

# REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA  
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

MARACAIBO - VENEZUELA



Una Revista Internacional Arbitrada  
que está indizada en las publicaciones  
de referencia y comentarios:

- Science Citation Index (SCIEExpanded)
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Zentralblatt Für Mathematik
- Current Mathematical Publications
- MathSci (online database)
- Revenct
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

## Distribution of the components between the phases obtained from blends of a styrene-butadiene star-copolymer and polystyrene or polybutadiene

*Areanna Molero, Rosa García, Eliezer Velásquez, Haydee Oliva*

*Laboratorio de Polímeros y Reacciones, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. E- mail: holiva@fing.luz.edu.ve*

### Abstract

With the objective of clarifying the phenomena taking place during the synthesis of high impact polystyrene (HIPS), polymeric mixtures between polystyrene (PS) or polybutadiene (PB) and a star-shaped poly(styrene-butadiene) copolymer (BC) were prepared using ethylbenzene (EB) as a solvent. The molar mass of PS, the BC concentration and the total mass fraction of the PS were varied. The morphology of some of the mixtures or isolated phases was observed by transmission electron microscopy. It was found that the stability of the homopolymer/BC/EB blends increased when their viscosity and affinity between its components were higher. Both, the affinity and the distribution of the components when demixing occurred, were dependent upon the concentration of BC and the relationship between the molar masses of the blocks in BC and each one of the homopolymers investigated. The mixtures PS/BC were stable, except for the case with the high PS molar mass and the highest BC concentration. In this case and also for the PS - rich isolated phase, BC exhibited lamellar microdomains dispersed in a continuous PS-rich phase. The number and diameter of these microdomains were dependent upon the BC concentration in the PS matrix.

**Keywords:** demixing, polymers blends, star-block copolymer, polystyrene, polybutadiene

## Distribución de los componentes entre las fases obtenidas a partir de mezclas de un copolímero tipo estrella estireno-butadieno y poliestireno o polibutadieno

### Resumen

Con el propósito de esclarecer los fenómenos que tienen lugar durante la síntesis del poliestireno de alto impacto (HIPS), se prepararon mezclas poliméricas utilizando poliestireno (PS) o polibutadieno (PB) y un copolímero tipo estrella estireno-butadieno (BC), empleando etilbenceno (EB) como solvente. Se varió la masa molar del PS, la concentración de BC y la fracción másica total de PS. Las morfologías de algunas de las mezclas o fases aisladas, se observaron por microscopía electrónica de transmisión. Se encontró que las mezclas homopolímero/BC/EB fueron más estables cuanto mayores fueron su viscosidad y la afinidad entre sus componentes. Tanto la afinidad como el reparto de los componentes cuando ocurrió desmezclado, fueron función de la concentración de BC y de la relación entre las masas molares de los bloques de BC y cada uno de los homopolímeros investigados. Las mezclas PS/BC fueron estables, excepto para el caso de PS con alta masa molar y la mayor concentración de BC. En este caso y también para la fase aislada rica en PS, BC exhibió microdominios lamelares dispersos en una fase continua rica en PS. El número y el diámetro de estos microdominios fueron dependientes de la concentración de BC en la matriz de PS.

**Palabras clave:** desmezclado, mezclas poliméricas, copolímero tipo estrella, poliestireno, polibutadieno

## Introducción

En trabajos previos [1,2] se investigó la estabilidad de las emulsiones PB/PS/BC/St con el objetivo de esclarecer en un sistema simplificado algunos de los fenómenos que ocurren durante la síntesis del poliestireno de alto impacto (HIPS). En ambos trabajos se emularon a nivel experimental polimerizaciones de St en presencia de PB y un copolímero estireno-butadieno dibloque [1] o tipo estrella [2], simulando conversiones cercanas a la región donde ocurre la inversión de fases. Velásquez *et al.* [2] midieron la viscosidad de las mezclas, monitorearon su separación en macrofases y caracterizaron las fases aisladas por microscopía electrónica de transmisión. Con base en sus resultados, concluyeron que la estabilidad/inestabilidad de las emulsiones aceite/aceite depende de la viscosidad del sistema y de la afinidad entre las cadenas de los polímeros presentes. La presencia de una fase continua de PS de baja masa molar reduce la viscosidad y favorece el desmezclado. Una alta concentración de copolímero en la mezcla provoca la separación de una fase independiente rica en copolímero cuando el PS tiene una alta masa molar.

Varios autores han aplicado técnicas de extracción con solventes para la separación de los componentes presentes en el HIPS. Casis *et al.* [3] calcularon la eficiencia de injerto del PS, recuperando el PS libre del resto de los polímeros presentes en la muestra a través de la técnica de extracción con MEK. Gando *et al.* [4], también utilizaron esta técnica para determinar la eficiencia de injerto del St sobre el PB en la síntesis de nanocompuestos de HIPS. Por otro lado, Peng [5], en su estudio sobre los niveles de entrecruzamiento y el grado de injerto en el HIPS separó el gel de la fracción soluble de PS mediante una solución de MEK/*N,N* dimetilformamida (DMF) por ciclos sucesivos de agitación/centrifugación. Estenez *et al.* [6] utilizaron MEK/DMF para extraer la masa de PS del HIPS total y calcular gravimétricamente la eficiencia de injerto del St.

Este trabajo complementa al publicado anteriormente [2], pues aporta información acerca del comportamiento del copolímero tipo estrella en sistemas PB/BC/solvente y PS/BC/solvente, no contemplados previamente. Adicionalmente, se determinó la composición de cada una de las fases separadas espontáneamente, cuando tuvo lugar el desmezclado, mediante la combinación de varias técnicas analíticas.

## Procedimiento Experimental

En primer lugar, se llevó a cabo la preparación de mezclas de un copolímero tipo estrella estireno-butadieno (BC) con los homopolímeros de PS y PB por separado, en EB como solvente. En las mezclas se usaron distintas fracciones másicas de PS de alta y baja masa

molar. Se investigaron diferentes concentraciones de BC para simular experimentalmente el incremento de la eficiencia de injerto del St o del butadieno (B). La eficiencia de injerto del St está definida por la relación entre la masa de PS en el BC y la masa de PS total en el sistema (PS libre + PS presente en BC). Del mismo modo, la eficiencia de injerto del B se define como la relación entre la masa de PB en BC y la masa de PB total en el sistema (PB libre + PB presente en BC).

## Diseño Experimental

Se prepararon 9 mezclas de PS o PB con un BC comercial KK38 provisto por Phillips. La composición y distribución de masas molares del copolímero se determinaron en un trabajo previo [2] por RMN  $C^{13}$  (23 % m/m unidades butadiénicas, 77 % m/m unidades estirénicas) y por SEC ( $\overline{M}_n = 114000$  Da y PD= 1,54). El copolímero utilizado contiene nominalmente 4 ramas por molécula, exhibiendo un bloque central de PB y 4 bloques externos de PS. Sin embargo, el cromatograma de refracción diferencial DR reportado para este copolímero [2] es del tipo multimodal y sugiere la presencia de una mezcla de especies con 4, 3, 2 o 1 ramas/molécula con masas molares medias de 190000, 140000, 85000 y 45000 Da, respectivamente. Suponiendo que la polimerización aniónica fue ideal, la longitud de cadena de los bloques de PS y PB puede estimarse a partir de la composición del copolímero y de su masa molar. En ese caso, la masa molar media de una rama de PS sería de 35000 g/mol y la del PB de 10000 Da. Se usaron las absorbancias a 966  $cm^{-1}$  (atribuida al enlace *trans* del PB) y a 699  $cm^{-1}$  (asignable al grupo fenilo del St), para detectar la presencia de estos grupos funcionales en el sistema. Por FTIR, la relación de absorbancias Abs 966  $cm^{-1}$ /Abs 699  $cm^{-1}$  para BC fue de 0,1568. En todos los casos se usó etilbenceno (EB), debido a que ofrece la ventaja de ser similar estructuralmente al estireno y no supone el riesgo de que ocurra polimerización como cuando se usa el estireno como solvente. El diseño experimental con las cantidades empleadas de cada componente se muestra en la Tabla 1. Para efectos de comparación se usó un PS de alta masa molar ( $PS_H$ ) ( $\overline{M}_n = 119100$  Da y PD=1,8) suministrado por Estirenos del Zulia y otro PS de baja masa molar ( $PS_L$ ) ( $\overline{M}_n = 36100$  y PD=2,10) sintetizado en el Laboratorio de Polímeros y Reacciones de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Zulia. En todas las mezclas se usó un PB medio *cis* con  $\overline{M}_n = 84000$  Da y PD =1,68 provisto por Eni (Italia), grado Intene 50A. Las cantidades de EB y de cada homopolímero se mantuvieron constantes y se modificó la eficiencia de injerto de butadieno ( $E_{iB}$ ) o de St ( $E_{iSt}$ ), cambiando la masa de copolímero (ver Tabla 1).

## Preparación de las mezclas

Para la preparación de las mezclas se usó un mezclador mecánico digital tipo hélice IKA RW20. La velocidad de agitación se mantuvo en 500 rpm por 24

h, tomando como  $t=0$  el momento en que se terminó de añadir el último polímero al matraz. El orden de adición fue: EB, homopolímero, BC. Al finalizar las 24 h, se detuvo la agitación y se tomaron muestras para: a) medir la viscosidad, b) monitorear la evolución del volumen de las fases, c) obtener las macrofases aisladas de las mezclas inestables, d) medir la viscosidad de las fases separadas en los casos donde fue posible, según el volumen disponible de cada fase.

### Mediciones de viscosidad

La medición de viscosidad ( $\eta$ ) se llevó a cabo a temperatura ambiente en un viscosímetro Brookfield Digital modelo DV-I a diferentes velocidades de deformación. Inicialmente, se midió la viscosidad de soluciones en EB al 6% p/p de las siguientes especies utilizadas en las mezclas: BC, PB y PS<sub>H</sub>. Se tomaron 2 alícuotas de 20-24 mL de cada mezcla, inmediatamente después de las 24 h de agitación. Ambas se emplearon para medir la viscosidad a temperatura ambiente (22°C) y a diferentes velocidades de deformación.

### Separación y extracción de las fases

Se tomaron muestras de todas las mezclas para verificar la estabilidad de las dispersiones. Se monitoreó la separación

espontánea en macrofases durante 30 días y se midieron los volúmenes de las fases en los casos donde ocurrió desmezclado. Una vez transcurrido este lapso, se procedió a extraer cuidadosamente alícuotas de las macrofases separadas. Seguidamente, las muestras se precipitaron con metanol y el sólido recuperado se secó en un horno al vacío hasta peso constante. Se midieron las masas de las alícuotas y de cada fase presente en el tubo, con la finalidad de tener la información necesaria para efectuar el balance de masas. El procedimiento se llevó a cabo por duplicado y/o triplicado para comprobar la reproducibilidad. Asimismo, cuando fue posible, se midió también la viscosidad de las macrofases resultantes y se determinó la composición de las fases por extracción con solventes.

*Caracterización y determinación de la distribución de los componentes entre las fases.*

En las mezclas donde tuvo lugar la separación espontánea, la composición de cada fase y de las fracciones solubles e insolubles obtenidas de las extracciones con solvente fueron determinadas mediante la combinación de balances de masas, técnicas espectroscópicas y de extracción con solventes. Las cantidades de EB en cada una de las fases se obtuvieron por diferencia entre las masas húmeda y seca de cada fase por duplicado o triplicado. El valor que se reporta es el promedio de los valores reproducibles.

Tabla 1. Composición de las mezclas preparadas.

Mezcla	Exp	PB (g)	PSL (g)	PSH (g)	BC (g)	Polímero (g)	St <sub>BC</sub> (g)	B <sub>BC</sub> (g)	E <sub>ist</sub> (%)	E <sub>IB</sub> (%)	EB (g)
PB/BC/EB	1	12,0000	0	0	2,5066	14,5666	1,9301	0,5765	100	4,68	
	2	12,0000	0	0	7,5200	19,5200	5,7904	1,7296	100	12,60	
	3	12,0000	0	0	12,5334	24,5334	9,6507	2,8827	100	19,37	
PS/BC/EB	4L	0	37,6000	0	2,5066	40,1066	1,9301	0,5765	4,9	100	150,4
	4H	0	0	37,6000	2,5066	40,1066	1,9301	0,5765	4,9	100	
	5L	0	37,6000	0	7,5200	45,1200	5,7904	1,7296	13,3	100	
	5H	0	0	37,6000	7,5200	45,1200	5,7904	1,7296	13,3	100	
	6L	0	37,6000	0	12,5334	50,1334	9,6507	2,8827	20,4	100	
	6H	0	0	37,6000	12,5334	50,1334	9,6507	2,8827	20,4	100	

L: Experimento con PS<sub>L</sub>. H: Experimento con PS<sub>H</sub>. St<sub>BC</sub>: B<sub>BC</sub>: Fracciones de St y de butadieno en el copolímero, respectivamente.

### Caracterización de las fases por FTIR

Las fases fueron analizadas por FTIR con la finalidad de identificar los componentes presentes. Los espectros se tomaron sobre películas obtenidas por *casting* a partir de soluciones de las muestras en cloroformo. Para tal fin, se empleó un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier, SHIMADZU IR Prestige-21. El software utilizado para el manejo y procesamiento de los espectros fue IR Solution®.

### Extracción con solvente

Con el propósito de seleccionar el solvente extractor más eficiente, se realizaron pruebas de solubilidad de todos

los polímeros empleados en la preparación de las mezclas. Se usaron metil-etil-cetona (MEK), éter de petróleo y una solución MEK/*N,N* dimetilformamida (DMF) 50:50. Se prepararon soluciones de 0,15 g de polímero/5mL de solvente se sometieron a agitación por aproximadamente 12 h. Transcurrido este lapso, se verificó la presencia de polímero en el sobrenadante por precipitación con metanol. El solvente extractor seleccionado para el PS fue la MEK, pues permitió la recuperación cuantitativa del PS y del BC rico en PS añadido originalmente a las mezclas usadas en estas pruebas.

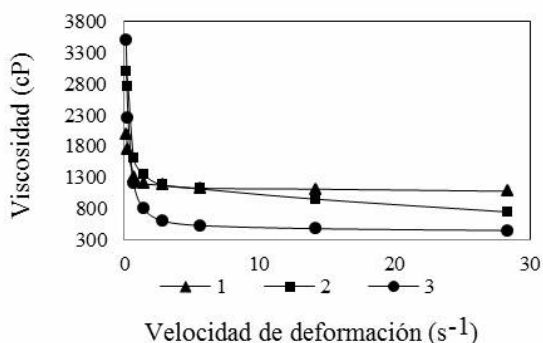
En un tubo de centrifuga previamente pesado se agregaron 0,3 g de muestra y 10mL del solvente extractor

MEK. La dispersión se sometió a 12 h de agitación y luego a centrifugación en una centrifuga Hettich Universal L-2059 por un período de 2 h a 6000 rpm. Se extrajo la fracción soluble, se precipitó el polímero en metanol frío bajo agitación y se secó al vacío con calentamiento a 35 °C. A las fracciones insolubles provenientes de las fases superiores se les agregaron 10 mL adicionales de MEK, se sometieron dos (2) veces más al proceso ya descrito y finalmente se secaron al vacío hasta peso constante. Las fracciones solubles e insolubles se caracterizaron por FTIR. Finalmente, se determinó la composición de las fases en base seca, combinando los resultados de la extracción con solventes, técnicas espectroscópicas y balances de masa.

## Resultados y Discusión

### Viscosidad de las mezclas

#### Viscosidad de soluciones de los homopolímeros y del copolímero en EB



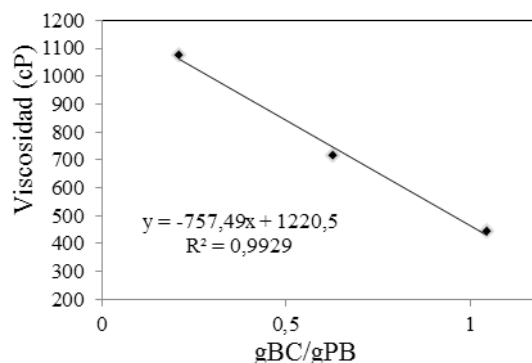
**Figura 1.** Viscosidad de las mezclas PB/BC/EB a distintas  $E_{IB}$ , en función de la velocidad de deformación.

Varios autores [7, 8] han propuesto ecuaciones para predecir la viscosidad de líquidos inmiscibles. La mayoría de estas ecuaciones, incorporan como parámetros la fracción en volumen y el diámetro de las gotas de la fase dispersa y las viscosidades de las fases continuas y dispersa. En este sistema, donde se espera incompatibilidad entre el PB y el BC, ocurre una separación de fases, donde la fase continua estuvo formada por PB/EB y la dispersa por BC/EB. En la medida en que aumenta la fracción en volumen de BC, de menor viscosidad respecto al PB, disminuye la viscosidad. En el Exp. 3 donde la masa de BC fue mayor que la de PB, dependiendo del reparto del EB entre las fases, es posible que se haya producido una inversión de fases, convirtiéndose la fase BC/EB en la fase continua determinante de la viscosidad del medio. Cabe destacar que bajo las condiciones de estudio, en todos los casos se observó un comportamiento pseudoplástico a bajas

Como se mencionó previamente, se midieron las viscosidades de soluciones de cada polímero por separado (PS<sub>H</sub>, BC y PB al 6 % m/m). Los fluidos se ajustaron al modelo de la ley de potencia para fluidos no newtonianos y las viscosidades siguieron el orden  $\eta_{PB} > \eta_{PSH} \cong \eta_{BC}$ .

#### Viscosidad de las mezclas PB/BC/EB

En la Figura 1 se presentan las viscosidades de las mezclas PB/BC/EB (Exps. 1-3) a diferentes  $E_{IB}$  y velocidades de deformación. Se aprecia que al aumentar  $E_{IB}$ , disminuye proporcional y linealmente la viscosidad, a pesar del incremento en el porcentaje de sólidos asociado (Figura 2). Esta tendencia se observa más claramente cuando se grafica la relación g BC/g PB Vs. viscosidad a una velocidad de deformación de 28,4 s<sup>-1</sup>. Esta velocidad de deformación fue seleccionada en función del intervalo donde se obtienen lecturas más confiables de acuerdo con los criterios establecidos para las mediciones con el viscosímetro Brookfield utilizado en este trabajo.



**Figura 2.** Comportamiento de la viscosidad con la relación másica BC/PB a 28,4 s<sup>-1</sup>.

velocidades de deformación y newtoniano a velocidades por encima de 1,41 s<sup>-1</sup>. [8]

### Estabilidad de las mezclas

La Figura 3 muestra la evolución de los niveles de las fases separadas de las mezclas homopolímero/copolímero durante los primeros 30 días después de su preparación y las fracciones volumétricas al final de este período. Para el caso de las mezclas PB/BC/EB, se aprecia que éstas fueron más inestables en la medida en que incrementó la concentración de BC. Todas las mezclas PB/BC/EB se separaron espontáneamente en 3 fases siendo más rápida esta separación al aumentar la concentración de BC (30, 12 y 6 días para % de BC de 17,28, 38,52 y 51,09, respectivamente) (Figura 3), es decir, la fase media apareció más rápidamente en el caso del Exp. 3 con la mayor

concentración de BC. Las mezclas de BC con PS<sub>L</sub> (de baja masa molar) fueron estables en todas las composiciones investigadas (4<sub>L</sub>, 5<sub>L</sub> y 6<sub>L</sub>). La afinidad entre el PS<sub>L</sub> y el BC puede asignarse a similitudes entre las masas molares del PS<sub>L</sub> y el bloque de PS en BC. Las similitudes entre las masas molares del bloque de PS en el copolímero y la del PS<sub>L</sub>, explicaría el micromezclado entre estos dos materiales. El homopolímero de St podría disolverse en el bloque de PS de BC en el rango de composiciones de las mezclas estudiadas. Resultados similares han sido reportados por diferentes autores con respecto al efecto de la longitud de los bloques en la compatibilización de polimezclas. [2, 9]

La estabilidad de las mezclas PS<sub>H</sub>/BC/EB indica que el BC puede formar una fase dispersa estable hasta una determinada concentración, por encima de la cual el BC se separa en una fase independiente libre del homopolímero, (en el caso de las mezclas con PS<sub>H</sub>) o de PB (en el caso de las mezclas con PB). El mayor % de unidades estirénicas en BC, explica su mayor afinidad por el PS y la mayor estabilidad de las mezclas con PS<sub>H</sub>. Por el contrario, la baja concentración de unidades butadiénicas en BC, propicia la incompatibilidad con el PB, haciendo las mezclas con este homopolímero más inestables.

En general, se encontró una relación directa entre la viscosidad de las mezclas y el tiempo para el inicio del desmezclado: cuanto más viscosa, la mezcla es más estable.

### Composición y viscosidad de las fases separadas a partir de las mezclas

La extracción con MEK solo se aplicó a la fase superior (FS), pues las fases inferiores (FI) y medias (FM) fueron ricas en PS (Exp. 6H) y en BC (Exps. 2 y 3), siendo este copolímero soluble en MEK debido a la alta proporción de St en su estructura. Por esta razón, las

composiciones de FI y FM fueron calculadas a través de balances de masa, o bien mediante FTIR, haciendo uso de la curva de calibración PB/PS de la Ecuación 1:

$$Abs(966\text{ cm}^{-1}/699\text{ cm}^{-1}) = 0,3778 (\%PB/\%PS) \quad (\text{Ec. 1})$$

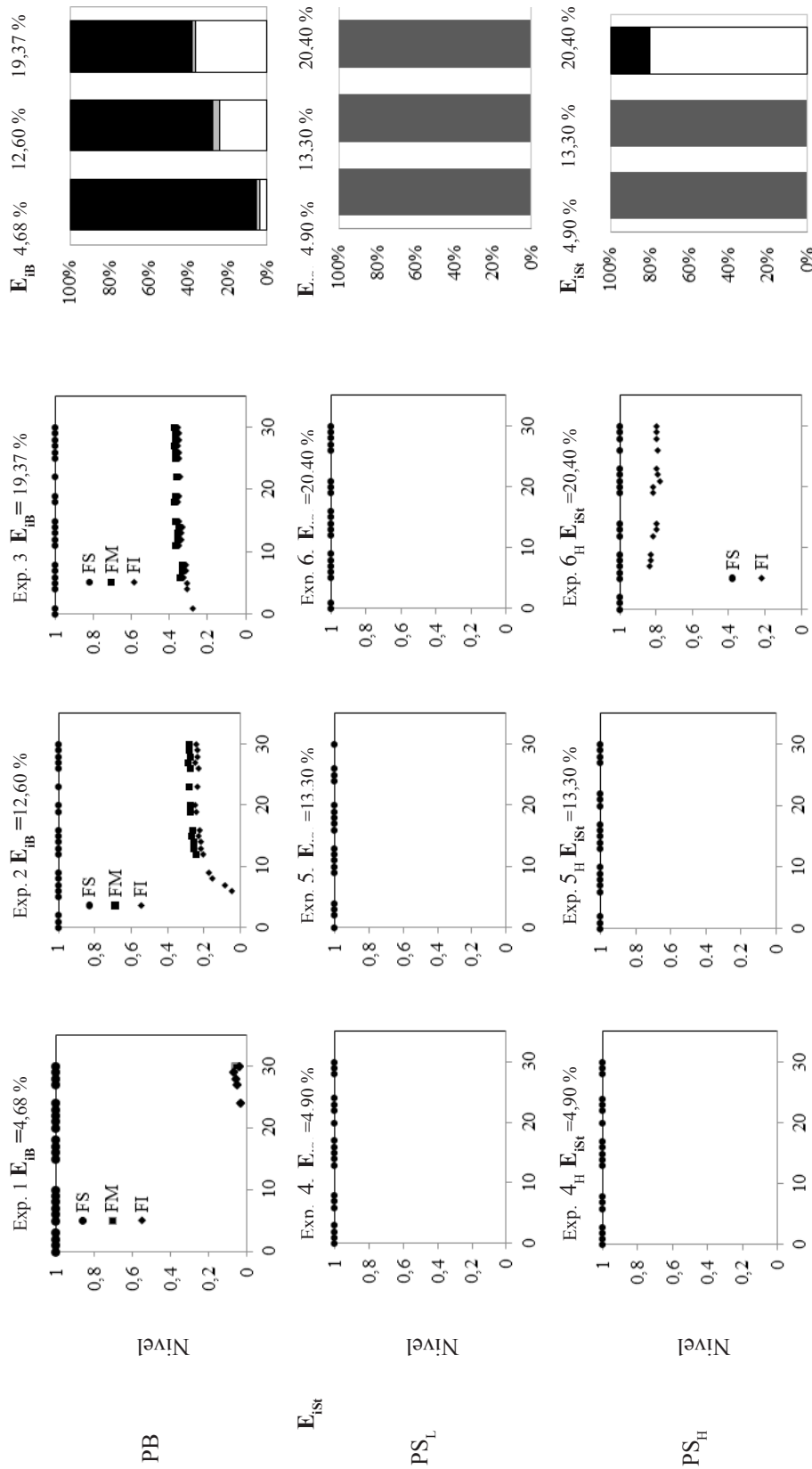
### Mezclas PB/BC/EB

Las mezclas se separaron en 3 fases, si bien los bajos volúmenes de FI y FM para la menor E<sub>IB</sub>, impidió su extracción y análisis. Las relaciones de absorbancia medidas por FTIR revelaron la presencia de PB y BC en ambas fases ya que todos los cocientes de absorbancia entre las señales características del PB y del PS (Abs 966 cm<sup>-1</sup>/Abs 699 cm<sup>-1</sup>) fueron mayores que el correspondiente al BC (es decir, >0,1568). Además, el componente mayoritario en la fase superior para ambos experimentos fue el PB y el de las fases inferiores fue el BC. La Tabla 2 presenta la composición de cada fase y la distribución o reparto de los componentes de las mezclas entre las fases al final del periodo de 30 días.

Como se mencionó previamente, la composición de las FS rica en PB se determinó mediante la técnica de extracción con MEK. La fracción soluble de esa fase está compuesta por BC y la fracción insoluble por PB. En ambos experimentos (2 y 3 en la Tabla 2) se obtuvieron composiciones similares con bajas desviaciones porcentuales, independientemente de la concentración de copolímero estudiada: FS rica en PB, FI rica en BC y FM formada únicamente por BC. También se notó que el % EB fue similar en todos los casos y que el reparto del solvente fue consistente con el del polímero total R<sub>pol</sub>; es decir, que el solvente migra a la fase más rica en polímero.

Tabla 2. Composición de cada fase y distribución de los componentes de las mezclas entre las fases.

Exp. N <sup>o</sup>	Fase	Proporción en masa de cada fase en base húmeda (%)	Composición de cada fase en base húmeda			Reparto de los componentes entre las fases			
			BC %	PB %	EB %	R <sub>pol</sub> %	R <sub>BC</sub> %	R <sub>PB</sub> %	R <sub>EB</sub> %
2	FS	73,58	1,16	9,93	88,91	69,99	19,35	98,69	74,05
	FM	3,35	12,83	0	87,17	2,53	10,20	0	3,46
	FI	23,07	13,47	0,42	86,11	27,48	70,45	1,31	22,49
3	FS	60,90	1,85	11,92	86,23	58,03	16,50	96,26	61,39
	FM	3,61	11,24	0	88,76	1,51	5,36	0	3,97
	FI	35,48	15,69	0,79	83,52	40,46	78,14	3,74	34,64
6 <sub>H</sub>	Fase	(%)	BC %	PS %	EB%	R <sub>pol</sub> (%)	R <sub>BC</sub> %	R <sub>PS</sub> %	R <sub>EB</sub> %
	FS	17,96	23,83	0	76,17	16,11	64,38	0	17,14
	FI	82,04	2,68	22,53	74,79	84,00	35,62	100	82,86



**Figura 3.** Evolución de los niveles de las fases en las mezclas homopolímero/copolímero durante los 30 días posteriores a su preparación. Nivel final de cada fase

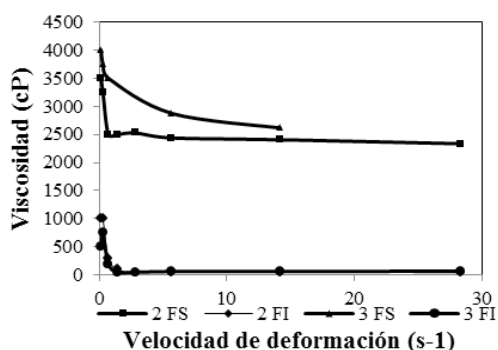
Como era de esperar, la FS de estas mezclas fue más viscosa que la FI (Figura 4), debido a que las primeras son ricas en PB. La FS de la mezcla 3 posee un porcentaje de PB ligeramente más alto respecto a la FS para la mezcla 2 y una menor proporción de EB, por esta razón su viscosidad fue levemente superior. Sin embargo, las viscosidades de las FI fueron prácticamente iguales para ambos experimentos, ya que tanto el porcentaje de sólidos como la composición fueron similares en esta fase (Tabla 2).

### Mezclas PS/BC/EB

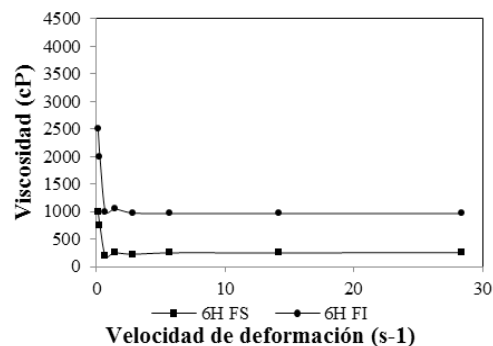
En el caso de las mezclas PS/BC, sólo hubo desmezclado en el Exp. 6<sub>H</sub> con alta concentración de copolímero BC (alta  $E_{isc}$ ) y PS de alta masa molar. La composición de las dos fases de esta mezcla no pudo determinarse por extracción con

solvente ya que tanto el BC como el PS son solubles en MEK. En cambio, se determinó mediante FTIR y balances de masa. Para este caso, la aparición de la señal a  $966\text{ cm}^{-1}$  revela la presencia del copolímero pues es el único componente con unidades butadiénicas agregado a estas mezclas.

Los resultados de la Tabla 2 indican que la FS está compuesta únicamente por BC, ya que la relación de absorbancia  $966\text{ cm}^{-1}/699\text{ cm}^{-1}$  es semejante a la del BC. En la FI, la relación  $966\text{ cm}^{-1}/699\text{ cm}^{-1}$  es menor que la del copolímero BC, lo que indica la presencia tanto de BC como de PS en esta fase, cuya composición fue calculada por balance de masas. El componente en mayor proporción fue PS<sub>H</sub> (ver Tabla 2). Las viscosidades de las fases separadas para la mezclas 6<sub>H</sub> (Figura 5), fueron consistentes con su composición.



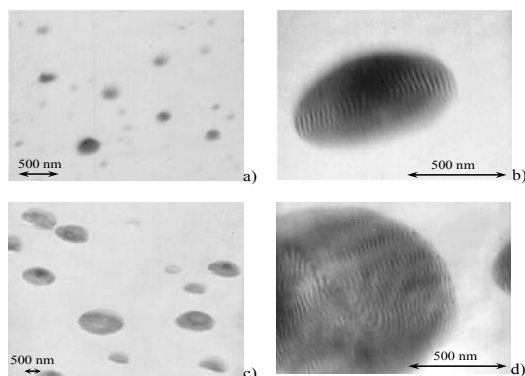
**Figura 4.** Viscosidad de las fases de mezclas PB/BC/EB (Exps 2 y 3) en función de la velocidad de deformación.



**Figura 5.** Viscosidad de las fases de mezclas PS/BC/EB (Exp 6<sub>H</sub>) en función de la velocidad de deformación.

La Figura 6 muestra las morfologías de la mezcla 4H y de la FI (rica en PS) de la mezcla 6H termodinámicamente estables obtenidas por *casting*. Se verifica lo siguiente: a) en ambos casos la fase continua (clara) es PS y la fase dispersa está formada por BC, la cual muestra la estructura lamelar característica de este copolímero;

b) como era de esperar, el tamaño de los dominios de la fase dispersa es mayor para la FI de la mezcla 6H que para la mezcla compatible 4H, debido a que en el primer caso, la concentración del copolímero en esa fase fue mayor (10,62%), respecto a la concentración de BC en la mezcla 4H compatibilizada (6,25%).



**Figura 6.** Morfología final en ausencia de solvente para la mezcla 4H (a) y la FI de la mezcla 6H (c). A baja magnificación se observa una fase continua de PS y una fase dispersa de BC. A una alta magnificación se muestran las partículas de BC con estructura lamelar para la mezcla 4H (b) y FI de la mezcla 6H (d).



## Conclusiones

Se presenta un estudio experimental sobre el desmezclado en sistemas compuestos por PB/BC/EB y PS/BC/EB, con el propósito de profundizar sobre algunos aspectos, como el reparto de los componentes entre las fases. Se investigó el comportamiento de todos los componentes en conjunto, en un sistema simplificado que simulaba experimentalmente los fenómenos que tienen lugar en el HIPS. Este trabajo constituye un avance en la comprensión sobre el HIPS por cuanto a) existen HIPS que se producen únicamente empleando St y copolímeros St-B con distintas topologías y b) aporta información respecto a lo que sucede a altas conversiones de B, representadas por los experimentos efectuados a altas  $E_{iB}$ . Se verificó que las mezclas homopolímero/BC/EB fueron más estables cuanto mayores fueron su viscosidad y la afinidad entre sus componentes. La afinidad y el reparto de los componentes cuando hubo desmezclado, fue función de la composición de BC y de la relación entre las masas molares de los bloques de BC y cada uno de los homopolímeros investigados. La morfología del copolímero disperso en las fases ricas en PS fue similar tanto cuando ocurrió el desmezclado espontáneo, como cuando las mezclas PS/BC fueron macroscópicamente estables.

En trabajos futuros, continuará empleándose EB a temperaturas más altas, para tratar de alcanzar una aproximación más cercana a los fenómenos que tienen lugar durante la síntesis del HIPS.

## Agradecimientos

Al CONDES-LUZ por el financiamiento, al INTEC (Argentina) por los análisis cromatográficos, a ESTIZULIA por la donación de los reactivos, a J. López de la USB por la preparación de las muestras para MET y al IIBCA-UDO, especialmente a José Prin por las observaciones MET.

## Referencias Bibliográficas

1. Keskkula H. "Factors influencing rubber phase morphology in polystyrene". *Plastic and Rubbers: Materials and Applications*, Vol. 16 (1979) 66-70.
2. Velásquez E., Oliva H., Müller A., López J., Vega J., Meira G., Wambach M. "Instability of styrene/PS/PB/PS-*b*-PB emulsions that emulate styrene polymerization in the presence of PB". *Polymer Engineering and Science*, Vol. 53 (2013) 1886-1900.
3. Casis N., Estenoz D., Vega J., Meira G. "Bulk prepolymerization of styrene in the presence of polybutadiene: Determination of grafting efficiency by size exclusion chromatography combined with a new extended model". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 111 (2009) 1508-1522.
4. Gando I., Royett J., Yáñez M., González I., Inciarte H., Oliva H. "Factores que controlan la distribución de organoarcillas entre las fases ricas en polibutadieno y en poliestireno en la síntesis de poliestireno de alto impacto". *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Vol. 35 (2015) 95-109.
5. Peng F. "Polybutadiene grafting and crosslinking in high-impact polystyrene bulk thermal process". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 40, (1990), 1289-1302
6. Estenoz D., González I., Oliva H., Meira G. "Polymerization of styrene in the presence of polybutadiene: Determination of the molecular structure". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74 (1999) 1950-1961.
7. Ultracki L., Sammut P. "Rheological evaluation of polystyrene/polyethylene blends". *Polymer Engineering and Science*, Vol. 28 (1988) 1405-1415.
8. Joseph S., Menon A., Joseph A., Thomas S. "Melt Rheology and extrudate morphology studies of polystyrene/polybutadiene blends in the presence and absence of compatibilisers". *J Mater Science*, Vol. 42 (2007) 2054-2063.
9. Horák Z., Hlavatá D., Hromádková J., Kotek J., Mikesová J., Pleska A. "Effect of selected structural parameters of styrene-butadiene block copolymers on their compatibilization efficiency in polystyrene/polybutadiene blends". *Journal of Polymer Science*, Vol. 40 (2002) 2612-2623.

Recibido el 10 de Febrero de 2015

En forma revisada el 15 de Febrero de 2016



UNIVERSIDAD  
DEL ZULIA

---

## **REVISTA TECNICA**

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA  
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

**Vol. 39. N°1, Abril 2016**\_\_\_\_\_

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en abril de 2016, por el **Fondo Editorial Serbiluz, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela***

[www.luz.edu.ve](http://www.luz.edu.ve)  
[www.serbi.luz.edu.ve](http://www.serbi.luz.edu.ve)  
[produccioncientifica.luz.edu.ve](http://produccioncientifica.luz.edu.ve)