

Envío: 19-07-2012

Aceptación: 30-10-2012

Publicación: 19-02-2013

ESTUDIO Y ANÁLISIS DE LOS POLÍMEROS DERIVADOS DEL ESTIRENO-BUTADIENO

STUDY AND ANALYSIS OF POLYMERS STYRENE- BUTADIENE DERIVATIVES

David Juárez¹

Rafael Balart²

Santiago Ferrándiz³

David García⁴

1. Ingeniero en Organización Industrial. Doctor en Ingeniería (programa del dpto. de ingeniería Mecánica y Materiales). Universidad Politécnica de Valencia.
2. Ingeniero en Organización Industrial. Doctor en Ingeniería (programa del dpto. de ingeniería Mecánica y Materiales). Universidad Politécnica de Valencia.
3. Ingeniero en Organización Industrial. Doctor en Ingeniería (programa del dpto. de ingeniería Mecánica y Materiales). Universidad Politécnica de Valencia.
4. Ingeniero de Materiales. Doctor en Ingeniería (programa del dpto. de ingeniería Mecánica y Materiales). Universidad Politécnica de Valencia.

RESUMEN

El presente artículo tiene como objetivo el estudio y análisis de los polímeros derivados del estireno-butadieno, más conocidos como cauchos SBR, siendo los más utilizados a nivel mundial y habiendo sustituido prácticamente en su totalidad al natural, identificando sus propiedades, clasificación, aplicaciones y posibles aditivos.

ABSTRACT

This article aims to study and analyze polymers derived from styrene-butadiene, known as SBR rubber, being the most widely used worldwide and having replaced almost entirely natural rubber, identifying their properties, classification, applications and possible additives.

PALABRAS CLAVE

Polímero, Estireno-butadieno, Caucho, SBR, Aditivo.

KEYWORDS

Polymer, Styrene-butadiene, Rubber, SBR, Additive.

INTRODUCCIÓN

El caucho de estireno butadieno, más conocido como caucho SBR, es un copolímero (polímero formado por la polimerización de una mezcla de dos o más comonómeros) del estireno y el 1,3-butadieno (Figura 1).

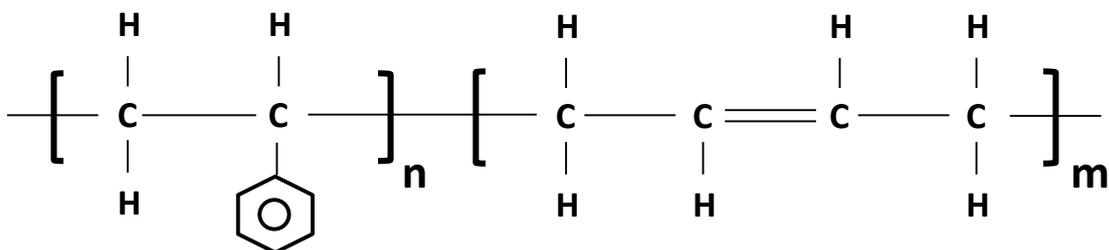
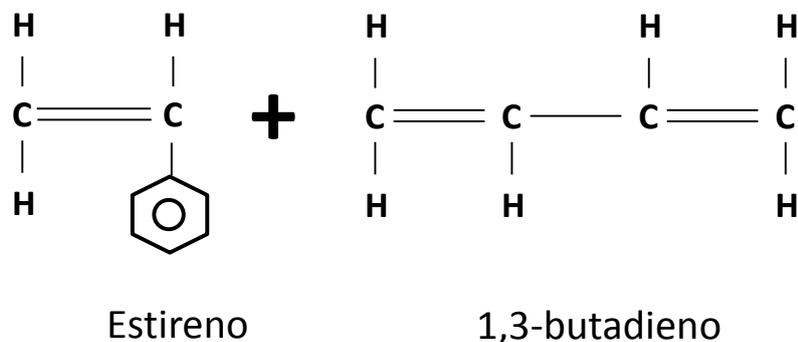


Figura 1. Composición del caucho estireno butadieno. Fuente: Elaboración propia.

Este es el caucho sintético más utilizado a nivel mundial, con alrededor del 60% de la producción total de cauchos sintéticos del mundo, siendo la industria del neumático la mayor demandante de este caucho.

La labor investigadora detrás de este tipo de caucho es extensa, destacando en relación a sus propiedades:

Matzen [Matzen, et al.,1992] analiza las propiedades mecánicas del SBR en base a las densidades de entrecruzamientos por medidas de tensión. Thavamani [Thavamani, et al.,1993] estudia el desgaste del caucho natural y de vulcanizados de caucho estireno-butadieno a temperaturas elevadas.

Abdelaziz [Abdelaziz, et al.,1994] analiza la estabilidad de SBR vulcanizado mediante radiación contra la oxidación térmica. De Sarkar y He [De Sarkar, et al.,1997, He, et al.,1997] trabajan los efectos de la hidrogenación del SBR en características como su degradación. George [George, et al.,2000] estudia la morfología, comportamiento al transporte y propiedades dinámicas y mecánicas. Reincke [Reincke, et al.,2003] analiza la optimización de la resistencia de elastómeros SBR empleando para su caracterización métodos mecánicos de fractura.

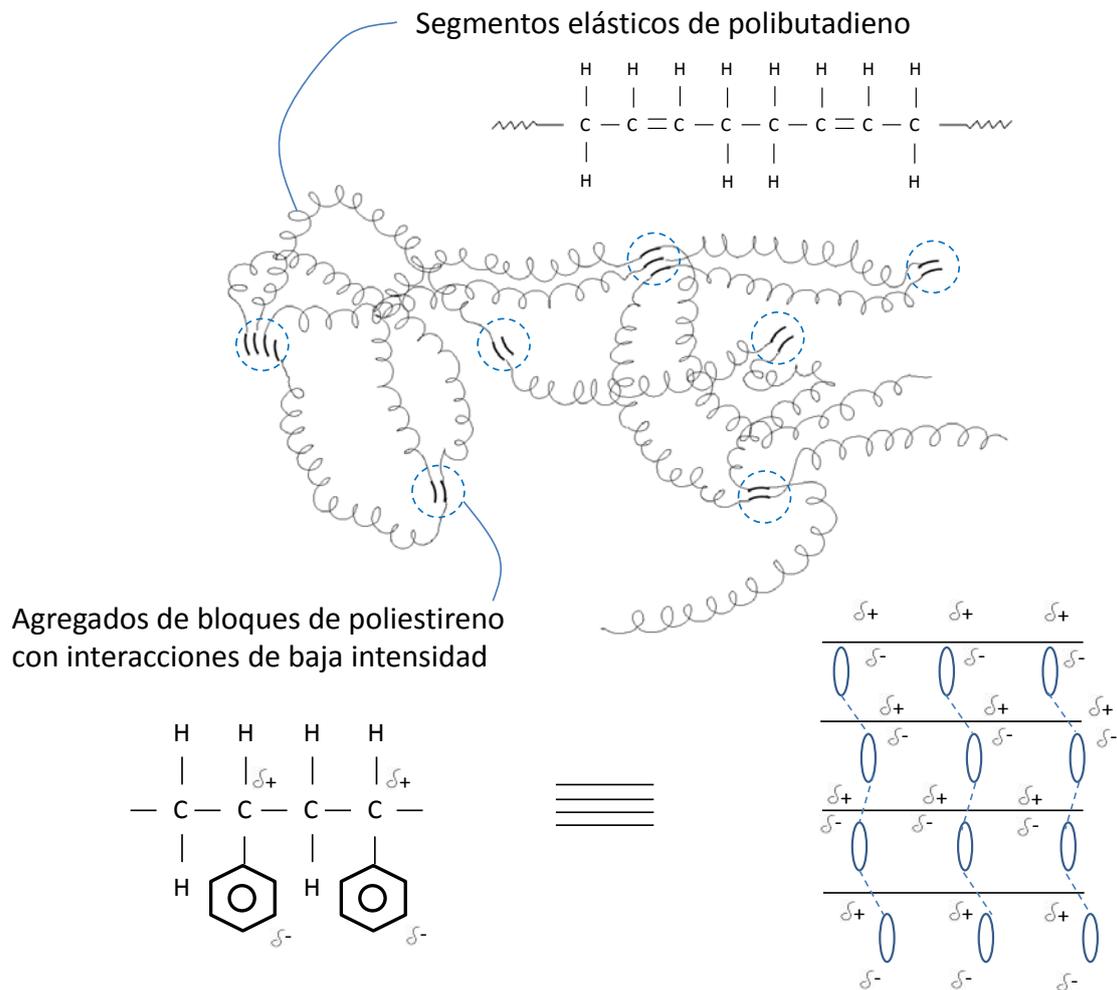


Figura 3. Representación esquemática de la estructura reticular de un elastómero termoplástico, con zonas flexibles y puntos de entrecruzamiento reversibles. Fuente: Elaboración propia.

Como puede apreciarse en la Figura 3, los bloques correspondientes a agregados de poliestireno son los responsables de la formación de los puntos de entrecruzamiento reversibles. Ello se debe a la fuerte polaridad del grupo estirénico/bencénico, que da lugar a la formación de enlaces dipolos permanentes que establecen interacciones de baja intensidad para constituir puntos de entrecruzamiento. Debido a la debilidad de estas interacciones, la simple aplicación de calor es capaz de debilitarlas y consecuentemente, llevar al material a condiciones de flujo, permitiendo, de esta manera, el procesamiento del material como termoplástico.

En relación a los bloques de polibutadieno, destacar su flexibilidad, y, en consecuencia, son los responsables de las propiedades elásticas. Merece la pena destacar la presencia de dobles enlaces que aportan baja estabilidad ambiental y a la luz debido a la reactividad de estos enlaces.

El bloque de butadieno puede ser hidrogenado para dar otro bloque blando, con una estructura que está próxima a los copolímeros aleatorios de etileno-butileno. El copolímero de bloque así formado se llama SEBS. Tiene una mayor estabilidad térmica que SBS gracias a la eliminación de los dobles enlaces del bloque de goma.

POLÍMEROS DERIVADOS DEL ESTIRENO-BUTADIENO

PROPIEDADES

Los polímeros derivados del estireno-butadieno son los cauchos sintéticos con mayor volumen de producción mundial. Su principal aplicación es la fabricación de neumáticos.

El elastómero SBR es un sustituto del caucho natural. Su resistencia a la tracción después de mezclado con negro de humo y vulcanizado es inferior a la del caucho natural, pero en cambio tiene una elongación de hasta el 1000%. Igualmente en abrasión y resistencia superficial es superior al caucho natural y tiene mejor resistencia a los disolventes y a la intemperie. En muchas de sus aplicaciones tiene que ser reforzado para tener una resistencia aceptable, cizalladura y una buena durabilidad.

Una de sus ventajas es que su producción tiene muy buena relación costo-utilidad. El caucho sintético se desarrolló para ser usado en la disminución del consumo de las fuentes naturales de caucho, especialmente en el área de la fabricación de neumáticos, sustituyendo al caucho sólido.

Las principales propiedades de los diferentes termoplásticos estirénicos son:

Propiedades mecánicas:

- Rangos de dureza disponible: Productos rígidos: entre 40 Shore-A y 90 Shore-A; Productos micro porosos: entre 10 Shore-A y 35 Shore-A.
- Moderada resiliencia (cantidad de energía por unidad de volumen que almacena un material al deformarse elásticamente debido a una tensión aplicada).
- Excelente resistencia a la abrasión.
- Moderada resistencia al desgarro.
- Excelente resistencia al impacto.
- Moderada resistencia a la flexión.

Propiedades físicas:

- Temperatura de servicio: $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Baja resistencia a la intemperie (oxidación, ozono, luz solar).
- Excelente resistencia eléctrica.
- Muy baja permeabilidad a los gases.

Propiedades químicas:

- Buena resistencia al agua pero pobre resistencia al vapor de agua.
- No poseen resistencia a los hidrocarburos (alifáticos, aromáticos, clorados).
- Baja resistencia a ácidos diluidos, menor aún en caso de mayor concentración.
- Baja resistencia a los aceites (animal y vegetal).

CLASIFICACIÓN

La clasificación de los copolímeros de estireno-butadieno es la siguiente [Franta,1989]:

SBS: elastómero termoplástico sintético obtenido mediante la polimerización de una mezcla de estireno y de butadieno. No debe confundirse con el caucho estireno-butadieno, conocido habitualmente como SBR, que no es termoplástico.

Respecto a las propiedades del SBS, diferentes autores han analizado características de copolímeros de SBS: Niesser [Niessner, et al.,1995] estudia la estructura, propiedades y aplicaciones de los SBS; Arnold [Arnold, et al.,1970] desarrolla una caracterización reológica para su posterior procesado; Bianchi [Bianchi, et al.,1970] analiza sus características morfológicas; Shen [Shen, et al.,1970] analiza las propiedades visco elásticas del SBS; Chung [Chung, et al.,1976, Chung, et al.,1978] estudia el comportamiento newtoniano del SEBS y su naturaleza de transición reológica de fusión; Igualmente, analiza la transición morfológica a altas temperaturas [Chung, et al.,1980]. Mergler [Mergler, et al.,1981] , Wang [Wang, et al.,1997, Wang, et al.,1997] y Peinado [Peinado, et al.,2010] estudian la pérdida de propiedades a rotura de elastómeros de SBS bajo el ataque del ozono y altas temperaturas, respectivamente. Canevarolo [Canevarolo, et al.,1986] y Habermann [Habermann,1990] analizan el efecto de las condiciones de procesado sobre cauchos termoplásticos de SBS; Yamaoka [Yamaoka, et al.,1993] analiza el efecto de la morfología en las propiedades mecánicas de los SBS. Mathew [Mathew, et al.,1994]. Finalmente, Tsai [Tsai, et al.,2010] analiza la transparencia óptica, resistencia térmica, interacción intermolecular y propiedades mecánicas de termoplásticos elastómeros basados en copolímeros de SBS.

Respecto a sus aplicaciones, Niesser [Niessner, et al.,1997] estudia aquellos SBS propios para aplicaciones de films; Cortizo [Cortizo, et al.,2004] y Li [Li, et al.,2010] analizan el efecto y la mejora de la degradación térmica en copolímeros de SBS durante el envejecimiento de asfaltos modificados y Ouyang [Ouyang, et al.,2006] propone mejoras de la resistencia al envejecimiento mediante la adición de antioxidantes. Li [Li, et al.,2010]

SEBS: SBS al que se le ha sometido a un proceso de hidrogenación, mediante el que se elimina la instauración de la cadena de polibutadieno. Este nuevo caucho tiene una alta resistencia al medio ambiente, la temperatura, las radiaciones UV (ultravioleta), etc. sin perder las propiedades de un termoplástico, haciéndoles muy útiles en aplicaciones en las que un SBS normal no es apto.

La investigación desarrollada hacia el SEBS se describe más adelante y está centrada principalmente en los compuestos híbridos basados en SEBS o en la incorporación de SEBS en otros compuestos para mejorar sus propiedades o emplearlo como compatibilizador.

SIS: Copolímero de bloque del estireno-isopreno-estireno. Su característica termoplástica, la alta elasticidad y la baja temperatura de fusión y viscosidad hacen del SIS popular entre los campos de los pegamentos, modificación plástica, usada principalmente para producir bolsas de plástico para cargar, toallitas de mujer, pañales de papel, cintas de doble cara y etiquetas resistentes al aceite.

Harrison [Harrison, et al.,1982] estudia el envejecimiento de adhesivos sensibles a la presión, centrando su estudio en la estabilidad de films de copolímero de bloque de SIS a 95 °C. Hafner [Hafner, et al.,1995] lleva a cabo una investigación sobre la morfología de los elastómeros tribloque SBS y SIS y Berglund [Berglund, et al.,1993] propone un estudio de las propiedades viscoelásticas del SIS aditivado con PI (poliisopropeno) y SI (poliisopropeno-estireno).

Existe otra clasificación de los cauchos de SBR, basada en el proceso de obtención, de acuerdo con el código del “International Institute of Synthetic Rubber Producers” [IISRP] (Instituto Internacional de Productores de Goma Sintética, IISRP), clasificando los copolímeros de SBR en diferentes categorías:

- SBR serie 1000: Copolímeros obtenidos por copolimerización en caliente.
- SBR serie 1500: Copolímeros obtenidos por copolimerización en frío. Sus propiedades dependen de la temperatura de reacción y del contenido de estireno y emulsificante. La variación de estos parámetros afecta el peso molecular y por lo tanto las propiedades de la mezcla vulcanizada.
- SBR serie 1700: SBR 1500 extendida con aceite.
- SBR series 1600 y 1800: Se mezcla negro de carbón con goma SBR 1500 durante la producción mediante la incorporación de una dispersión acuosa de negro de carbón con el látex de SBR previamente extendido con aceite. Se obtiene una mezcla maestra cercana al producto final luego de la coagulación y secado.

APLICACIONES

Los cauchos sintéticos suelen contener un 25% de estireno y un 75% de butadieno y sus aplicaciones incluyen en orden de importancia:

- Neumáticos.
- Espumas.
- Empaques.
- Suelas para zapatos.
- Aislamiento de alambres y cables eléctricos.
- Mangueras.

Los copolímeros de estireno-butadieno con mayor contenido de butadieno, hasta el 60%, se usan para hacer pinturas y recubrimientos acolchados. Para mejorar la adhesividad, en ocasiones se incorpora el ácido acrílico o los ésteres acrílicos, que elevan la polaridad de los copolímeros.

Otros usos que se le da son la fabricación de cinturones, mangueras para maquinarias y motores, juntas, y pedales de freno y embrague. En el hogar se encuentra en juguetes, masillas, esponjas, y baldosas. Entre los usos menos esperados se encuentra la producción de productos sanitarios, guantes quirúrgicos e incluso goma de mascar, correas transportadoras y de transmisión y artículos moldeados y perfiles.

ESTIRENO-ETILENO/BUTILENO-ESTIRENO (SEBS)

Los cauchos termoplásticos son materiales que combinan las características de buena procesabilidad de los materiales termoplásticos junto con las propiedades físicas de los cauchos vulcanizados. Un SEBS es un SBS al que se le ha sometido a un proceso de hidrogenación, mediante el que se elimina la insaturación de la cadena de polibutadieno. Este nuevo caucho tiene una alta resistencia al medio ambiente, la temperatura, las radiaciones UV, etc. sin perder las propiedades de un termoplástico, haciéndoles muy útiles en aplicaciones en las que un SBS normal no sirve. La excelente resistencia al envejecimiento de todos los compuestos basados en SEBS es debida a la ausencia del doble enlace en la estructura polimérica. La flexibilidad en la formulación de este polímero permite la producción de amplios rangos de dureza para diferentes aplicaciones en la industria.

El SEBS es un material termoplástico que combina exitosamente las propiedades de un elastómero (caucho) junto con los bajos costes de procesado de los termoplásticos.

Debido a su reciente incorporación a la industria, hay muy poca literatura acerca de la investigación sobre el SEBS, independiente de otros materiales, cobrando más importancia a partir de la incorporación a la comunidad industrial de determinados SEBS con propiedades muy concretas, como es la transparencia.

Dentro del análisis de propiedades del SEBS, Wright [Wright, et al.,2002] analiza la mejora de propiedades del SEBS a altas temperaturas mediante la modificación de su composición química. Así mismo, Ghosh [Ghosh, et al.,1998] analiza la modificación en etapas del SEBS mediante la incorporación de aditivos, y su influencia en morfología y características mecánicas. Habermann [Habermann,1990] propone métodos de procesado de elastómeros termoplásticos basados en copolímeros de bloque de SEBS; Arevalillo [Arevalillo, et al.,2008] propone el estudio de características reológicas de SEBS triturado, centrando el análisis en la relajación mecánica a bajas frecuencias de flujo. Allen [Allen, et al.,2003, Allen, et al.,2001] estudia la degradación y estabilización del SEBS, así como su foto oxidación [Allen, et al.,2004, Luengo, et al.,2006]. Ishikawa [Ishikawa, et al.,2007] analiza el comportamiento térmico y retardante a la llama de copolímeros de SEB aditivados con varias sustancias.

En lo relativo a compuestos híbridos basados en SEBS, Zhang [Zhang, et al.,2010] investiga el rendimiento mecánico del compuesto híbrido ternario Nylon 6/SEBS Elastomer/Nano-SiO₂ mediante morfología controlada. Wilkinson [Wilkinson, et al.,2004] analiza la reacción del SEBS con injerto de anhídrido maleico (SEBS-g-MA) en la morfología y propiedades de mezclas ternarias de polipropileno/PA6/SEBS. Zulfiqar [Zulfiqar, et al.,2007] analiza las propiedades térmicas y mecánicas de un compuesto inorgánico basado en SEBS-g-MA. Tjong [Tjong, et al.,2002] analiza las características de rotura de fibras cortas de vidrio de un compuesto híbrido de SEBS y polipropileno. Sugimoto [Sugimoto, et al.,2009] analiza los cambios de morfología y reológicos de mezclas de SEBS e hidrocarburos.

Respecto al uso del SEBS como compatibilizador, Abreu [Abreu, et al.,2005] estudia copolímeros en bloque de SBS y SEBS para modificar a impacto compuestos de polipropileno;

Polacco [Polacco, et al.,2006] analiza el efecto de modificar las propiedades de un asfalto con SEBS.

Las principales características de los polímeros basados en SEBS son:

- Destacable rango de durezas y módulo elástico.
- Excelente resistencia al envejecimiento.
- Amplio rango de colores con base blanca.

Muy buena procesabilidad a bajas temperaturas.

- Resistente a altas temperaturas.

Respecto a las características de procesado, destacar las siguientes:

- Material termoplástico.
- Características de procesado excelentes usando métodos convencionales.
- Tiempos reducidos de ciclo.
- Accesible para técnicas de procesado más sofisticadas: cámara caliente, coinyección, coextrusión, etc.
- Reciclado sencillo: reducido vertido de residuos y mayor aprovechamiento del material.

ADITIVOS

Existe un grupo aditivos[BASF,2011] dirigidos a los copolímeros de bloque estirénico que basan sus propiedades en la mejora de las siguientes características:

- Estabilizadores a la luz / absorbentes de luz ultravioleta.
- Agentes antiespumantes.
- Agentes humectantes.
- Agentes dispersantes.
- Antioxidantes.
- Fungicidas.
- Estabilizadores para calor.
- Agentes antiestáticos.
- Abrillantadores ópticos.

CONCLUSIONES

El caucho de estireno butadieno, más conocido como caucho SBR, es un copolímero del estireno y el 1,3-butadieno.

Este es el caucho sintético más utilizado a nivel mundial, con alrededor del 60% de la producción total de cauchos sintéticos del mundo, siendo la industria del neumático la mayor demandante de este caucho.

Los polímeros derivados del estireno-butadieno son los cauchos sintéticos que han sustituido prácticamente en su totalidad al natural.

Una de sus ventajas es que su producción tiene muy buena relación costo-utilidad.

AGRADECIMIENTOS

Authors thank “Ministerio de Ciencia y Tecnología”, Ref: DPI2007-66849-C02-02 and Generalitat Valenciana FPA/2010/027 for financial support.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **ABDELAZIZ, M. M., YOUSSEF, H. A., YOSHII, F., MAKUUCHI, K. AND ELMILIGY, A. A.**(1994)."Stabilization of radiation-vulcanized sbr against thermal-oxidation". Pág 143-150.
- [2] **ABREU, F., FORTE, M. M. C. AND LIBERMAN, S. A.**(2005). "SBS and SEBS block copolymers as impact modifiers for polypropylene compounds". Pág 254-263.
- [3] **ALLEN, N. S., EDGE, M., MOURELATOU, D., WILKINSON, A., LIAUW, C. M., PARELLADA, M. D., BARRIO, J. A. AND QUITERIA, V. R. S.**(2003). "Influence of ozone on styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) copolymer". Pág 97-307.
- [4] **ALLEN, N. S., EDGE, M., WILKINSON, A., LIAUW, C. M., MOURELATOU, D., BARRIO, J. AND MARTINEZ-ZAPORTA, M. A.** (2001)."Degradation and stabilisation of styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) block copolymer". Pág 113-122.
- [5] **ALLEN, N. S., LUENGO, C., EDGE, M., WILKINSON, A., PARELLADA, M. D., BARRIO, J. A. AND SANTA QUITERIA, V. R.**(2004). "Photooxidation of styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) block copolymer". Pág 41-51.
- [6] **AREVALILLO, A., MUNOZ, M. E., SANTAMARIA, A., FRAGA, L. AND BARRIO, J. A.**(2008). "Novel rheological features of molten SEBS copolymers: Mechanical relaxation at low frequencies and flow split". Pág 3213-3221.
- [7] **ARNOLD, K. R. AND MEIER, D. J.**(1970). "A Rheological characterization of sbs block copolymers". Pág 427-&
- [8] **BASF, T. C. C.-.** (2011). "Aditives' catalogue",
- [9] **BERGLUND, C. A. AND MCKAY, K. W.**(1993). "Viscoelastic properties of a styrene-isoprene-styrene triblock copolymer and its blends with polyisoprene homopolymer and styrene-isoprene diblock copolymer". Pág 1195-1203.
- [10] **BIANCHI, U., PEDEMONT.E AND TURTURRO, A.**(1970). "Morphology of styrene-butadiene-styrene block copolymers". Pág 268-&
- [11] **CANEVAROLO, S. V., BIRLEY, A. W. AND HEMSLEY, D. A.**(1986). "Effect of processing conditions on styrene butadiene styrene thermoplastic rubber". Pág 60-64.
- [12] **CORTIZO, M. S., LARSEN, D. O., BIANCHETTO, H. AND ALESSANDRINI, J. L.**(2004). "Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of modified asphalts". Pág 275-282.
- [13] **CHUNG, C. I. AND GALE, J. C.**(1976). "Newtonian behavior of a styrene-butadiene-styrene block copolymer".Pág 1149-1156.

- [14] **CHUNG, C. I., GRIESBACH, H. L. AND YOUNG, L.**(1980). "High-temperature morphological transition in a styrene-butadiene-styrene block co-polymer". Pág 1237-1242.
- [15] **CHUNG, C. I. AND LIN, M. I.**(1978). "Nature of melt rheological transition in a styrene-butadiene-styrene block copolymer". Pág 545-553.
- [16] **DE SARKAR, M., MUKUNDA, P. G., DE, P. P. AND BHOWMICK, A. K.**(1997). "Degradation of hydrogenated styrene-butadiene rubber at high temperature". Pág 855-870.
- [17] **FRANTA, I.**(1989). "Elastomers and Rubber Compounding Materials". Pág 607.
- [18] **GEORGE, S. C., NINAN, K. N., GROENINICKX, G. AND THOMAS, S.**(2000). "Styrene-butadiene rubber/natural rubber blends: Morphology, transport behavior, and dynamic mechanical and mechanical properties". Pág 1280-1303.
- [19] **GHOSH, S., KHASTGIR, D. AND BHOWMICK, A. K.**(1998). "Phase modification of SEBS block copolymer by different additives and its effect on morphology, mechanical and dynamic mechanical properties". Pág 2015-2025.
- [20] **GOYANES, S., LOPEZ, C. C., RUBIOLO, G. H., QUASSO, F. AND MARZOCCA, A. J.**(2008). "Thermal properties in cured natural rubber/styrene butadiene rubber blends". Pág 1525-1534.
- [21] **HABERMANN, R.**(1990). "Processing methods of thermoplastic elastomers based on sebs-block-copolymers (described using the example of thermolast-k)". Pág 150-152.
- [22] **HAFNER, O. T. AND GORITZ, D.**(1995). "Morphological investigations on sbs and sis triblock elastomers". Pág 778-&.
- [23] **HARRISON, D. J. P., JOHNSON, J. F. AND YATES, W. R.**(1982). "Aging of pressure-sensitive adhesives .1. stability of styrene-isoprene-styrene block co-polymer films at 95-degrees-c". Pág 865-869.
- [24] **HE, Y., DANIELS, E. S., KLEIN, A. AND ELAASSER, M. S.**(1997). "Hydrogenation of styrene-butadiene rubber (SBR) latexes". Pág 2047-2056.
- [25] IISRP, I. I. o. S. R. P.-. "SBR clasification".
- [26] **ISHIKAWA, T., TAKASA, K., YAMASHITA, T., MIZUNO, K. AND TAKEDA, K.**(2007). "Thermal behaviors and flame-retardancy of styrene-ethylene-butadiene-styrene-block copolymer containing various additives". Pág 156-161.

- [27] **LI, Y. T., LI, L. F., ZHANG, Y., ZHAO, S. F., XIE, L. D. AND YAO, S. D.**(2010). "Improving the Aging Resistance of Styrene-Butadiene-Styrene Tri-Block Copolymer and Application in Polymer-Modified Asphalt". Pág 754-761.
- [28] **LUENGO, C., ALLEN, N. S., EDGE, M., WILKINSON, A., PARELLADA, M. D., BARRIO, J. A. AND SANTA, V. R.**(2006). "Photo-oxidative degradation mechanisms in styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) triblock copolymer". Pág 947-956.
- [29] **MATHEW, I., GEORGE, K. E. AND FRANCIS, D. J.**(1994). "Viscous and elastic behavior of sebs triblock copolymer". Pág 51-59.
- [30] **MATZEN, D. AND STRAUBE, E.**(1992). "Mechanical-properties of sbr-networks .1. determination of cross-link densities by stress-strain-measurements".Pág 1-8.
- [31] **MERGLER, R. AND WENDORFF, J. H.**(1981). "Studies on the failure of sbs elastomers under ozone attack". Pág 894-902.
- [32] **NIESSNER, N., BENDER, D., SKUPIN, G. AND WAGENKNECHT, A.**(1995). "Sbs block-copolymers - structure, properties and applications". Pág 86-88.
- [33] **NIESSNER, N., KNOLL, K., SKUPIN, G., NAEGELE, P. AND BEUMELBURG, C.**(1997). "SBS copolymers for film extrusion", A66-&.
- [34] **OUYANG, C., WANG, S. F., ZHANG, Y. AND ZHANG, Y. X.**(2006). "Improving the aging resistance of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymer modified asphalt by addition of antioxidants". Pág 795-804.
- [35] **PEINADO, C., CORRALES, T., CATALINA, F., PEDRON, S., QUITERIA, V. R. S., PARELLADA, M. D., BARRIO, J. A., OLMOS, D. AND GONZALEZ-BENITO, J.**(2010). "Effects of ozone in surface modification and thermal stability of SEBS block copolymers". Pág 975-986.
- [36] **POLACCO, G., MUSCENTE, A., BIONDI, D. AND SANTINI, S.**(2006). "Effect of composition on the properties of SEBS modified asphalts". Pág 1113-1121.
- [37] **REINCKE, K., GRELLMANN, W., LACH, R. AND HEINRICH, G.**(2003). "Toughness optimization of SBR elastomers - Use of fracture mechanics methods for characterization". Pág 181-189.
- [38] **SHEN, M. AND KAEUBLE, D. H.**(1970). "On viscoelastic behavior of a styrene-butadiene-styrene (s-b-s) block copolymer".Pág 149-&.
- [39] **SUGIMOTO, M., SAKAI, K., AOKI, Y., TANIGUCHI, T., KOYAMA, K. AND UEDA, T.**(2009). "Rheology and Morphology Change with Temperature of SEBS/Hydrocarbon Oil Blends". Pág 955-965.
- [40] **THAVAMANI, P. AND BHOWMICK, A. K.**(1993). "Wear of natural-rubber and styrene-butadiene rubber vulcanizates at elevated-temperatures". Pág 239-247.

- [41] **TJONG, S. C., XU, S. A., LI, R. K. Y. AND MAI, Y. W.**(2002). "Mechanical behavior and fracture toughness evaluation of maleic anhydride compatibilized short glass fiber/SEBS/polypropylene hybrid composites". Pág 831-840.
- [42] **TSAI, Y., WU, J. H., LI, C. H., WU, Y. T. AND LEU, M. T.**(2010). "Optical Transparency, Thermal Resistance, Intermolecular Interaction, and Mechanical Properties of Poly(styrene-butadiene-styrene) Copolymer-Based Thermoplastic Elastomers". Pág 172-178.
- [43] **WANG, C. AND CHANG, C. I.**(1997). "Fracture energies of styrene-butadiene-styrene block copolymers .1. Effects of rate, temperature, and casting solvent". Pág 2003-2015.
- [44] **WANG, C. AND CHANG, C. I.**(1997). "Fracture energies of styrene-butadiene-styrene block copolymers .2. Strength at high temperatures". Pág 2017-2027.
- [45] **WEBER, T., OLIVEIRA, M. G., ZENI, M., CRESPO, J. S. AND NUNES, R. C. R.**(2008). "Processability of revulcanizable SBR compositions". Pág 217-224.
- [46] **WILKINSON, A., CLEMENS, M. L. AND HARDING, V. M.**(2004). "The effects of SEBS-g-maleic anhydride reaction on the morphology and properties of polypropylene/PA6/SEBS ternary blends". Pág 5239-5249.
- [47] **WRIGHT, T., JONES, A. S. AND HARWOOD, H. J.**(2002). "Enhancement of the high-temperature properties of an SEBS thermoplastic elastomer by chemical modification".Pág 1203-1210.
- [48] **YAMAOKA, I. AND KIMURA, M.**(1993). "Effects of morphology on mechanical-properties of a sbs triblock copolymer". Pág 4399-4409.
- [49] **ZHANG, B. Q., WONG, J. S. P., SHI, D., YAM, R. C. M. AND LI, R. K. Y.**(2010). "Investigation on the Mechanical Performances of Ternary Nylon 6/SEBS Elastomer/Nano-SiO₂ Hybrid Composites with Controlled Morphology". Pág 469-479.
- [50] **ZULFIQAR, S., AHMAD, Z., ISHAQ, M., SAEED, S. AND SARWAR, M. I.**(2007). "Thermal and mechanical properties of SEBS-g-MA based inorganic composite materials". Pág 93-100.