamente cortado se disolvió en una solución St/EB cuyo volumen dependió de la presencia o no de arcilla en la formulación. En el Exp S1 sin arcilla, el caucho se disolvió en 1497,00 g de St/EB y la disolución se introdujo al reactor. En los Exps S2 y S3, se tomaron 400 mL de St/EB para la predispersión de la arcilla. El resto de la solución St/EB se empleó en la disolución del PB. En todos los casos, la mezcla se agitó en ausencia de luz por 15 h, para asegurar la completa disolución del caucho.

b) *Prepolimerización del St*: Previa a la producción del HIPS, tuvo lugar la prepolimerización del estireno. Inicialmente se adicionaron el St, el BPO y el 4OH-TEMPO. En los Exps S2 y S3 la arcilla predispersada también se agregó al reactor desde el inicio, con el propósito de promover su exfoliación a bajas conversiones y viscosidades.

En todos los casos, se purgó inicialmente el reactor con nitrógeno, se ajustó la velocidad de agitación en 250 rpm, y se calentó la mezcla reaccionante hasta 90 °C por 1 h para propiciar la descomposición del iniciador y la formación del aducto con el 4OH-

TEMPO. Luego, se aumentó la temperatura a 125 °C por 2,5 h con el fin de activar la especie durmiente y por ende, la polimerización controlada del estireno. Finalmente, se redujo la temperatura hasta 70 °C.

c) *Síntesis del HIPS*: Una vez cumplido con el ciclo de prepolimerización del St, se adicionó el PB disuelto al reactor y se mantuvo a 70 °C por 1 h. En los Exps S2 y S3, se agregó una segunda dosis de BPO para fomentar la producción del copolímero de injerto PB-g-PS. Posteriormente, se disminuyó la velocidad de agitación a 125 rpm y se inició el calentamiento del sistema a 1 °C/min hasta alcanzar la temperatura de reacción (125 °C). El sistema se mantuvo a estas condiciones, tomándose muestras a intervalos regulares hasta alcanzar aproximadamente entre 30 y 35 % de sólidos (HIPS-prepolímero).

Finalmente, una porción de cada una de las muestras de HIPS-prepolímero se transfirió a viales de vidrio que se colocaron en un horno termostático a 125 °C durante 24 h, con el fin de alcanzar una conversión de St cercana al 100 %.

2.2.2.1. Caracterización de los productos sintetizados

Se determinó la evolución de la viscosidad durante

la síntesis del HIPS con el fin de detectar la inversión de fases. Para tal fin se utilizó un viscosímetro Brookfield Digital Modelo DV-I.

La conversión de St se determinó gravimétricamente, a partir del porcentaje de sólidos. Las muestras recolectadas durante la reacción, se calentaron con una lámpara de luz infrarroja en una balanza de sólidos OHAUS, obteniéndose un producto libre de monómero y solvente. El porcentaje de sólidos y la conversión de St se calcularon por diferencia con las masas iniciales y considerando o no el contenido de arcilla, según el caso.

La eficiencia de injerto de St sobre PB (EI_{St}) se define como el cociente entre la masa de monómero injertada sobre el PB y la masa total de monómero que reaccionó. Para estimar la cantidad de St injertada fue necesario separar el copolímero de injerto y el PB residual del PS libre mediante un proceso de extracción con una mezcla 50/50 v/v de metil etil cetona (MEK)/N,N-dimetil formamida (DMF). Las mediciones se llevaron a cabo por triplicado. El PS libre se disuelve en esta mezcla, mientras que el PB libre y el copolímero de injerto permanecen insolubles. El procedimiento involucró varios ciclos de agitación/centrifugación, tal como se ha reportado en la literatura [6,18]. La eficiencia de injerto se calculó a partir del % de insolubles. Cabe destacar que la masa de arcilla presente en las fracciones soluble e insoluble, fue tomada en cuenta y sustraída para el cálculo de la eficiencia de injerto.

La estabilidad térmica de los productos finales (a conversión próxima al 100 % de St) se evaluó por termogravimetría (TGA). Para tal fin, se utilizó una termobalanza Perkin-Elmer calibrada con indio. La muestra (5 mg aproximadamente) se calentó de 25 a 500 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno y se registró la pérdida de masa.

Para la observación de los nanocompuestos por TEM, se realizó la inclusión de las muestras en una resina poliéster Araldite®. Los bloques tallados se expusieron a vapores de OsO₄ durante 12 h. Los cortes ultrafinos (200 a 400 Å) se realizaron mediante un ultramicrotomo con cuchilla de diamante, los cuales se recolectaron sobre rejillas de cobre de 400 mesh. Se empleó un microscopio Modelo HITACHI H-7000 para la observación de las muestras.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Preparación de mezclas PS/PB/St/Organoarcillas

Las mezclas PS/PB/St/organoarcilla almacenadas en condiciones estáticas y a baja temperatura, permanecieron estables por más de 3 meses. Sin embargo, aplicando varias horas de centrifugación se detectó la separación en fases del sistema. Se observaron dos comportamientos típicos en el número de fases obtenidas, correlacionados con las conversiones simuladas de St. Las mezclas con conversión igual al 10 % se separaron en 4 fases, mientras que las mezclas que simulaban conversiones de 15 y 18 % se separaron en 3 fases. El número de fases aumentó con la reducción de la viscosidad, debido a que la mayor concentración de St como solvente, favoreció la difusión de los componentes de las mezclas.

La composición de cada fase se estimó mediante un balance de materiales considerando las masas de las fases, la relación másica PS/PB (determinada por FTIR) y la cantidad de arcilla (obtenida luego de la calcinación).

En la Tabla 5 se presentan las composiciones de las fases en base seca de las mezclas preparadas a partir de la adición secuencial de los componentes. Cabe destacar que la fracción de St en todas las fases estuvo entre 85 % y 70 %, para la menor y mayor X_{St} simuladas, respectivamente.

FS' la fase de menor densidad (presente solo a bajas X_{St}), mostró un alto contenido de PB y la ausencia de arcilla. Ambas condiciones, conjuntamente con el incremento en la movilidad de las especies propiciada por la mayor presencia de St, determinaron la separación de esta fase.

Las fases designadas como FS, están constituidas por PS, arcilla y mayoritariamente por PB. La presencia de ambos homopolímeros sugiere la compatibilización de estas especies debido a la localización del silicato en la interfase o la matriz [19], ejerciendo un efecto barrera que estabiliza la dispersión del PS dentro de la fase rica en caucho. Por su parte, las fases medias (FM) estuvieron constituidas exclusivamente por PS (ver Figura 1 a). La ausencia de la carga en estas fases se verificó por FTIR y a través del análisis por XRD de las muestras secas (ver Figura 1 b). Este resultado indica la menor interacción entre las arcillas y el PS, a pesar de la presencia de un sustituyente aromático

en la C10A, estructuralmente similar al PS. Las fases inferiores (FI) de todas las polimezclas presentaron las señales asignables al PS, PB y la arcilla. Sin embargo, la composición de esta fase varió dependiendo de la conversión de St. A 10 y 15

% de conversión, el PB estuvo en mayor proporción, mientras que a 18 %, la fracción de PS superó a la de PB.

Tabla 5. Composición en base seca de las fases separadas por centrifugación, a partir de las mezclas adicionando PS y PB secuencialmente.

Exp	Organoarcilla	X _{St}	FS'			FS			FM			FI		
			x _{PS}	x _{PB}	x _{Arc}	x _{PS}	x _{PB}	x _{Arc}	x _{PS}	x _{PB}	x _{Arc}	x _{PS}	x _{PB}	x _{Arc}
M2		10	7	93	0	25	56	19	99	0	1	27	41	33
M3	C10A	15	-	-	-	25	49	26	97	0	3	31	39	30
M4		18	-	-	-	25	55	20	99	0	1	56	26	18
M5		10	3	97	0	27	62	11	100	0	0	26	34	40
M6	C15A	15	-	-	-	23	53	24	100	0	0	22	43	36
M7		18	-	-	-	23	58	19	100	0	0	47	24	29

FS: Fase superior.

FM: Fase media.

FI: Fase inferior.

En el primer caso, se presume que la mayor afinidad de la arcilla por el caucho promovió la localización de la carga dentro de la fase PB, cambiando su densidad y favoreciendo su precipitación. Es posible que el PS se encuentre como partículas dispersas inmovilizadas por la alta viscosidad de la fase continua, promovida por el alto contenido de arcilla presente en la fase gomosa mayoritaria. Por el contrario, al aumentar la concentración de PS en la mezcla (18 % de conversión) incrementa la proporción de este polímero de mayor densidad que se transfiere hacia la fase inferior, convirtiéndose entonces en la fase continua dentro de FI. En este caso, el mecanismo de estabilización podría diferir, predominando el efecto barrera que ejerce la arcilla ubicada en la interface PB-St/PS-St, previniéndose de esta forma la coalescencia de las gotas de PB/St/Organoarcilla [19, 20].

A fin de corroborar si el orden de adición de los componentes durante la preparación de las mezclas afecta o no la distribución de la arcilla en este sistema heterogéneo, se analizó la composición de las fases de mezclas equivalentes obtenidas aplicando diferentes modos de incorporación de los polímeros (ver Tabla 6): secuencialmente, pero invirtiendo el orden de adición del PB y del PS, o de manera simultánea agregando ambos homopolímeros conjuntamente.

Tal como se muestra en la Tabla 6, las

composiciones de las fases aisladas a partir de las mezclas no varían con el modo y orden de adición de los componentes. Por lo tanto, se presume que la migración del sólido inorgánico de una fase a otra está influenciada más fuertemente por los factores termodinámicos que por los efectos viscosos involucrados, considerando que la viscosidad de la solución de PB tuvo una viscosidad mucho mayor que la del PS (por ej., 1685 cP para PB al 6 % m/v vs. 445 cP para PS al 14 % m/v, ambos medidos a 14,18 s⁻¹), a pesar de i) encontrarse el PB en menor concentración que el PS y ii) ser la masa molar del PS superior a la del PB, en todos los casos. Estas diferencias en comportamiento reológico pueden asignarse a las diferentes fuerzas intermoleculares polímero-polímero y polímero-solvente que operan para cada uno de los homopolímeros.

Las interacciones entre el caucho y la arcilla C15A con sustituyentes alifáticos, puede explicarse en función de las similitudes estructurales entre el modificador orgánico de la MMT y el PB. En el caso de la arcilla C10A con un sustituyente alifático y otro aromático, la presencia de esta arcilla en las fases que contienen PB, responde posiblemente a la combinación de dos efectos: i) la semejanza estructural entre el sustituyente alifático del modificador y el PB; y ii) la mayor afinidad del St, de naturaleza aromática, por el PB. En este trabajo se encontró que en la medida en que aumenta la

concentración del PB, incrementa la masa de monómero en la fase (ver Figura 2). Esta afinidad ha sido reportada por otros autores, quienes han

encontrado que el St tiende a concentrarse en la fase rica en caucho en mezclas PS/PB/St que simulan la síntesis del HIPS [22,23].

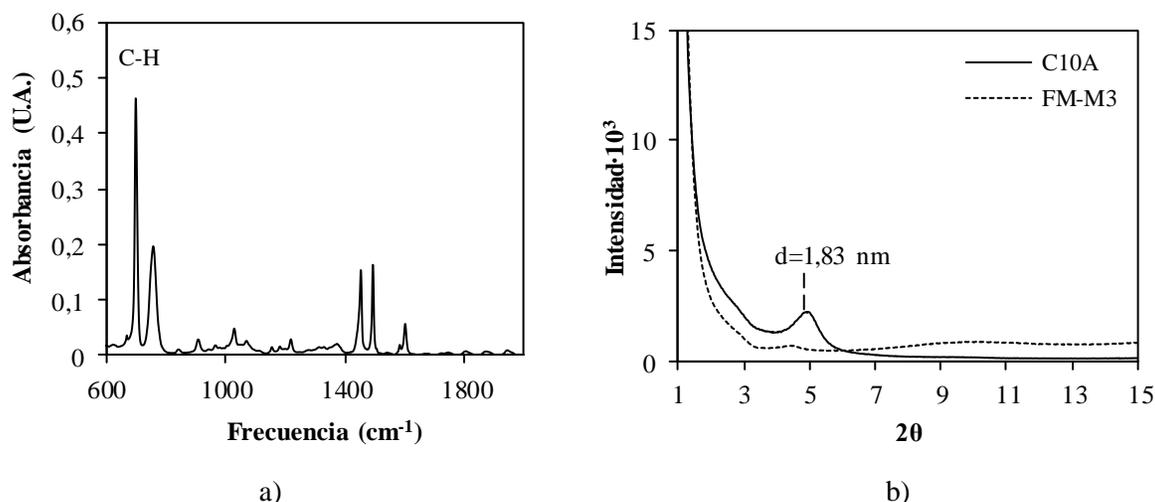


Figura 1. a) Espectro FTIR; b) Difractograma XRD típicos de las fases intermedias FM aisladas por centrifugación.

Tabla 6. Comparación entre las composiciones de las fases separadas por centrifugación, variando el orden y modo de adición de los componentes poliméricos a mezclas con C10A.

Exp	Ad	FS			FM			FI		
		x_{PS}	x_{PB}	x_{Arc}	x_{PS}	x_{PB}	x_{Arc}	x_{PS}	x_{PB}	x_{Arc}
	Sec									
M3	1° PS	25	49	26	97	0	3	31	39	30
	2° PB									
	Sim									
M9	PS+PB	26	50	24	100	0	0	22	48	31
	Sec									
[21]	1° PB;	23	51	26	99	0	1	40	39	21
	2° PS									

En la Tabla 7, se presentan las fracciones másicas de cada fase conjuntamente con el porcentaje de arcilla ($R_{Arcilla}$) en cada fase. En el último caso, el $R_{Arcilla}$ (%) se calculó directamente con los datos provenientes de la calcinación de las muestras, a partir del cociente entre la masa de arcilla pura presente en cada fase y la masa total de arcilla pura adicionada.

Los resultados de la Tabla 7, refuerzan la discusión anterior. La fracción másica de las fases, dependió

de la composición de la mezcla. Como se mencionó antes, a $X_{St}=10\%$, aparece la fase FS' con un bajo contenido de arcilla y rica en PB. A esta conversión también se tiene una alta fracción de FI formada principalmente por arcilla precipitada, debido a la baja viscosidad del medio. A $X_{St}=15\%$ disminuye apreciablemente la fracción de FI, debido a que la arcilla migra preferencialmente hacia FS rica en PB; mientras que a $X_{St}=18\%$, nuevamente aumenta la fracción másica de FI, por la presencia de una mayor proporción de PS (debido a la mayor

cantidad de este homopolímero usado en la mezcla) y de PB compatibilizados por la arcilla presente en esta fase. En todos los casos, independientemente de su fracción másica, el % de arcilla en la FM (rica en PS) fue muy baja (inferior al 10 %).

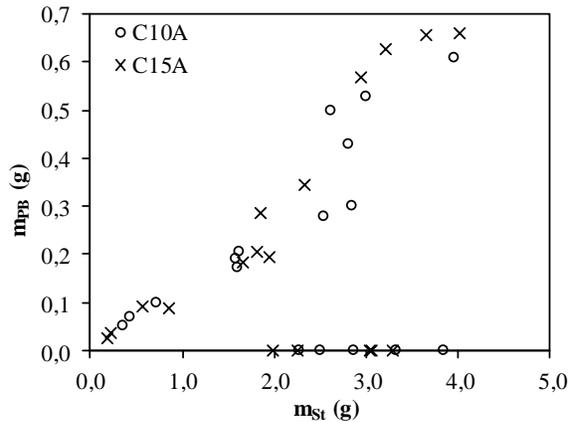


Figura 2. Relación entre la masa de St y la masa de PB, mostrando la afinidad existente entre el monómero y el PB.

En resumen, el reparto de la arcilla dependió principalmente de las composiciones de las mezclas y se distribuyó entre las fases superior e inferior (FS y FI). El análisis composicional de las fases demostró que la arcilla se localiza preferencialmente en las fases ricas en PB. Adicionalmente, se

corroboró que la masa de arcilla incrementa con la masa de PB presente en la fase. Los resultados reportados en la Tabla 7 sugieren poco efecto del tipo de arcilla y del modo de adición de los componentes sobre el reparto de la carga entre las fases.

Finalmente, es necesario destacar que la estabilidad de las mezclas mejoró significativamente con la presencia de arcilla, previniéndose el desmezclado. Se ha reportado la separación espontánea y muy rápida de mezclas de PS/PB/St de composición y pesos moleculares semejantes a los empleados en este estudio [23]. Sin embargo, luego de transcurridos 8 meses de preparadas las mezclas, no se observó macroscópicamente el desmezclado, sugiriendo la existencia de un efecto compatibilizante por la presencia de la arcilla. En las mezclas sin separar, el PS siempre estuvo en mayor proporción respecto al PB, por lo que se espera que existan dominios dispersos de PB/St. En ese caso, la estabilidad de las mezclas puede atribuirse a dos contribuciones: i) un efecto barrera debido a la localización de las partículas de arcilla en la interface PB/PS y ii) a una disminución en la movilidad de la fase rica en PB, debido a la alta viscosidad y rigidez que le confiere la presencia de arcilla en esta fase. Ambos factores contribuyen a evitar la coalescencia de las gotas PB/St/organoarcilla.

Tabla 7. Fracción másica de cada fase y porcentaje de arcilla ($R_{Arcilla}$) en cada fase, respecto a la masa total de arcilla adicionada a la mezcla.

Exp	Ad	Organoarcilla	X_{St}	Fracción másica fases				$R_{Arcilla}(\%)$			
				FS'	FS	FM	FI	FS'	FS	FM	FI
M2			10	0,07	0,23	0,32	0,38	3	20	2	75
M3		C10A	15	0	0,42	0,48	0,10	-	72	8	20
M4	Sec		18	0	0,39	0,35	0,26	-	60	0	40
M5		10	0,21	0,24	0,29	0,25	0	12	0	88	
M6		C15A	15	0	0,53	0,44	0,03	-	93	0	7
M7			18	0	0,42	0,45	0,13	-	64	0	36
M8			10	0,05	0,39	0,22	0,35	ND	ND	ND	ND
M9		C10A	15	0	0,51	0,43	0,05	-	87	0	13
M10	Sim		18	0	0,43	0,34	0,23	-	66	0	34
M11		10	0,28	0,17	0,30	0,26	4	5	4	87	
M12		C15A	15	0	0,52	0,44	0,03	-	90	0	10
M13			18	0	0,44	0,47	0,09	-	67	4	29

ND: No determinado.

3.2 Síntesis del HIPS en presencia de organoarcillas

Se investigó el comportamiento de este sistema en condiciones similares a las empleadas a nivel industrial, pero en presencia de 4OH-TEMPO como nitróxido. En la Figura 3 se presenta la evolución de la conversión para los Exps S1-S3. Al inicio, no se observaron diferencias significativas en la evolución de la conversión de St. A partir del $X_{St} \cong 20\%$, la velocidad de la reacción S1 en ausencia de arcilla y con la menor proporción de BPO, fue mayor. Esto puede atribuirse a la combinación de varios efectos: a) reducción en la eficiencia del iniciador con el aumento en su concentración para la reacción de homopolimerización de St (en S2 y S3); b) interferencia de la arcilla con la reacción de polimerización, pues a pesar de que la viscosidad de las mezclas con arcilla fue mayor (con lo cual era de esperar que se favoreciera el efecto de autoaceleración), las reacciones S2 y S3 fueron más lentas que S1. Durante la síntesis del HIPS, tuvieron lugar varios fenómenos inducidos por la presencia del nitróxido. En ausencia de arcilla (Exp S1), se observó desmezclado en las primeras muestras analizadas hasta aproximadamente 13 % de conversión de St (representadas por el símbolo + en la Figura 3). Este comportamiento se atribuyó inicialmente a una baja concentración del copolímero compatibilizante, debido a: i) la captura por parte del nitróxido de los radicales primarios producidos por la descomposición del iniciador, considerando que estos radicales son los responsables de generar sitios de injerto sobre las cadenas de PB; ii) adicionalmente, es posible que la longitud de las ramas injertadas de estireno terminadas en grupos nitróxido sean tan cortas al inicio de la reacción, que afecta el poder compatibilizante del copolímero. Esta suposición se confirmó experimentalmente (ver Tabla 8), encontrándose una muy baja eficiencia de injerto del St sobre el PB en el producto de esta reacción, aun a conversiones de St superiores al 22 %. Por esta razón, en los experimentos S2 y S3, se agregó una segunda dosis del iniciador. No obstante, también en estos casos se observó desmezclado en las muestras tomadas hasta 10 % de conversión de St (indicadas como cuadrados y triángulos sin relleno en la Fig. 3), si bien la eficiencia de injerto se duplicó respecto a la del Exp S1 (ver Tabla 8). Se ha reportado que los dos factores que inciden en mayor medida en la

estabilidad de las emulsiones de aceite en aceite, son la naturaleza y concentración del agente compatibilizante y la relación de viscosidades de las fases que componen el sistema [8]. En este caso, el factor predominante para explicar el desmezclado a bajas conversiones de St son las bajas masas molares del PS producido al inicio de la reacción. Posteriormente, durante la síntesis, una vez que se va incrementando la temperatura, comienzan a generarse radicales debido a la autoiniciación del St, favoreciéndose la generación de nuevos sitios de injerto por transferencia de cadena al PB, al tiempo que incrementa la masa molar del PS terminado en nitróxido debido a la activación de los radicales durmientes presentes en la polialcoxiamina de St y a la producción de PS vía iniciación térmica. Este incremento en las masas molares del PS y del copolímero, favorece la compatibilización y previene el desmezclado a mayores conversiones de St. La Figura 4 muestra el desplazamiento de la curva de distribución de masas molares para el Exp S1. Lamentablemente, no fue posible analizar por SEC las muestras con arcilla.

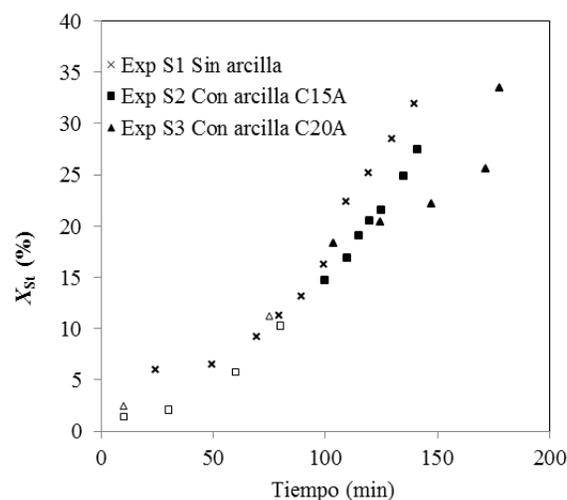


Figura 3. Evolución de la conversión en la síntesis de HIPS.

Para verificar el reparto de la arcilla entre las fases, se analizó (por calcinación) la concentración de arcilla en las fases insoluble y soluble obtenidas luego de la extracción por solventes. En la Tabla 8 se muestran también los resultados del % de arcilla en las fases insolubles (que contienen el PB + PS incluido + PB-g-PS) y soluble (formada por PS). Es notable la alta concentración de arcilla en la fase

gomosa, respecto a la presente en la fase vítrea de PS. Estos resultados concuerdan con el comportamiento observado en las mezclas con relación a la preferencia de las organoarcillas por el PB.

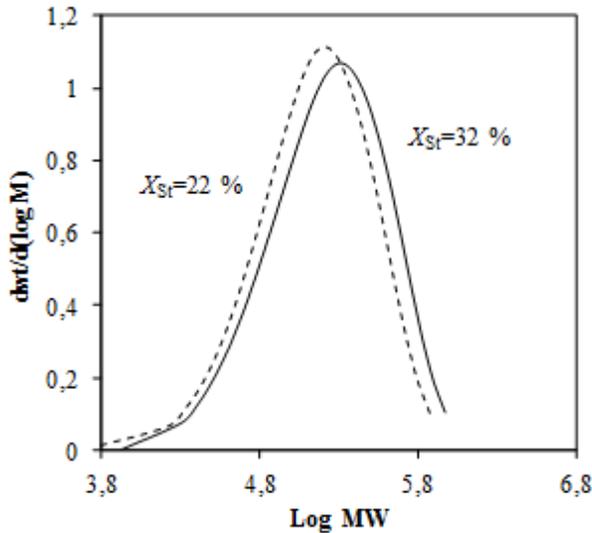


Figura 4. Evolución de la masa molar del PS libre con la conversión de St en la síntesis de HIPS (Exp S1).

Tabla 8. Eficiencia de injerto de St sobre PB y distribución de la arcilla entre las fases insoluble (rica en caucho) y soluble (rica en PS) a diferentes conversiones de St durante la síntesis del HIPS.

Exp	X _{St} (%)	EI _{St} (%)	x _{ArcIns} /x _{ArcSol}
S1	22	5,9	-
	32	6,3	-
S2	19	13,9	93/7
	26	11,2	90/10
S3	21	16,3	97/3
	33	13,1	98/2

x_{ArcIns}/x_{ArcSol}: Relación porcentual de la arcilla en las fases insoluble y soluble, obtenida por calcinación.

En la Figura 5 se muestra la evolución de la viscosidad de la mezcla reaccionante con la conversión de St. Es bien conocido que durante la producción del HIPS, la inversión de fases es detectable por los cambios que experimenta la viscosidad de la mezcla, cuando la fase rica en PS se convierte en la fase continua [24]. En este caso, el desmezclado limitó la detección con precisión de estos cambios, si bien se aprecia una tendencia al

desplazamiento a mayores conversiones en la región donde cambia la pendiente de las curvas para las reacciones llevadas a cabo en presencia de arcilla. La mayor viscosidad de las mezclas con arcilla (S2 y S3 en la Figura 5) respecto al Exp S1 sin arcilla, podría explicar este desplazamiento. Algunos autores han correlacionado la región de inversión de fases con la relación de viscosidades y/o de volúmenes entre las fases [25]. En cualquier caso, el reparto de la arcilla entre las fases puede modificar la relación de los volúmenes entre las fases y/o sus viscosidades. Cabe destacar que la concentración de arcilla en el polímero en la región próxima a la inversión de fases, (X_{St} entre 10 y 20 %) estaría entre 8 y 11 %, valores similares a los usados en la preparación de las mezclas (ver Tabla 3).

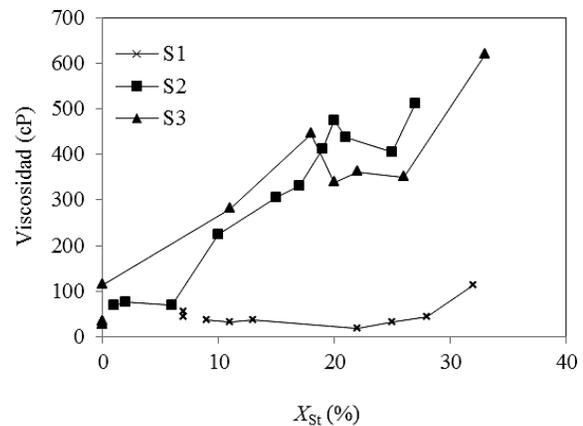


Figura 5. Evolución de la viscosidad con la conversión en la síntesis de HIPS.

El análisis de las muestras por TEM, también corroboró este resultado. La Figuras 6 a) y 6 b) correspondientes al experimento sin arcilla, muestra la morfología salami característica de las partículas gomosas en el HIPS. En las Figuras 6 c) y 6 e) se observa claramente la presencia de arcilla en forma de tactoides en el interior de las partículas de caucho. Adicionalmente, en las Figuras 6 d) y 6 f), es posible apreciar la presencia de arcilla parcialmente exfoliada en la matriz. La mejor dispersión de la arcilla C15A (ver Figura 6 d), propició un aumento en la estabilidad térmica del material, tal como se muestra en la Figura 7 y en la Tabla 9. De acuerdo con estos valores, la temperatura de descomposición de los *compositos* resultó al menos 34 °C más alta en comparación con la del HIPS sin arcilla, lo cual representa un incremento de la estabilidad térmica del material

cercano al 10 %. Estos resultados concuerdan con los reportados por Uthirakumar *et al.* [15].

Pese a las mejoras en la estabilidad térmica del material, se espera un efecto indeseable sobre las propiedades mecánicas del HIPS, puesto que, tal como se observa en la micrografías de las Figuras 6 c) y 6 e) y de acuerdo con todos los resultados

discutidos previamente, al ubicarse la arcilla en la fase cauchosa, aumenta su rigidez y por lo tanto, reduce la capacidad de las partículas dispersas para amortiguar el impacto en este material. Los resultados obtenidos por Hwang *et al.* [16], con C10A, refuerzan esta hipótesis.

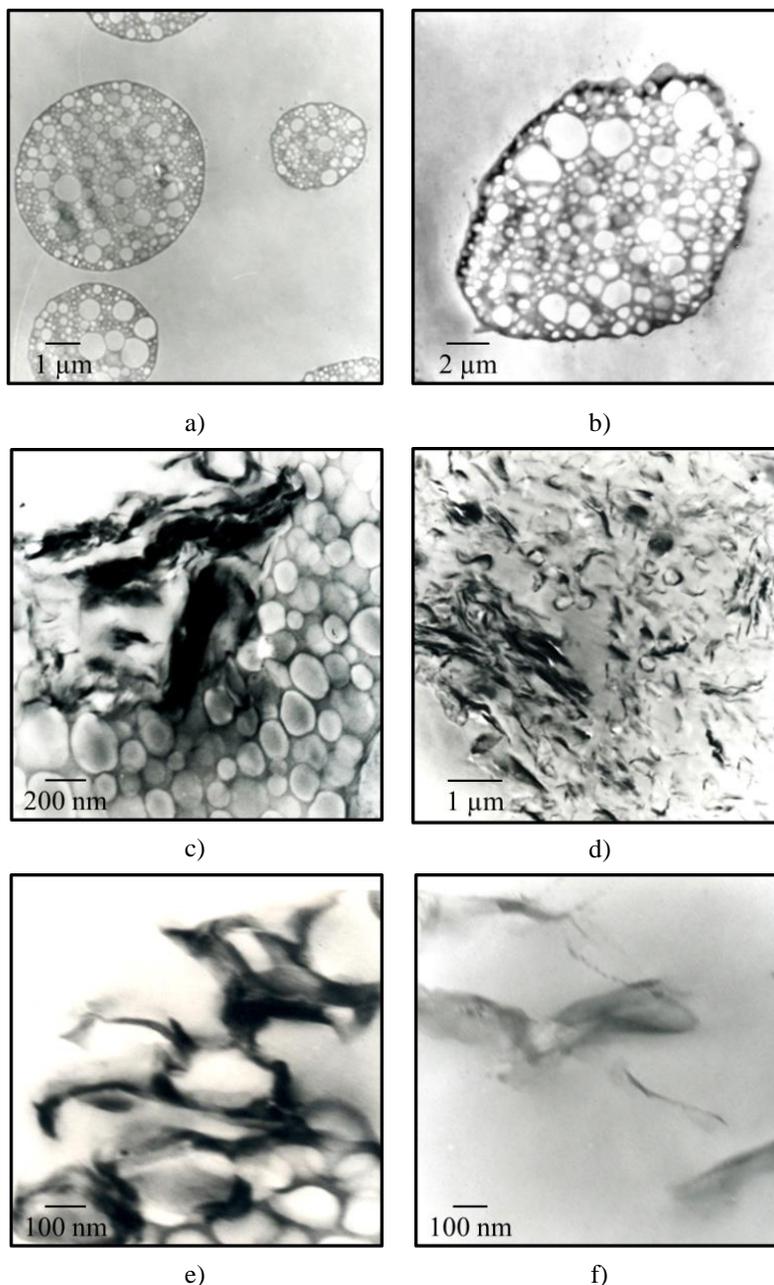


Figura 6. Morfología de los poliestirenos de alto impacto sintetizados, bajo las condiciones señaladas en la Tabla 3. a) y b) S1 sin organoarcilla; c) y d) S2 con C15A; e) y f) S3 con C20A.

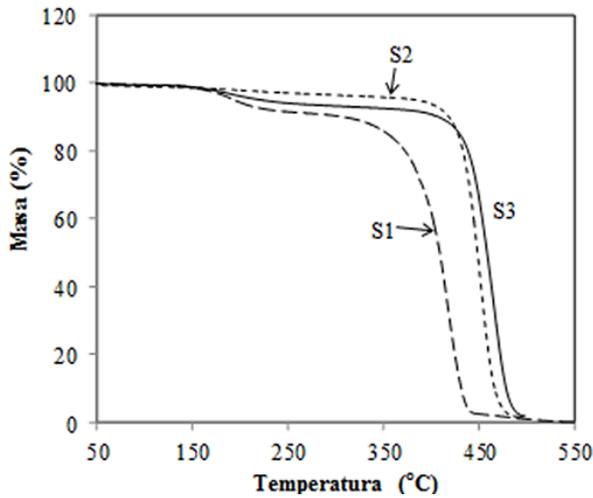


Figura 7. Comparación de la resistencia térmica de los poliestirenos de alto impacto sintetizados en ausencia de arcilla (Exp S1) y con arcillas modificadas (Exps. S2 C15A y S3 C20A).

Tabla 9. Incremento en la estabilidad térmica de los HIPS sintetizados con arcillas (S2 y S3), respecto al HIPS sin arcilla.

Exp	S1	S2	S3
Td _{OnSet} (°C)	417	467	451
ΔTd _{OnSet} (°C)	-	50	34
Td _{10%} (°C)	431	478	466
ΔTd _{10%} (°C)	-	47	35
Td _{50%} (°C)	409	458	448
ΔTd _{50%} (°C)	-	49	39

4. CONCLUSIONES

En mezclas poliméricas heterogéneas conteniendo PB y PS, se investigó la distribución entre las fases y el grado de dispersión de arcillas modificadas comercialmente con grupos alifáticos y aromáticos. Se estudiaron: i) mezclas simples de PS/PB/St/Organoarcillas en condiciones isotérmicas y en ausencia de copolímero; y ii) la síntesis de HIPS en condiciones similares a las empleadas

industrialmente, pero en presencia de un nitróxido y de organoarcillas.

En el caso de las mezclas, la arcilla impidió la separación espontánea en macrofases. Cuando se indujo el desmezclado por centrifugación, la arcilla se concentró en las fases donde coexistían el PB y el PS, mostrando preferencia por la fase rica en PB, independientemente del orden o modo de adición de los componentes durante la preparación de las mezclas. Se propusieron diferentes mecanismos de compatibilización en cada caso, según la composición de las fases continua y dispersa.

En los HIPS sintetizados en presencia de nitróxidos y organoarcillas, se observó una tendencia similar a la descrita para las mezclas, ubicándose la arcilla principalmente en las partículas de caucho. Los análisis termogravimétricos mostraron una resistencia térmica de los materiales al menos un 10 % superior con respecto al material sin arcilla. Tanto las micrografías como el comportamiento térmico, revelan que aunque no hubo diferencias significativas en el grado de dispersión de las organoarcillas en el HIPS, la mayor estabilidad térmica observada en S2 responde a un grado de dispersión ligeramente mayor de la arcilla C15A en el HIPS, posiblemente asociado con el mayor espaciamiento basal de esa arcilla respecto al de C20A, lo cual facilita la difusión del monómero y del polímero entre las láminas de arcilla, favoreciendo su separación parcial o total.

Aunque se observó un efecto de la viscosidad del medio sobre la distribución de la arcilla, los resultados encontrados tanto en las mezclas como en los HIPS sintetizados, sugieren que el factor determinante en la distribución de la arcilla entre las fases fue la afinidad entre los modificadores superficiales de la arcilla y el PB, predominando este efecto sobre el factor cinético.

Si bien no se midieron las propiedades mecánicas de los HIPS producidos, es de esperar una reducción en la resistencia al impacto, pues la presencia de arcilla en la fase cauchosa afecta a la morfología de las partículas y a su elasticidad.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al CONDES-LUZ por el financiamiento otorgado al proyecto CC-0520-11. Asimismo, se agradece altamente la colaboración de

las siguientes personas e instituciones: a ESTIZULIA, por la donación de los materiales; a Miguel Ramos del INZIT por su ayuda con los espectros XRD: al Grupo de Polímeros del INTEC (Argentina), por los análisis de los polímeros por SEC, especialmente al Dr. Gregorio Meira, a José Castañeda y a Marcelo Brandolin; al Técnico Pedro Salas de la UNEFM por los cortes y su ayuda con el TEM, al INSUC por facilitar el uso del Espectrómetro Infrarrojo.

6. REFERENCIAS

- [1]. Fenouillot F., Cassagnau P., Majesté J.-C., *Polymer*. 2009; 50: 1333–1350
- [2]. Taguet A, Cassagnau P, Lopez-Cuesta J.-M. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends. *Prog Polym Sci*. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.002>.
- [3]. Ginzburg, V., Singh, C., Balazs, A. *Macromolecules*. 2000; 33 (3): 1089-1099.
- [4]. Balazs, A., Singh, C., Zhulina, E. *Macromolecules*. 1998; 31 (23): 8370-8381.
- [5]. Katti, D., Katti, K., Raviprasad, M., Gu, C. *Journal of Nanomaterials*. Special issue on Synthesis, Properties, and Applications of Polymeric Nanocomposites. 2012; 28:1-15
- [6]. Soto G, Nava E, Rosas M, Fuenmayor M, González I, Meira G, Oliva H. *J. Appl. Polym. Sci*. 2004; 92: 1397-1412.
- [7]. Casis N, Estenoz D, Gugliotta L, Oliva H, Meira G. *J. Appl. Polym. Sci*. 2006; 99: 3023-3039.
- [8]. Velásquez E, Oliva H, Müller A.J., López J, Vega J, Meira G, Wambach M. *Polym. Eng. Sci*. 2013; 53 (9): 1889-1900.
- [9]. Sanchez-Olivares G, Sanchez-Solis A, Camino G, Manero O. *Express Polym Lett*. 2008; 2 (8): 569-578.
- [10]. Zhang J, Wang X, Lu L, Li D, Yang X. *J. Appl. Polym. Sci*. 2003; 87: 381-385.
- [11]. Pavlidou S, Paspapirides C. *Prog. Polym. Sci*. 2008, 33: 1119-1198.
- [12]. Sanchez-Olivares I, Sanchez-Solis A, Manero O, Sanchez-Olivares G. *Inter. J. Polym Mat*. 2008,57:245-257.
- [13]. Da Silva P, Tavares M. *Polímeros*. 2013; 23 (5): 644-648.
- [14]. Kim K, Lim H, Park S, Lee S. *Polymer-Korea*. 2003; 27: 377-384.
- [15]. Uthrikumar P; Hahn Y; Nahm K, Lee Y. *Eur. Polym. J*. 2005; 41: 1582-1588.
- [16]. Hwang S, Joo Y, Lee S. *J. Appl. Polym. Sci*. 2008; 110: 1441–1450
- [17]. Yu Z. S., Li Y., Wang Y. R. *eXPRESS Polymer Letters*. 2011; 5 (10): 911–922
- [18]. Estenoz D, Valdéz E, Oliva H, Meira G. *J. Appl. Polym. Sci*. 1996; 59: 861-885.
- [19]. Ray S, Pouliot S, Bousmina M, Utraki LA. *Polymer*. 2004; 45: 8403-8413.
- [20]. Khatua B, Lee D, Kim H, Kim J. *Macromolecules*. 2004; 37: 2454-2459.
- [21]. González I, Oliva H, Cedeño Y, Inciarte H, Soto D, Velásquez E. 2013; enviado a *Rev. Tecnocientífica URU*.
- [22]. Rigler J, Müller L, Wolf B. *Die Angewandte Makromol. Chem*. 1978; 74 (1):113-122
- [23]. Luciani C, Estenoz D, Meira G, García N, Oliva H. *Macromol. Theory Simul*. 2007; 16: 703-710.
- [24]. Oliva H. *Rev. Téc. Univ. Zulia*. 1993; 16 (1): 67 - 76.
- [25]. Jordhamo G, Manson J, Sperling L. *Polym. Eng. Sci*. 1986; 26 (8): 517-524.