

# COMPATIBILIZACIÓN “IN SITU” DE MEZCLAS PS/PMMA MEDIANTE TERPOLÍMEROS DE BLOQUES-INJERTO PS-*b*-PB-*g*-PMMA

Helen Inciarte, Haydee Oliva\*

Laboratorio de Polímeros y Reacciones, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Maracaibo, Estado Zulia. Venezuela. Correo electrónico: [holiva@fing.luz.edu.ve](mailto:holiva@fing.luz.edu.ve)

## RESUMEN

Se evaluaron las morfologías desarrolladas en mezclas de poli(estireno) (PS)/poli(metacrilato de metilo) (PMMA) en presencia de copolímeros *block-graft* poli(estireno-*b*-butadieno)-*g*-metacrilato de metilo (PS-*b*-PB-*g*-PMMA). Tanto el PMMA como los terpolímeros, se obtuvieron durante la polimerización en disolución y por radicales libres de MMA en presencia de distintos copolímeros *tapered* poli(estireno-*b*-butadieno) (PS-*b*-PB) y PS homopolímero. El mezclado reactivo de PS/PMMA en presencia de copolímeros de *tapered* PS<sub>b</sub>PB con largos segmentos de PB, resultó una estrategia eficiente para la obtención de polimezclas de PS/PMMA compatibilizadas. La incompatibilidad del bloque butadiénico con los componentes de la mezcla, afectó la eficiencia de injerto del MMA sobre este bloque. La amplia distribución de composición de los copolímeros *tapered* usados y la gran incompatibilidad entre el PB y el resto de los componentes del sistema dio lugar a la formación de distintas estructuras que incluyeron micelas y agregados lamelares.

**Palabras claves:** polimezcla, compatibilización, copolímero de bloque-injerto, micelización.

## ABSTRACT

Morphologies of blends of poly(styrene) and poly(methyl methacrylate) (PS/PMMA) in the presence of *block-graft* poly(styrene-*b*-butadiene)-*g*-methyl methacrylate (PS<sub>b</sub>PB<sub>g</sub>PMMA) copolymers were investigated. Both the PMMA and the terpolymers were obtained through free-radical solution polymerizations of MMA in the presence of mixtures of *tapered* copolymers of poly(styrene-*b*-butadiene) (PS-*b*-PB) and PS homopolymer. The reactive blend of PS/PMMA in the presence of *tapered* PS<sub>b</sub>PB copolymers with long PB segments proved efficient for producing compatibilized PS/PMMA polyblends. The incompatibility between the butadiene block and the other polymeric components limited the grafting efficiency of MMA onto that block. The wide composition distribution of the employed tapered copolymers together with the incompatibility between the PB and the other system components gave rise to morphologies that included micelles and lamellar aggregates.

**Key Words:** polyblend, compatibilization, block-graft copolymer, micellization.

## 1. INTRODUCCIÓN

La mayoría de las mezclas poliméricas heterogéneas presentan pobres propiedades mecánicas como resultado de la débil adhesión entre las fases. Las propiedades de estos sistemas multifásicos dependen de la organización espacial de los componentes y de las características de la interfase.

Existen dos estrategias básicas para el control y estabilización de la morfología de polimezclas inmiscibles, los procesos de compatibilización física y la compatibilización reactiva [1,2]. La primera, se refiere a la adición de un tercer componente, en la mayoría de los casos copolímeros de bloque o de injerto, los cuales se ubican en la interfase polímero-polímero, reduciendo la tensión interfacial y permitiendo la obtención de una dispersión fina de la mezcla. En cambio, en la compatibilización reactiva se genera el agente compatibilizante directamente por reacción “*in situ*”. Esta última técnica, permite la compatibilización más eficiente y se aplica con éxito en mezclas de dos homopolímeros inmiscibles.

La concentración del copolímero en la mezcla y la arquitectura y composición del agente compatibilizante son los factores mas importantes en la compatibilización de mezclas polímericas mediante copolímeros como agentes emulsificantes de las fases: [2-6]. En varias publicaciones se ha investigado el uso de copolímeros con topologías bien definidas, y en general se ha reportado que los copolímeros de bloque son compatibilizantes más efectivos que los copolímeros de injerto [5,7,8].

En una mezcla formada por los homopolímeros A y B y un copolímero de bloques X-*b*-Z o de injerto X-*g*-Z, si -X y -Z son químicamente equivalentes a A y B, respectivamente, entonces la longitud de cada secuencia en el copolímero de bloques o de injerto debe ser mayor que la longitud de las cadenas de los homopolímeros a los cuales son afines. En caso contrario, se requieren altas interacciones atractivas para garantizar una reducción de la tensión interfacial y mejorar la adhesión entre las fases [3,9-11].

Algunos copolímeros no son efectivos como compatibilizantes, sino que se separan en microfases, formando micelas en alguna de las fases de la mezcla incompatible. *Adedeji et al* [12] estudiaron la localización de copolímeros de bloque poliestireno-polimetacrilato de metilo (PS-*b*-PMMA) en PMMA, poli(metacrilato de ciclohexilo) (PCHMA) y en mezclas de ambos, con el propósito de evaluar el efecto que ejerce el peso molecular del PMMA sobre el proceso de micelización del copolímero. Estos autores, reportaron que el copolímero se encuentra formando micelas cuando se mezcla con alguno de los homopolímeros, orientando sus segmentos hacia las fases a las cuales son afines. En el caso de la mezcla PMMA/PCHMA, variando el peso molecular del PMMA homopolímero, se observó que el copolímero dibloque PS-*b*-PMMA se ubica en la fase de PMMA cuando la masa molar del bloque metacrílico (PMMA) es menor respecto a la del PMMA. En caso contrario, el copolímero se localiza preferencialmente en la fase de PCHMA formando micelas invertidas.

La versatilidad de la polimerización por radicales libres en cuanto a las condiciones de reacción y el amplio intervalo de monómeros capaces de polimerizar por este mecanismo, permite la fabricación de una gran variedad de compatibilizantes mediante la inserción de unidades monoméricas sobre uno de los segmentos de un copolímero de bloque previamente producido aníonicamente, obteniéndose lo que se conoce como copolímeros de bloques-injerto X-*b*-Y-*g*-Z. [9,13,14]. Las morfologías desarrolladas en mezclas de dos homopolímeros demuestran que los copolímeros de bloques-injerto X-*b*-Y-*g*-Z presentan un comportamiento similar al de los copolímeros dibloque X-*b*-Z, dependiendo de la longitud del bloque conector del copolímero precursor (Y) y del número y longitud de las ramas injertadas (Z) [9,13-15].

*Hellmann et al* [13] investigaron la compatibilización de mezclas PS/PVC empleando distintos tipos de copolímeros: un copolímero de bloques PS-*b*-PMMA y dos copolímeros de bloques-injerto, uno con ramas de PMMA (PS-*b*-PB-*g*-PMMA), y otro con ramas formadas por un copolímero aleatorio de MMA y acrilato de metilo (MA) (PS-*b*-PB-*g*-P(MMA-*co*-MA)). La síntesis de estos materiales se llevó a cabo a partir de la polimerización radicalaria y en disolución de MMA o de MMA y MA en presencia del copolímero PS-*b*-PB. Se seleccionó un copolímero con el segmento conector de PB corto, con el propósito de obtener una rama injertada por molécula de copolímero dibloque. El terpolímero se ubicó en la interfacie cuando se incorporó a la mezcla PS/PVC, observándose un comportamiento compatibilizante similar entre el PS29-*b*-PMMA<sub>71</sub> y el PS44-*b*-PB-*g*-PMMA56.

La incorporación de unidades acrílicas o metacrílicas sobre copolímeros de bloque o injerto estireno-butadieno ha sido ampliamente estudiada [8-10,13,14,16-19]. En la Tabla 1 se resumen algunos trabajos relacionados con este tópico, los cuales se orientan en algunos casos hacia la optimización de las condiciones de reacción para la obtención de copolímeros con estructuras pre-establecidas; y en otros, a la evaluación de estos materiales como agentes compatibilizantes de mezclas poliméricas inmiscibles. En la Figura 1 se presentan algunas topologías de los terpolímeros que pueden obtenerse a partir de la polimerización de monómeros metacrílicos sobre copolímeros de injerto o de bloques con unidades butadiénicas y estirénicas [8, 9, 13, 14].

El objetivo de este trabajo consiste en evaluar las morfologías desarrolladas en mezclas de PS/PMMA en presencia de copolímeros de bloques-injerto PS-*b*-PB-*g*-PMMA. El homopolímero PS fue añadido desde el inicio de la reacción, mientras que tanto el PMMA como los copolímeros de bloques-injerto se obtuvieron durante la polimerización en disolución del MMA en presencia de distintos copolímeros *tapered* PS-*b*-PB, con largos segmentos de PB y diferentes composiciones.

Desde un punto de vista práctico, este sistema presenta varias ventajas: i) la presencia de disolvente y de PS desde el inicio de la reacción, favorece el mezclado a nivel molecular, ii) la obtención de la mezcla “*in situ*” garantiza que las ramas de PMMA en el copolímero tengan una longitud similar a la del PMMA homopolímero [20], iii) la fracción gomosa (en caso de separarse en fases) podría aportar resistencia al impacto, mientras que el PMMA mejoraría la resistencia química del material.

Tabla 1. Resumen de trabajos reportados en la literatura, relacionados con la incorporación de monómeros acrílicos en copolímeros poliestireno-polibutadieno.

Ref.	Copolímero	Polímero	Resultados
[8]	(PB- <i>g</i> -PS)- <i>g</i> -PMMA	PS/PVC	Se notó una reducción de la tensión interfacial. El terpolímero se ubicó preferencialmente en la interfase, formando una capa de aproximadamente 2 $\mu\text{m}$ de espesor. Concluyen que el terpolímero de injerto actúa como un agente emulsificante ideal.
[9,14]	PS- <i>b</i> -PB- <i>g</i> -PCHMA PS- <i>b</i> -PB- <i>g</i> -PMMA	PS/PVC	Se demuestra la calidad de los terpolímeros como agentes compatibilizantes, los cuales se disponen en la interfase formando una monocapa lamelar. El bloque corto de PB impide la continuidad de la capa butadiénica central, por lo que se observó una cadena de micelas en la interfase.
[13]	PS- <i>b</i> -PB- <i>g</i> -(CHMA- <i>co</i> -MA)	PS/PVC	La incorporación de acrilato de metilo (MA) en los injertos del terpolímero <i>block-graft</i> , condujo a la formación de micelas en el PS y de macrofases en el PVC.
[16]	SBS- <i>g</i> -PMMA		Se estudió el injerto de MMA sobre el copolímero tribloque estireno-butadieno-estireno (SBS), en dos disolventes diferentes, cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) y tetrahidrofurano (THF), empleando peróxido de benzoilo (BPO) o azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador. La combinación BPO- $\text{CHCl}_3$ condujo a la mayor eficiencia de injerto. A medida que se incrementó la concentración de caucho, aumentó la eficiencia de injerto pero disminuyó la velocidad de polimerización.
[17]	SBR- <i>g</i> -PMMA		Se injertó MMA sobre el copolímero estireno-butadieno (SBR), con o sin agitación y en presencia o no de un agente de transferencia de cadena (lauril mercaptano). La eficiencia de injerto fue independiente de ambos factores.
[18]	(PB- <i>b</i> -PS)- <i>g</i> -PMMA		El terpolímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MBS) se sintetizó en un proceso en emulsión, a partir del injerto del MMA sobre las partículas de latex de un copolímero estireno-butadieno. Se utilizó principalmente como modificador de impacto del PVC.
[19]	(PB- <i>b</i> -PS)- <i>g</i> -PMMA		Se sintetizó un MBS con una distribución de tamaño de partículas bimodal, mediante un proceso de polimerización en masa-suspensión de estireno y MMA en presencia de un copolímero dibloque PS <sub>b</sub> PB. La resina así obtenida presentó una excelente relación impacto/transparencia.

En comparación con otros trabajos relacionados con la copolimerización por injerto de monómeros vínilicos sobre copolímeros precursores basados en PB, nuestro sistema resulta más

complejo por tratarse de un medio de polimerización donde los componentes pueden separarse en macro- y microfases durante la reacción, con la posible formación de micelas del copolímero de bloques en la polimezcla, lo cual podría afectar el acceso a los sitios de injerto sobre el bloque gomoso del copolímero de partida.

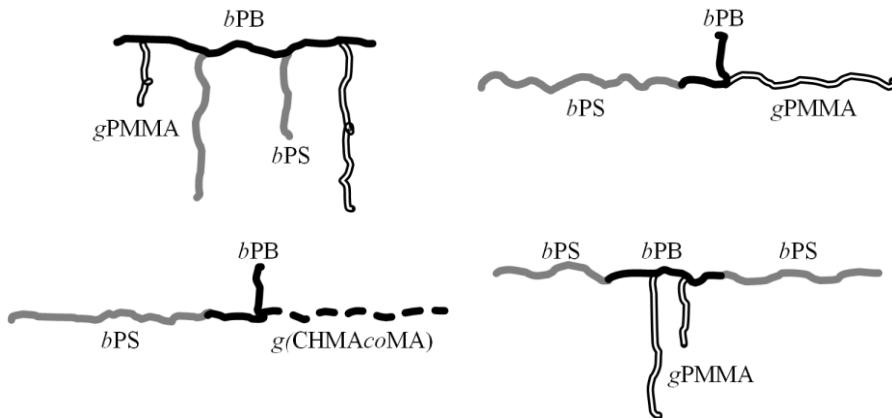


Figura 1. Posibles arquitecturas de los terpolímeros obtenidos a partir de la polimerización de monómeros metacrílicos sobre copolímeros de bloques y de injerto poliestireno-polibutadieno.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

**2.1 Materiales.** La humedad del MMA se eliminó usando  $\text{CaCl}_2$  y luego se purificó por destilación al vacío. El destilado se almacenó a baja temperatura y en atmósfera de nitrógeno. El tetrahidrofurano (THF) empleado como disolvente, se purificó mediante destilación atmosférica en presencia de ácido salicílico. El peróxido de benzoilo (BPO) se utilizó tal como se recibió.

Se utilizaron tres copolímeros **tapered** PS-*b*-PB, sintetizados mediante polimerizaciones aniónicas. Los mismos fueron suministrados por el *Centro de Investigación de Química Aplicada* (CIQA) (*Méjico*). Estos copolímeros designados como B1, B2 y B3 difieren en composición y masa molar. Además, presentan una distribución de composiciones y de masas molares que es función de la concentración de los comonomeros en la alimentación, de las relaciones de reactividad del estireno y el butadieno y de las condiciones de reacción. Sus composiciones promedio se determinaron a través de resonancia magnética nuclear  $^1\text{H-RMN}$  (*Bruker AM 300*), considerando las señales entre 6,2 y 7,4 ppm, correspondientes a los protones aromáticos del PS; y las señales de baja intensidad entre 4,7 y 5,7 ppm, asignables a los protones olefínicos del PB. Asimismo, la distribución de masas molares de cada copolímero precursor fueron determinados por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC). En la Tabla 2 se muestran los resultados.

Se sintetizó PS para adicionar a las mezclas reactivas y PMMA para la preparación de las mezclas físicas y para comparar la evolución de la conversión respecto a la del sistema heterogéneo

bajo estudio. Las condiciones de reacción para la síntesis de estos homopolímeros y las propiedades moleculares de todos los polímeros involucrados en el mezclado reactivo se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Características de los polímeros usados.

Polímero	Designación	Fracción másica de unidades butadieno	$\overline{M}_n$ (kg/mol)	$\overline{M}_w$ (kg/mol)	PD
PMMA <sup>a</sup>	PMMA	-	48	96	2,0
PS <sup>b</sup>	PS	-	30	69	2,3
PS- <i>b</i> -PB	B1	0,79	184	202	1,1
	B2	0,65	134	161	1,2
	B3	0,54	195	234	1,2

PD: Polidispersidad ( $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ )<sup>a</sup>: T = 70°C, [MMA] = 2,06 M, [BPO] = 0,01 M, t<sub>reacción</sub> = 6 h; <sup>b</sup>: T = 70°C, [S] = 2,93 M, [BPO] = 0,01 M, t<sub>reacción</sub> = 12 h.

**2.2. Compatibilización reactiva.** Todas las reacciones se llevaron a cabo en disolución y en atmósfera de nitrógeno, empleando THF como disolvente y BPO como iniciador. Se utilizó en todos los casos la misma concentración de unidades butadiénicas (0,2812 M) y estirénicas (0,9956 M). Así, a mayor fracción de estireno en el copolímero PS-*b*-PB, se requirió de una menor cantidad de PS para el ajuste de las composiciones.

Inicialmente, el PS y el copolímero PS-*b*-PB se disolvieron en THF, en un balón aforado durante 17 h, a temperatura ambiente y en ausencia de luz. Al final de este periodo, se incorporaron el MMA y el BPO según las cantidades indicadas para cada experimento en la Tabla 3. Luego de enrasar con THF, la disolución se trasvasó a un balón de tres bocas, donde transcurrió la polimerización isotérmica a 70°C durante 10 horas. Del proceso de polimerización resulta una mezcla de PS, PMMA, terpolímero de bloques-injerto (PS-*b*-PB-*g*-PMMA), MMA sin reaccionar y copolímero de bloque (PS-*b*-PB) residual.

Para evaluar la evolución de la conversión, se tomaron alícuotas de volumen variable a intervalos de 2 horas. El producto de reacción se precipitó con etanol frío para detener la polimerización y extraer el monómero que no reaccionó. Todas las muestras se secaron en un horno de vacío hasta alcanzar peso constante para su posterior caracterización. La conversión global de MMA se determinó gravimétricamente, sustrayendo las masas de PS y PS-*b*-PB de la masa de polímero precipitado y seco.

Tabla 3. Condiciones de reacción para la polimerización de MMA en presencia de PS/PS-*b*-PB<sup>a</sup>.

Experimento	Copolímero	Masa de	Fracción másica	Masa de	Fracción másica
-------------	------------	---------	-----------------	---------	-----------------

		PS- <i>b</i> -PB g	PS- <i>b</i> -PB %m/m	PS g	PS %m/m
1	B1	0,96	2,14	4,98	11,07
2	B2	1,17	2,59	4,76	10,58
3	B3	1,41	3,13	4,54	10,09

<sup>a</sup>: [BPO] = 0,01 M, T = 70°C, V = 50 mL, [MMA] = 2,06 M, t<sub>reacción</sub> = 10 h.

**2.3. Caracterización.** Algunas mezclas se caracterizaron mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) en un cromatógrafo *Waters 1515* provisto con un detector *Viskotek 200* y con un conjunto de 6 columnas *Styragel-6μm*<sup>®</sup>. Se usó THF como fase móvil y la curva de calibración “universal” se obtuvo utilizando patrones de PS.

La composición de las muestras extraídas se determinó por dos métodos: i) espectroscopia infrarroja con transformada de *Fourier* (FTIR) y ii) por balance de masas. En el primer caso, se empleó un espectrómetro *Nicolet Nexus 470* y se construyeron curvas de calibrado con mezclas de los componentes de composición conocida. Se tomaron en cuenta las siguientes señales: para el PB, la de 966 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la flexión *trans* C-H fuera del plano, para el PS el pico a 1.492 cm<sup>-1</sup> del estiramiento C=C-C aromático y para el PMMA el estiramiento C-O a 1.261 cm<sup>-1</sup>. Adicionalmente, se seleccionaron muestras de composición molar similar y se analizaron por cromatografía de capa fina (TLC) para verificar la presencia o no del copolímero *de bloque-injerto*. Para tal fin se emplearon metil etil cetona (MEK) o cloroformo (CHCl<sub>3</sub>) como disolventes de elución.

Se aplicó un proceso de extracción con disolvente a varias muestras con el propósito de aislar el copolímero de bloques-injerto del resto de los componentes de la mezcla. Se agregaron 10 mL de metil etil cetona (MEK) a 0,33 g de muestra y se agitó por 15 horas. La dispersión obtenida se centrifugó durante 5 horas a 6.000 rpm y 25°C. Se separaron dos fracciones: una insoluble (FI) y otra soluble (FS). El proceso se repitió, extrayendo previamente la fracción soluble. Esta fracción se precipitó posteriormente con etanol. Todas las fracciones se analizaron por TLC y únicamente se caracterizaron por FTIR las fracciones solubles.

Las muestras de las polimezclas seleccionadas fueron caracterizadas utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para ello, se incluyeron en Araldite® y se sometieron a vapores de OsO<sub>4</sub> durante 12 horas. Posteriormente, se llevaron a cabo cortes ultrafinos ( $d = 20-30$  nm) en un ultramicrotomo con cuchilla de diamante y se observaron estos cortes en rejillas de cobre (400 mesh). El OsO<sub>4</sub> oxida en mayor medida al PB que al PS, por lo que estos componentes presentan un color negro y gris, respectivamente, en todas las micrografías.

### 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Figura 2 se muestra la evolución de la conversión para todos los ensayos, incluyendo la homopolimerización de MMA a las mismas condiciones de reacción.

La mayor velocidad de polimerización cuando se incorporaron PS y copolímero PS<sub>b</sub>PB desde del inicio de la reacción, responde a la mayor viscosidad del medio que dificulta la difusión de los radicales crecientes y desfavorece las reacciones de terminación (Experimentos 1-3). La velocidad de reacción del MMA en presencia de PS<sub>b</sub>PB fue independiente de la composición del copolímero, debido a que en todos los casos se mantuvo aproximadamente constante la concentración molar de unidades butadiénicas (0,2812 M).

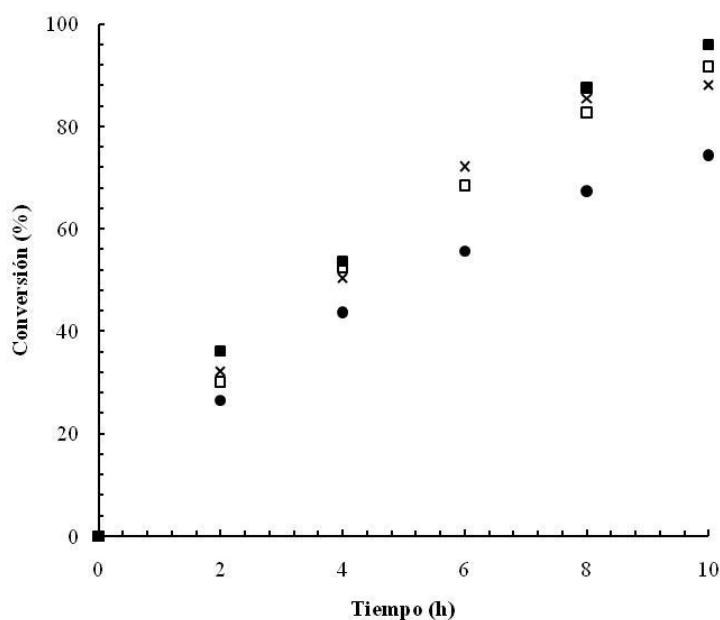


Figura 2. Evolución de la conversión global de MMA en presencia de una polimezcla PS/PS<sub>b</sub>PB. [BPO] = 0,01 M, [MMA] = 2,06 M, T = 70°C. (□) Experimento 1: Fracción<sub>PS</sub> = 0,111, Fracción<sub>B1</sub> = 0,021. (■) Experimento 2: Fracción<sub>PS</sub> = 0,106, Fracción<sub>B2</sub> = 0,026. (×) Experimento 3: Fracción<sub>PS</sub> = 0,101, Fracción<sub>B3</sub> = 0,031. (●) Homopolimerización de MMA, [MMA] = 2,06 M.

Las composiciones globales de los productos de reacción se presentan en la Tabla 4, las cuales se determinaron tanto por FTIR como a través del balance de masas. Las diferencias encontradas entre las composiciones medidas por ambos métodos en un mismo experimento se deben posiblemente a la disolución de las moléculas de menor masa molar en el no-solvente utilizado y a la sensibilidad del método de FTIR cuando se trata de mezclas de tres polímeros, debido a la dificultad para la construcción de la curva de calibración.

Tabla 4. Resultados globales de la polimerización de MMA en presencia de PS/PS-*b*-PB.

Exp	Copolímero	t (h)	Conversión de MMA %	% p/p obtenidos por FTIR			% p/p obtenidos por balance de masa		
				$X_B$	$X_S$	$X_{MMA}$	$X_B$	$X_S$	$X_{MMA}$
1	B1	2	30	12	34	55	9	57	34
		4	52	10	32	58	7	46	47
		6	68	14	28	58	6	42	52
		8	83	7	24	69	5	36	59
		10	92	6	19	75	5	33	62
2	B2	2	36	-	-	-	8	53	39
		4	54	12	29	59	7	45	48
		6	≈ 100	13	28	59	6	42	52
		8	88	9	23	68	5	35	60
		10	96	10	27	63	5	31	64
3	B3	2	32	11	37	52	8	56	36
		4	50	11	34	55	7	46	47
		6	72	13	32	55	6	41	53
		8	85	9	29	62	5	35	60
		10	88	8	23	69	5	35	60

En la Figura 3 se presentan algunos cromatogramas TLC típicos correspondientes a muestras de los productos de la reacción a las conversiones de MMA señaladas. La señal desplazada con el frente del eluyente en los cromatogramas corresponde a PS libre, el cual presenta una coloración característica (rosa) cuando se revela con vapores de iodo. También se observa la señal del PMMA solapada con otra señal distinta a la del copolímero precursor, atribuible al terpolímero de bloques-injerto PS-*b*-PB-*g*-PMMA, la cual fue evidente en todos los casos.

Para el análisis de las propiedades moleculares se seleccionaron muestras de composición teórica similar para cada experimento (Tabla 4). En la Figura 4 se muestran las distribuciones de las masas molares (DMM) de estas mezclas, del PS añadido, del copolímero dibloque y del PMMA sintetizado para efectos de comparación.

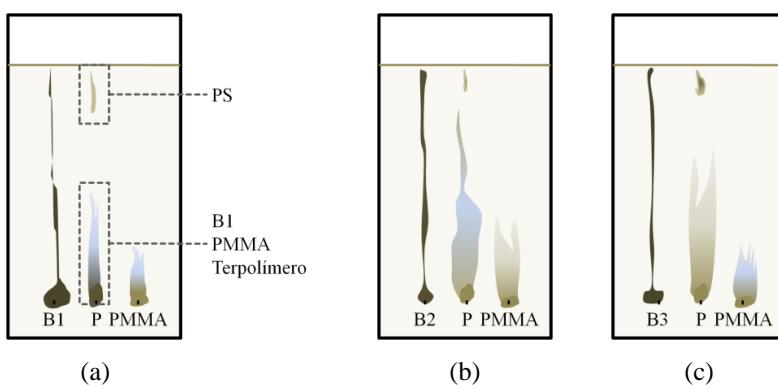


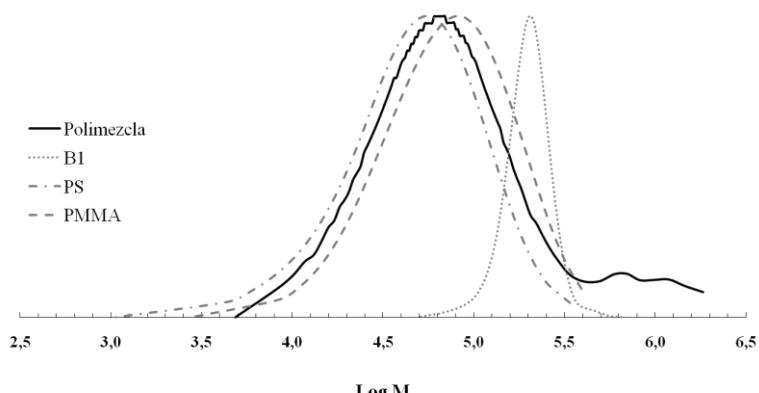
Figura 3. Cromatogramas TLC de las polimezclas. Eluyente:  $\text{CHCl}_3$  (a) Experimento 1: Conversión MMA = 83% (b) Experimento 2: Conversión MMA = 88% (c) Experimento 3: Conversión MMA = 72%.

Se observa la coexistencia de especies de distinta masa molar en el producto de reacción, un pico en la zona de menores masas molares, consistente con la presencia de homopolímeros libres (PS, PMMA); y uno o varios picos con masas molares promedio más altas respecto a las del copolímero precursor, assignable al terpolímero de bloques-injerto. El solapamiento de algunas de estas últimas señales con respecto a la del copolímero obedece al amplio rango de composiciones característico de los copolímeros *tapered* usados en la síntesis. Es decir, las fracciones del copolímero ricas en estireno tendrán menos sitios de injerto que aquellas ricas en butadieno y por lo tanto, aparecerán menos desplazadas respecto a la señal del copolímero dibloque. También se observa que la señal para el terpolímero derivado de B1 con mayor fracción másica de butadieno, está más desplazada a la zona de altos pesos moleculares que la correspondiente a B3 de menor contenido de butadieno, lo cual puede relacionarse con la presencia de más de una rama por bloque de PB, debido a la mayor disponibilidad de carbonos alílicos en los segmentos butadiénicos de B1. Sin embargo, la intensidad relativa de los picos asignados al terpolímero es superior en el caso de B3. Estos resultados sugieren una mayor eficiencia de injerto con el copolímero B3.

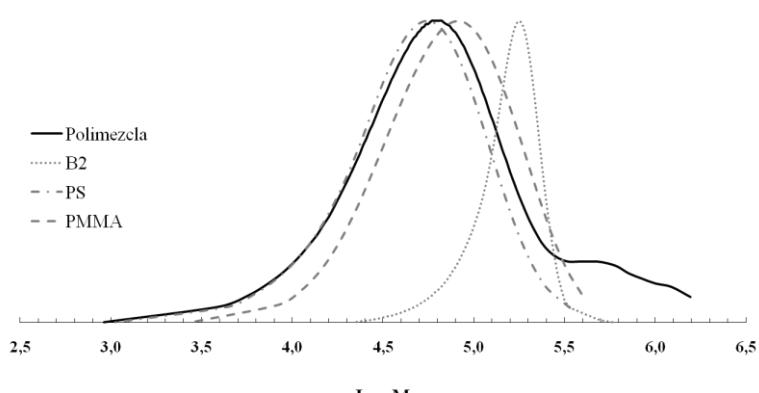
Se intentó determinar la eficiencia de injerto del MMA en el bloque butadiénico, mediante un proceso de extracción con MEK. En caso de que la extracción fuera efectiva, la fracción insoluble estaría formada por el terpolímero de bloques-injerto y por el copolímero de bloques residual, mientras que la fracción soluble estaría compuesta por los homopolímeros libres, PS y PMMA. Debido al carácter *tapered* de los copolímeros, es posible que las fracciones ricas en estireno se solubilicen en el disolvente extractor. Por esta razón, se llevó a cabo la extracción con MEK a los copolímeros puros, observándose que parte del copolímero migraba hacia el disolvente. Esta afinidad fue superior en la medida en que aumentó la concentración másica de estireno en el copolímero. Para tomar en cuenta este efecto, se aplicó un factor de corrección a la masa de insolubles para las muestras producidas durante el mezclado reactivo. Sin embargo, en todos lo

casos, se obtuvo que la masa de insolubles corregida fue menor que la masa de copolímero de bloques PS-*b*-PB empleado como precursor (Tabla 5). Este resultado aparentemente contradictorio puede explicarse si se considera que parte del terpolímero PS-*b*-PB-*g*-PMMA migró hacia la fracción soluble, posiblemente debido a la gran cantidad de monómero injertado. Si la eficiencia de injerto fuera muy alta, la incorporación de unidades metacrílicas a la goma aumentaría su afinidad por la MEK.

(a)



(b)



(c)

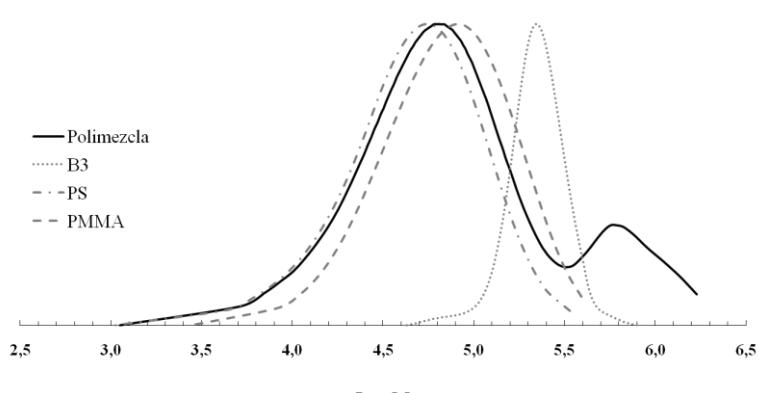


Figura 4. DMM de las polimezclas.  $t_{reacción} = 6$  h (a) Exp. 1: Conversión MMA = 68 %. (b) Exp. 2: Conversión MMA  $\approx 100$  %. (c) Exp. 3: Conversión MMA = 72%.

Con el fin de corroborar la presencia del terpolímero en las fracciones solubles, se analizaron cualitativamente las mismas por TLC y por FTIR. En la Figura 5 se presenta el espectro correspondiente a la fase soluble (FS) del Experimento 2. Se destacan las bandas de absorción infrarroja a  $1.492\text{ cm}^{-1}$  y a  $1.261\text{ cm}^{-1}$ , características de los enlaces aromáticos C=C-C del estireno y del estiramiento de los enlaces C=O y C-O del MMA, respectivamente. Adicionalmente, se observa una señal a  $966\text{ cm}^{-1}$  assignable a la flexión *trans* fuera del plano de los enlaces C-H del PB, evidenciando la presencia del terpolímero de injerto y/o copolímero de bloque residual (rico en estireno).

La fracción soluble de esta misma muestra se analizó por TLC, utilizando  $\text{CHCl}_3$  (Figura 5b) o MEK (Figura 5c) como disolventes de elución. Con ambos disolventes, se notó la presencia de los homopolímeros constituyentes de la mezcla y una señal al inicio de la placa atribuible a la presencia de caucho en esta fracción.

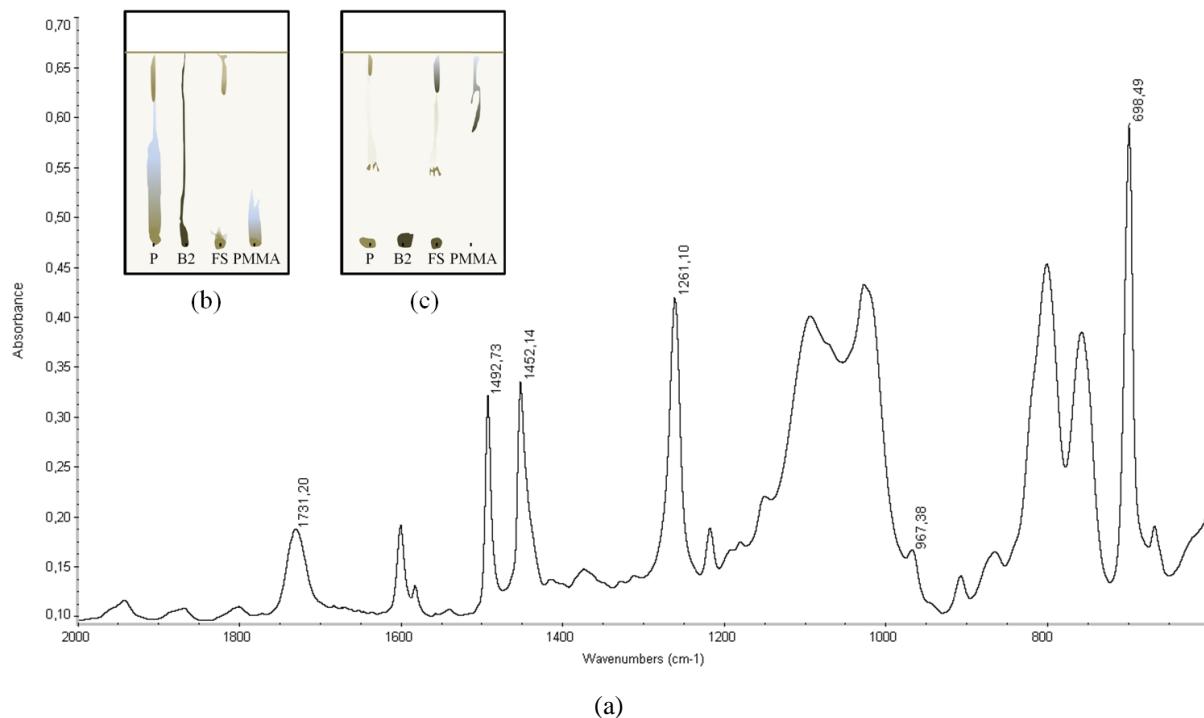


Figura 5. Caracterización de la FS del experimento 2, Conversión de MMA = 36%. (a) Espectro FTIR. (b) Cromatograma. Disolvente:  $\text{CHCl}_3$ . (c) Cromatograma. Disolvente: MEK.

Estos resultados están en acuerdo con los de *Jian y Wilkie* [16], quienes copolimerizaron por injerto MMA sobre un copolímero de tribloque SBS. Estos autores reportaron cierta solubilidad del terpolímero en acetona, en especial de aquel con mayor índice de injerto.

En función del análisis anterior, se tiene que a mayor arrastre del terpolímero, mayor será la diferencia entre la masa de insolubles y la masa de PS-*b*-PB y se tendrá la eficiencia de injerto mas

alta. Pese a que en todos los experimentos la concentración de unidades butadiénicas fue semejante, se esperaba que el copolímero con mayor contenido de butadieno tuviera una eficiencia de injerto mayor. En contra de lo esperado la diferencia entre la masa de insolubles y la de copolímero añadido fue menor cuando se empleó el copolímero con la fracción butadiénica mas alta (B1) (Tabla 5). Este comportamiento inesperado puede explicarse debido a que en la medida en que crece la longitud promedio de las secuencias butadiénicas en los copolímeros con mayor fracción del polímero insaturado, puede producirse la segregación de este bloque en el medio de reacción y por lo tanto, aumentar la dificultad de acceso a los potenciales sitios de injerto. Es posible que con este copolímero se produzca una mezcla de copolímero sin reaccionar en el seno del microdominio y terpolímero con mas de una rama injertada por molécula de copolímero generado en los estos sitios mas expuestos.

Tabla 5. Resultados del proceso de extracción con MEK. Fracciones Insolubles.

Exp.	Copol	Conversión de MMA %	Masa de copolímero PSbPB en la muestra mg	Masa de la fracción insoluble mg	Masa de la fracción insoluble corregida mg
1	B1	30	35	20	21
2	B2	36	40	6	-
3	B3	32	50	3,4	11

Evidentemente, la técnica de extracción con disolventes resultó ineficiente para la separación del terpolímero del resto de los componentes de la mezcla. Se presume que las ramas injertadas de MMA presentan un peso molecular similar o ligeramente menor al del PMMA sintetizado a las mismas condiciones de reacción ( $M_n = 48 \times 10^3$  g/mol,  $M_w = 96 \times 10^3$  g/mol) [20].

A continuación, se discuten las morfologías desarrolladas por las mezclas una vez precipitadas con metanol (sin tratamiento térmico previo), a las conversiones de MMA señaladas. Para efectos de comparación, se prepararon mezclas con los mismos componentes, pero en ausencia del terpolímero de bloques-injerto (PS-*b*-PB/PS/PMMA (14:28:58% m/m)). En casi todos los casos el PMMA es la fase mayoritaria y continua de color blanco en las micrografías.

En la Figura 6 se muestra la morfología de la mezcla B1/PS/PMMA. Se observan macrodominios de PS en la fase continua de PMMA. Es posible distinguir la ubicación del copolímero B1 por la coloración adoptada por el bloque butadiénico (negro). La afinidad conferida por el bloque PS y la incompatibilidad con el PMMA explican la segregación del copolímero en la fase PS en forma de macrodominios.

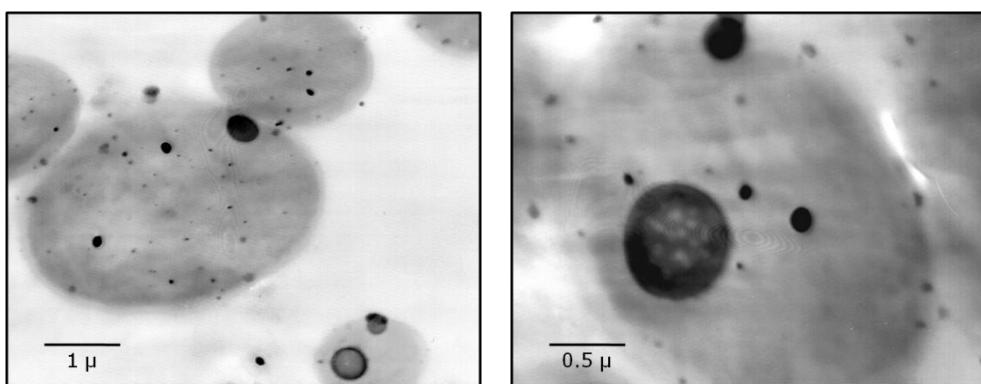


Figura 6. Micrografías de la polimezcla ternaria B1 (0,25 g)/PS (0,34 g)/PMMA (0,82 g).

Un examen mas detallado de estas micrografías, revela que B1 se encuentra formando micelas. Estas estructuras probablemente se originan a partir de la segregación del copolímero de acuerdo con su composición y con la longitud de los segmentos estirénicos; las cadenas con segmentos de estireno (PS) más cortos respecto a las cadenas del homopolímero análogo ( $M_{nbPS} < M_{nhPS}$ ), se agregan y forman parte del núcleo de estas estructuras; mientras que, en la interfase B1-PS se encuentra el copolímero con el PS semejante al PS homopolímero de las partículas dispersas.

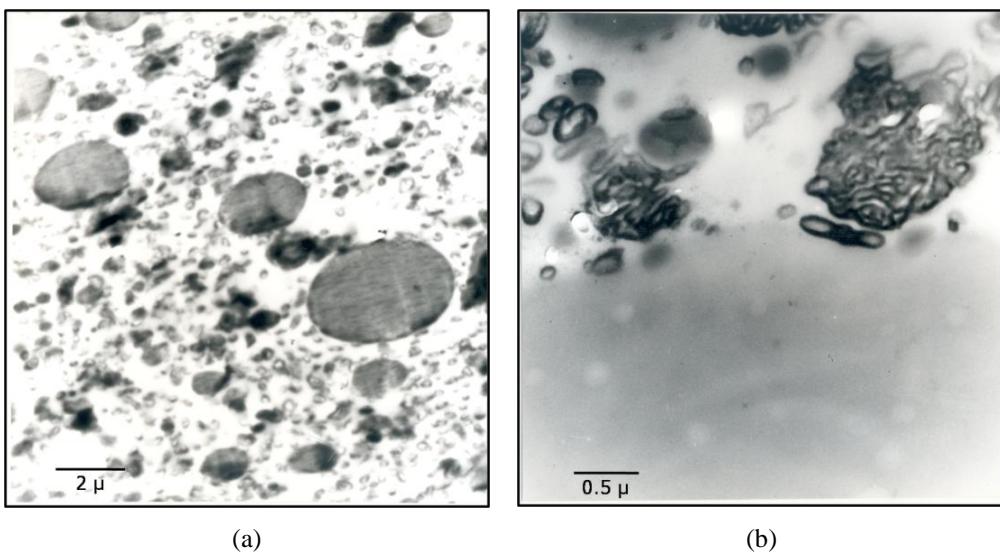


Figura 7. Micrografías de la polimezcla con B1, experimento 1. Conversión del MMA = 83%.

En la Figura 7, se presentan las micrografías correspondientes a la polimezcla del experimento 1, donde el PS se encuentra como fase dispersa en una matriz de PMMA. Es evidente que las partículas de PS presentan un diámetro promedio de partícula inferior al obtenido en la mezcla B1/PS/PMMA preparada a las mismas condiciones, indicando la mayor interacción entre los componentes que conforman el sistema multifásico, debido a la presencia del terpolímero de bloques-injerto. Asimismo, en la Figura 7 b) a mayor magnificación, se observa la formación de

aglomerados lamelares de copolímero B1. La incompatibilidad entre las largas secuencias de butadieno (*b*PB) en el copolímero B1 y el resto de los componentes (el PS adicionado y el PMMA producido durante la síntesis), favorece la formación de estas estructuras. Estos agregados estarían presentes desde el inicio de la reacción, lo cual justifica que la inserción de unidades metacrílicas se produzca solo sobre los segmentos butadiénicos más expuestos.

En las micrografías de la polimezcla ternaria B2/PS/PMMA (Figura 8), además de notarse microdominios irregulares de PS dentro de una fase continua de PMMA, igual que en el caso anterior, se observa el copolímero B2 concentrado preferencialmente en la fase PS.

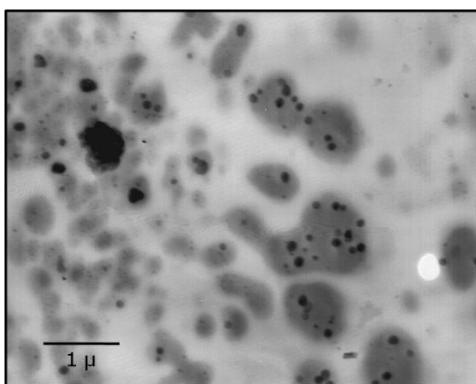


Figura 8. Micrografía de la polimezcla ternaria B2 (0,25 g)/PS (0,24 g)/PMMA (0,67 g).

Por el contrario, en la Figura 9, correspondiente a la polimezcla PS/PMMA en presencia del terpolímero B2-*g*-PMMA, se observan partículas de PS con una distribución de tamaños ancha, repartidas uniformemente en la matriz de PMMA.

La mejor dispersión de esta fase en comparación con el experimento 1, es consistente con una eficiencia de injerto mas alta, acorde con los resultados discutidos anteriormente.

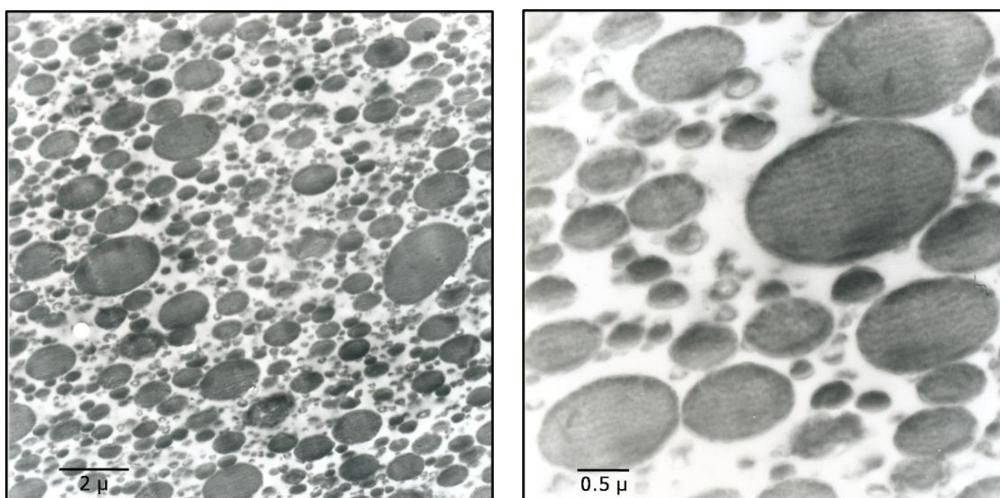


Figura 9. Micrografías de la polimezcla con B2, experimento 2. Conversión MMA = 88%.

En la Figura 10 se muestran las micrografías de la polimezcla B3/PS/PMMA, constituida principalmente por copolímero B3 rico en estireno, formando estructuras lamelares dentro de los microdominios de PS y PMMA. En este caso, debido a que para mantener la composición de estireno constante la cantidad de PS libre añadido a la mezcla fue muy baja en relación a la de B3, el copolímero se encuentra en algunas regiones de la matriz metacrílica.

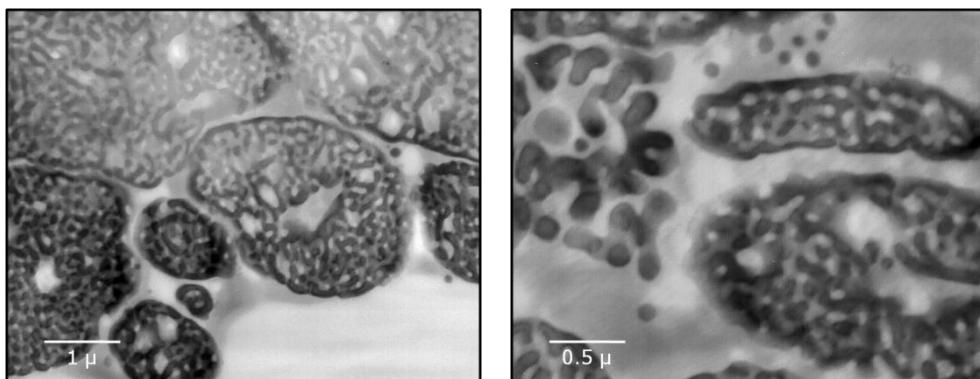


Figura 10. Micrografías de la polimezcla B3 (0,25 g)/PS (0,15 g)/PMMA (0,56 g).

En la Figura 11 correspondiente a la muestra del experimento 3, se observa una morfología cocontinua conformada por dominios irregulares de PMMA, PS, terpolímero B3-*g*-PMMA y copolímero B3 residual. En este caso, se conjugan dos efectos a) en la mezcla de reacción inicial se mantuvo constante la concentración de las unidades estirénicas en todos los experimentos. Debido a que B3 es mas rico en PS que sus pares B1 y B2, la cantidad de PS añadido al inicio de la reacción fue menor. b) Si a esto se suma el hecho de que la conversión de MMA fue menor y además, el MMA polimerizado se distribuye entre las ramas del copolímero de bloque-injerto y el homopolímero, teniéndose en este caso la eficiencia de injerto mas alta, la cantidad de PMMA libre es menor y probablemente semejante a la de PS libre. Según la morfología poco desarrollada de esta muestra, la inversión de fases ocurre a conversiones de MMA por encima del 72%.

Por otra parte, el terpolímero *block-graft* se ubicó parcialmente en la interfase, formando micelas (Figura 11b)). Estos resultados están en acuerdo con los reportados por *Braun et al* [9], quienes observaron un comportamiento similar en mezclas de PS/PVC/PS-*b*-PB-*g*-PMMA. En la Figura 12 se presenta esquemáticamente la interpretación molecular de estas estructuras, en las cuales el bloque butadiénico se encuentra segregado en la interfase, mientras que los segmentos del bloque PS (punteado) y de PMMA (línea continua gris) se encuentran orientados hacia las fases ricas en PS y PMMA, respectivamente.

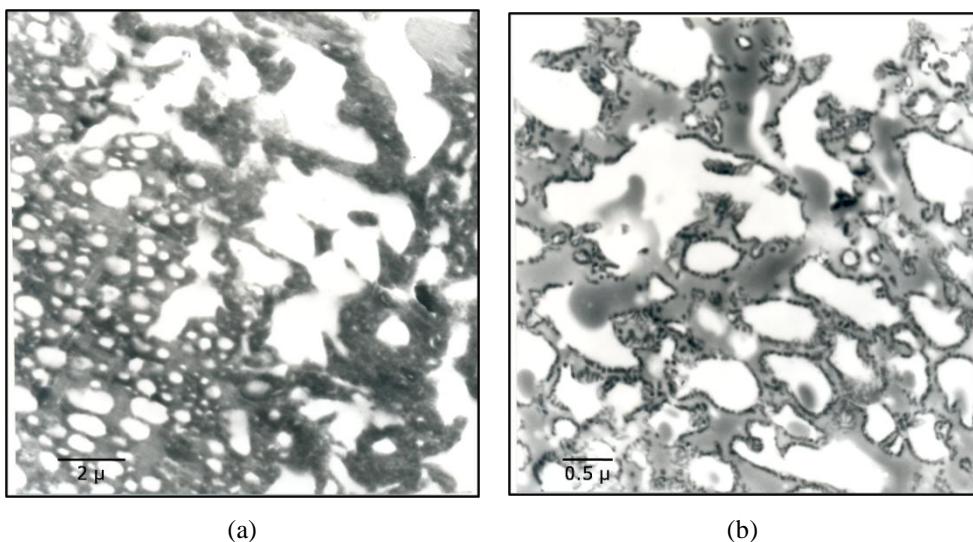


Figura 11. Micrografías de la polimezcla con B3, experimento 3. Conversión de MMA = 72%.

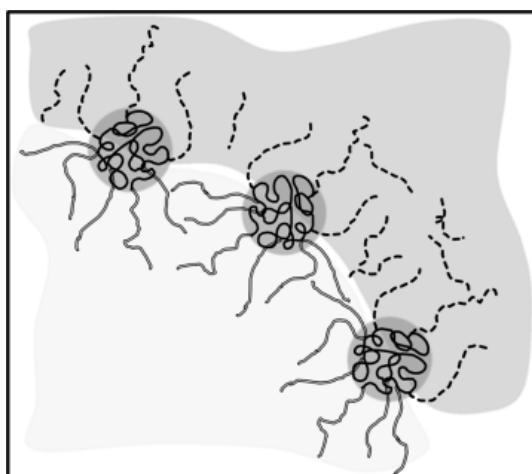


Figura 12. Representación esquemática de las estructuras micelares en la interfase PS-PMMA (Experimento 3).

## 5. CONCLUSIONES

La mezcla reactiva de PS/PMMA en presencia de copolímeros de *tapered* PS-*b*-PB con largos segmentos de PB, resultó una estrategia eficiente para la obtención de polimezclas compatibilizadas.

La incompatibilidad del bloque butadiénico con los componentes de la mezcla, afectó la eficiencia de injerto del MMA sobre este bloque. La amplia distribución de composición de los copolímeros *tapered* usados y la gran incompatibilidad entre el PB y el resto de los componentes del sistema dio lugar a la formación de distintas estructuras que incluyó la formación de agregados lamelares. Estos agregados podrían limitar el acceso de los radicales primarios hacia los hidrógenos alílicos del PB para la generación de sitios de injerto.

La extracción con metil etil cetona resultó ineficiente para la separación del terpolímero del resto de los componentes de la mezcla, debido posiblemente a la gran cantidad de monómero injertado. En próximos trabajos se evaluará la efectividad de la precipitación fraccionada en la separación de los componentes de la mezcla.

**Agradecimientos.** A FUNDADESARROLLO, al Instituto de Superficies y Catálisis, al Laboratorio de Polímeros de la Facultad de Ciencias y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de la *Universidad del Zulia*, y a los técnicos *Pedro Salas* de la *Universidad Francisco de Miranda y José Prin* de la *Universidad de Oriente*.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1) Joseph S, Lauprêtre F, Negrell C, Thomas S "Compatibilising action of random and triblock copolymers of poly(styrene–butadiene) in polystyrene/polybutadiene blends: A study by electron microscopy, solid state NMR spectroscopy and mechanical measurements", *Polymer*, **46**, 9385 (2005)
- 2) Vranješ N, Lednický F, Kotek J, Baldrian J, Rek V, Fortelný I, Horák Z "Compatibilization efficiency of styrene–butadiene block copolymers as a function of their block number", *J Appl Polym Sci.* **108**, 466 (2007)
- 3) Jiang M, Xie H "Miscibility and morphology in block copolymer/homopolymer blends", *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 977 (1991)
- 4) Horák Z, Hlavatá D, Hromádková J, Kotek J, Hašová V, Mikešová J, Pleska A "Effect of selected structural parameters of styrene–butadiene block copolymers on their compatibilization efficiency in polystyrene/polybutadiene blends", *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **40**, 2612 (2002)
- 5) Harrats C, Fayt R, Jérôme R "Effect of block copolymers of various molecular architecture on the phase morphology and tensile properties of LDPE rich (LDPE/PS) blends", *Polymer*, **43**, 863 (2002)
- 6) Zhang C, Feng L, Gu X, Hoppe S, Hu G "Efficiency of graft copolymers as compatibilizers for immiscible polymer blends", *Polymer*, **48**, 5940 (2007)
- 7) Park J, Kim H, Jo W "Effect of the molecular of graft copolymer on the interfacial behavior between two inmiscible homopolymers: A Monte Carlo simulation", *Polym. Bull.*, **40**, 607 (1998)
- 8) Braun D, Fischer M, Kozera A "Bigrift terpolymers with polybutadiene backbone and styrene as well as methyl methacrylate grafts", *Eur. Polym. J.*, **32**, 791 (1996)
- 9) Braun D, Fischer M, Hellmann G "Block-graft copolymers as compatibilizers in polymer blends", *Polymer*, **37**, 3871 (1996)
- 10) Braun D, Andradi L, Fischer M, Dietz M "Stabilized polymer blends", *J. Macromol Sci: Part A: Pure and Appl. Chem.*, **A33(7)**, 857 (1996)
- 11) Hellmann G, Dietz M "Random and block copolymers a compatibilizers", *Macromol Symp.*, **170**, 1 (2001)
- 12) Adedeji A, Lyu S, Macosko C "Block copolymers in homopolymer blends: interface vs micelles", *Macromolecules*, **34**, 8663 (2001)
- 13) Hellmann G, Dietz M, Fischer M "The architectures of compatibilizing copolymers in blends", *J. Macromol Sci.: Phys.*, **B35(3-4)**, 477 (1996)
- 14) Fischer M, Hellmann G "Block-graft copolymers on the basis of a styrene-butadiene diblock copolymer", *Polymer*, **37**, 4547 (1996)
- 15) Zhang H, Ruckenstein E "Graft, block-graft and star-shaped copolymers by an *in situ* coupling reaction", *Macromolecules*, **31**, 4753 (1998)
- 16) Jian D, Wilkie C "Chemical initiation of graft copolymerization of methyl methacrylate onto styrene-butadiene block copolymer", *J. Polymer Sci.*, **35**, 965 (1997)
- 17) Cangialosi D, Lindsay C, McGrail P, Spadaro G "Study of methyl methacrylate polymerization in the presence of rubbers", *Eur. Polym. J.*, **37**, 535 (2001)

- 18) Terlemezyan L, Mihailov M, Kamburova L, Ivanova B, Gantchev B, Ivanova G “Preparation and investigation of methyl methacrylate-butadiene-styrene graft copolymers and their mixtures with poly(vinyl chloride)”, *Acta Polymerica*, **40**(4), 279 (1988)
- 19) Takahashi J, Watanabe H, Nakamoto J, Arakawa K, Todo M, *Polym. J.*, **38**, 835 (2006)
- 20) Wetton R, Moore J, Fox B “Structure of solution grafted polybutadiene”, *Makromol. Chem.*, **132**, 135 (1970)
- 21) Cameron G, Qureshi M, *J. Polym. Sci.*, **18**, 3149 (1980)