

# ACERCA DEL VOLUMEN LIBRE PROMEDIO EN CO-POLÍMEROS DIBLOQUE DE POLI-ESTIRENO Y POLI-ISOPRENO

## ON THE AVERAGE FREE VOLUME IN DIBLOCK CO-POLYMERS OF POLYSTYRENE AND POLYISOPRENE

F. Herrera, W. Salgueiro<sup>1</sup>, A. Somoza<sup>1,2</sup>, D. Vega<sup>3</sup>

<sup>1</sup>IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, UNCentro, Pinto 399, B7000GHG Tandil, Argentina.

<sup>2</sup>Comisión de Investigaciones Científicas- Provincia de Buenos Aires, Calle 526 entre 10 y 11, 1900 La Plata, Argentina.

<sup>3</sup>Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Av. L. N. Alem 1253, 8000, CONICET, Bahía Blanca, Argentina.

*e-mail:* wsalgue@exa.unicen.edu.ar

Se determinó el volumen libre promedio en co-polímeros dibloque de (poli-estireno)-co-(poli-isopreno) para dos composiciones determinadas: 13.1 y 89.1 de porcentaje en masa de poli-estireno, respectivamente. Utilizando la técnica de espectrometría temporal de aniquilación de positrones se obtuvieron las distribuciones de volúmenes libres promedio para ambos co-polímeros. Los resultados obtenidos se discuten en términos de la contribución del volumen libre promedio de cada polímero por separado considerando, además, efectos de interfase debidos a las diferencias de morfología que se observan entre los bloques que conforman los dos co-polímeros. Asimismo, siguiendo ideas propuestas en la bibliografía respecto a la existencia de apartamientos de la regla de mezclas aplicadas al volumen libre promedio, se analizan los resultados obtenidos en términos de la miscibilidad o inmiscibilidad de los polímeros que constituyen los co-polímeros estudiados.

Palabras clave: Copolímeros dibloque, Volumen libre, Aniquilación de positrones.

The average free volume in di-block co-polymers (poly-styrene)-co-(poly-isoprene) with two different poly-styrene content, 13.1 y 89.1 (in mass percentage, respectively) was determined. To this aim, positron annihilation lifetime spectroscopy was used. From the analysis of the data, distributions of the average free volumes were obtained. The results are discussed in terms of the different contributions of the interphase formed in the co-polymers and the morphological differences between the two blocks forming the materials studied. Furthermore, and following ideas reported in the literature regarding the well-known mixture law, the results are analyzed taking into account the miscibility or immiscibility of each polymer forming the co-polymers.

Keywords: Diblock-copolymer, Free volume, Positron Annihilation.

### I. INTRODUCCIÓN

Los co-polímeros en bloques resultan de gran interés tecnológico y se usan, por ejemplo, en espumas para aislamiento, cintas adhesivas, agregados en asfaltos, etc. Esta clase de co-polímeros se obtiene agregando dos o más polímeros de bloque distintos, cada uno formado por una serie lineal de monómeros idénticos, que pueden ser termodinámicamente incompatibles. La segregación de estos bloques puede conducir a la formación de complejas nanoestructuras<sup>(1)</sup>, por lo que su estudio reviste gran importancia en el campo de la investigación básica. Es indudable que los resultados que se obtengan en este campo de investigación, potencialmente pueden ser de aplicación

directa en la pujante industria petroquímica de nuestro país.

En este trabajo se presentan primeros resultados obtenidos en nuestro laboratorio acerca del estudio, a escala nanométrica, del volumen libre promedio en co-polímeros dibloque de (poli-estireno)-co-(poli-isopreno) usando como técnica experimental la espectrometría temporal positrónica (PALS)<sup>(2-5)</sup>.

### II. EXPERIMENTAL

Se estudiaron muestras de dos co-polímeros en base Poli-estireno (PS) y Poli-isopreno (PI) sintetizados con las proporciones indicadas en la Tabla I. Una muestra contenía un 13,1 % de Poli-estireno a la cual, en lo sucesivo en este texto la identificaremos con la

letra A; mientras que el otro co-polímero contenía un 89,1% de Poli-estireno (muestra B). La estructura de equilibrio de A (B) consiste en esferas de PS (PI) ordenadas en estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) en una matriz de PI (PS).

| Muestra | Poli-estireno (%) | Poli-isopreno (%) |
|---------|-------------------|-------------------|
| A       | 13.1              | 86.9              |
| B       | 89.1              | 10.9              |

Tabla I. Identificación de las muestras en función del porcentaje en masa de cada componente.

A los efectos de efectuar las mediciones positrónicas, de cada copolímero se cortaron pares de probetas gemelas de 2 cm de diámetro y 4 mm de espesor, aproximadamente. Las mismas se montaron a temperatura ambiente en la configuración experimental utilizada habitualmente en mediciones PALS.

Las mediciones PALS se efectuaron usando un espectrómetro del tipo *fast-fast* con una resolución (FWHM) de 275 ps. La fuente sellada emisora de positrones de  $^{22}\text{Na}$  (0.74 MBq) se colocó entre dos probetas idénticas del copolímero a estudiar. La función respuesta del espectrómetro se evaluó mediante el programa de uso estándar RESOLUTION<sup>(6)</sup>. Los espectros obtenidos se analizaron con el programa de uso estándar LT<sup>(7)</sup> con una adecuada corrección de fuente y fue posible obtener los tiempos de vida característicos de cada copolímero. Para lograr resultados estadísticamente confiables se obtuvieron espectros sucesivos de, al menos,  $1.5 \times 10^6$  cuentas. La tasa de acumulación de eventos fue de aproximadamente 20 cuentas/s haciendo necesario un apreciable tiempo de acumulación de los espectros. Por ello, para evitar efectos no deseados de ruido en la información que surge, por ejemplo, como consecuencia de posibles inestabilidades electrónicas ocasionales (en general atribuibles a variaciones en la temperatura del laboratorio), fue necesario acumular espectros parciales que luego se sumaron. Los espectros parciales que no cumplían con adecuados criterios de ajuste fueron desechados durante el proceso de análisis.

Como es usual en polímeros, el mejor ajuste se obtuvo mediante una descomposición de los espectros en tres componentes de tiempo de vida; de ellas, la componente más larga, usualmente rotulada  $\tau_3$ , es la que brinda información directa sobre el volumen libre. Se asocia esta componente temporal a la aniquilación del orto-Positronio (o-Ps). Suponiendo una aproximación esférica del volumen libre, es posible calcular el radio  $R$  del volumen libre  $V_3$  ( $V_3 = (4/3)\pi R^3$ ), donde se aniquila el o-Ps, mediante una expresión semi-empírica muy bien establecida en estudios PALS de polímeros.<sup>(8,9)</sup>

$$\tau_3 = 0.5 \left[ 1 - \frac{R}{R_0} + \frac{\text{sen}(2\pi R / R_0)}{2\pi} \right]^{-1} \quad (1)$$

En la expresión (1),  $R_0 = R + \Delta R$ , donde  $\Delta R$  es un parámetro empírico de valor 1,656 Å., y 0.5 ns es una constante multiplicativa.

Usualmente en el análisis de espectros temporales obtenidos por aniquilación en polímeros se obtiene un mejor parámetro de ajuste si la tercera componente de tiempo de vida se describe mediante una distribución. Esta distribución se relaciona con la distribución de radios de volumen libre  $f(R)$ <sup>(10,11)</sup> mediante la ecuación:

$$f(R) = 2\Delta R \left( \cos\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right) - 1 \right) \frac{\alpha(1/\tau_3)}{(R_0)^2} \quad (2)$$

Haciendo uso de la expresión (2) se obtiene la distribución de volúmenes libres  $g(V_3)$  dada por:

$$g(V_3) = \frac{f(R)}{4\pi R^2} \quad (3)$$

Como se ha dicho la distribución de tiempos de vida largos brinda información de la distribución de volúmenes libres, por ello se considera *a priori* una distribución log-normal<sup>(10-12)</sup> del tiempo de vida  $\tau_3$ . Es así que las distribuciones de tiempo de vida largos se pueden describir usando como parámetros el centroide de la distribución  $\tau_3$  y el parámetro  $\sigma_3$  que representa la desviación asociada al  $\tau_3$ . Más detalles experimentales pueden consultarse en la Ref.<sup>(5)</sup>.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la tabla II se presentan los resultados del tiempo de vida del o-Ps ( $\tau_3$ ) y el parámetro  $\sigma_3$  que permiten describir la distribución log-normal de tiempos de vida para cada uno de los copolímeros estudiados, A y B.

|   | $\tau_3$ (ns) | $\sigma_3$  |
|---|---------------|-------------|
| A | 2.55±(0.01)   | 0.58±(0.02) |
| B | 1.98±(0.01)   | 0.40±(0.01) |

Tabla II. Componente de tiempo de vida asociada a la aniquilación o-Ps en los copolímeros estudiados.

En la Figura 1 se presentan las distribuciones de los radios de volumen libre correspondientes a cada copolímero estudiado, obtenidas haciendo uso de la ec. (2). En dicha figura se puede observar que las distribuciones de radios medidos se encuentran en el rango de 1.6 a 5 Å. El radio medio para las probetas A es de ~3.3 Å y el correspondiente a probetas B es ~2.8 Å.

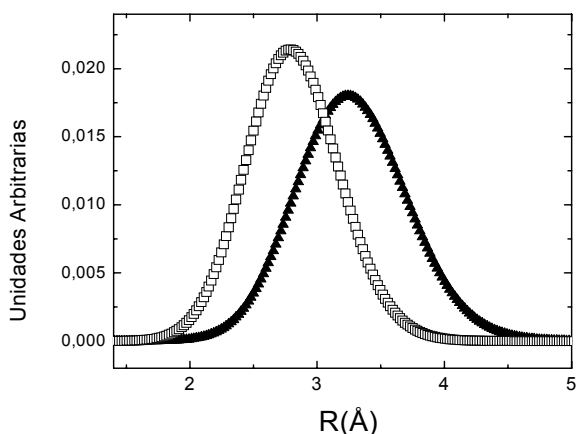


Figura 1. Distribución de radios para muestras A(▲) y B(□).

En la Figura 2 se presentan las distribuciones de volumen libre correspondientes a los dos co-polímeros estudiados, en este caso las mismas se obtuvieron haciendo uso de la ec. (3).

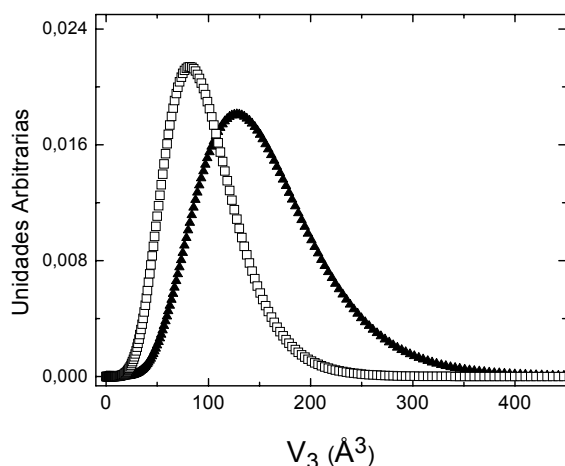


Figura 2. Distribuciones de Volumen libre promedio medido en las dos probetas de copolímero estudiadas, A(▲) y B(□).

Analizando la Figura 2 se observa que cuando aumenta el contenido de poli-isopreno en la muestra, mayor es el valor más probable del tiempo de vida del o-Ps y, por lo tanto, la distribución de volúmenes libres describe volúmenes mayores. De las distribuciones presentadas en la Figura 2, se obtiene<sup>(12)</sup> que los tiempos de vida más probables del o-Ps resultan 3.01 ns y 2.14 ns para las muestras A y B respectivamente. Este resultado se encuentran en razonable acuerdo con los reportados en la bibliografía para poli-estireno y para trans-1,4-poli-isopreno medidos a temperatura ambiente<sup>(2)</sup>.

Se reportan en la literatura estudios de diversos co-polímeros aplicando la técnica PALS<sup>(13-17)</sup>. Se han encontrado desviaciones de los volúmenes libres promedio con respecto de la simple regla de mezclas, en la cual se estima el volumen libre en el co-polímero mediante un promedio pesado considerando el

porcentaje en masa de cada elastómero que forma parte del co-polímero. En estudios citados, los resultados obtenidos se discuten considerando<sup>(2, 13-17)</sup>:

1. El proceso de difusión del positrón en la interfase de cada componente del co-polímero
2. La contribución al volumen libre promedio total por parte de la posible existencia de un tercer volumen libre generado en la interfase.
3. El grado de miscibilidad de los elastómeros que componen cada co-polímero.
4. Morfología de las fases del co-polímero.

A los efectos de comparar nuestros resultados con los de la literatura En la Figura 3, se presentan los resultados de los tiempos de vida del o-Ps reportados para poli-estireno y poli-isopreno<sup>(2)</sup> puro, que ya se mencionaran. A modo de ayuda visual, en esta figura se han unido con línea de trazo un único resultado correspondiente a poli-isopreno puro los extremos mayor y menor de los resultados de  $\tau_3$  reportados para poli-estireno. La línea de trazo permite efectuar una comparación entre los tiempos de vida medidos en este trabajo para los co-polímeros estudiados, con respecto al que resultaría de una mera aplicación de la regla de mezclas. En efecto, para las probetas A se observa una desviación positiva del  $\tau_3$  respecto de la simple regla de mezclas, lo cual estaría sugiriendo la existencia de un cierto grado de inmiscibilidad en el co-polímero tipo A<sup>(17)</sup>. Por otra parte, del análisis del tiempo de vida del o-Ps medido en la muestra B resulta que este parámetro, y por ende el volumen libre promedio, resulta cercano al extremo inferior de las líneas representativas que surgen de la aplicación de la regla de mezclas; en este caso el resultado obtenido estaría sugiriendo la existencia de miscibilidad; si bien con los resultados que se disponen hasta el presente no se puede descartar la influencia de otros factores tales como los aspectos morfológicos de no equilibrio de cada co-polímero estudiado.

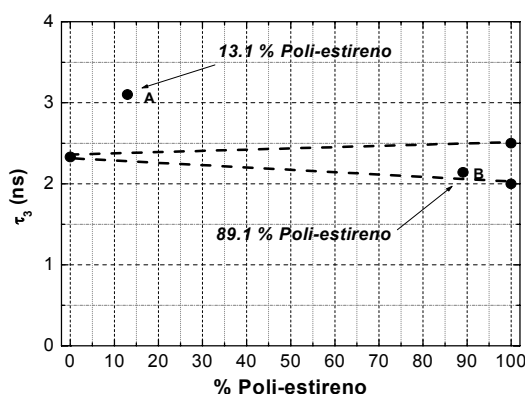


Figura 3. Diagrama de los tiempos de vida obtenidos para las muestras A y B (el error experimental es menor que el punto) y de valores reportados en la literatura para los elastómeros puros que forman el co-polímero.

Diferencias en el parámetro de interacción asociados al efecto de la distribución de masas moleculares o diferentes grados de ordenamiento también pueden

afectar el volumen libre. Como la cinética de ordenamiento desde el estado desordenado hacia la estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) es muy diferente en cada caso, es de esperar que la fracción de material ordenado, y entonces la fracción de material involucrado en la interfase, dependa fuertemente de la dinámica molecular. Otro factor importante a tener en cuenta puede ser la diferencia en las temperaturas de transición vítrea del bloque de poli-estireno en cada co-polímero, dado que la misma es fuertemente afectada por su masa molecular<sup>(1, 18, 19)</sup>.

Analizando la información presentada, podría concluirse que existe congruencia entre los datos que marcarían tendencias inversas respecto a la miscibilidad entre los dos co-polímeros estudiados en este trabajo y el grado de ordenamiento de la fase bcc que daría lugar a la formación de una superficie interfacial diferente para cada co-polímero, que contribuyera efectivamente al proceso de aniquilación del o-Ps. Los procesos descriptos provocarían que la componente de tiempo de vida de aniquilación de o-Ps resultara diferente en cada co-polímero estudiado, en función de la importancia relativa de cada efecto.

#### IV. CONCLUSIONES.

Mediante la técnica PALS se estudió el volumen libre en co-polímeros (poli-estireno)-co-(poli-isopreno), en muestras con distintos porcentajes de poli-estireno. Se encontró un volumen libre promedio que se describe mediante distribuciones en tamaño cuyos valores varían, si se consideran las dos muestras, entre 15 y 400 Å<sup>3</sup>.

El resultado del tiempo de vida del o-Ps, o su equivalente volumen libre, obtenido para las muestras A estaría indicando una desviación positiva respecto de la regla de mezclas, sugiriendo la existencia de inmiscibilidad entre los componentes del co-polímero. Por el contrario, los resultados obtenidos para los parámetros mencionados en el caso de la muestra B indicarían la existencia de miscibilidad. Además, los apartamientos observados respecto de la regla de mezclas han sido asociados, también, a cambios en el grado de ordenamiento de las fases que se forman según la composición del co-polímero. Por último, no se descarta una posible contribución de las interfases que podrían formarse como consecuencia de las diferencias en morfológicas antes mencionadas.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por (PICT BID 1728/OC-AR N° 1650), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y Secretaría de Arte, Ciencia y Tecnología (UNCentro), Argentina.

#### REFERENCIAS

- 1- Bates F, Fredrickson G. *Physics Today*. **Feb**, 32 (1999).
- 2- Mallon P en "Positron and Positronium Chemistry". Editores Y Jean, P. Mallon, D. Schrader, World Scientific, New Jersey, (2003).
- 3- Jean Y. *Mater. Sci. Forum* **175-178**, 59 (1995)
- 4- Salgueiro W, Ramos J, Somoza A, Goyanes S, Mondragón I. *Polymer* **47**, 5066 (2006)
- 5- Salgueiro W, Somoza A, Consolati G, Quasso F, Marzocca A. *phys. stat. sol. (c)* **4**, 3771 (2007).
- 6- Kirkegaard P, Pedersen N, Eldrup M. "PATFIT Program Risø-M-2740" (RNL, Roskilde, Denmark), (1989).
- 7- Kansy J. *Mater. Sci. Forum*. **363-365**, 652 (2000).
- 8- Tao S. *Chem. Phys.* **56**, 5499 (1972)
- 9- Eldrup M, Lightbody D, Sherwood N. *Chem. Phys.* **63**, 51 (1981).
- 10- Gregory R. J. *Appl. Phys.* **70**, 4665 (1991).
- 11- Kanaya T, Tsukushi T, Kaki K, Bartos J, Kristiak J. *Phys. Rev. E* **60**, 1906 (1999).
- 12- Salgueiro W, Tognana A, Somoza A, Goyanes S, Rubiolo G. *Anales SAM/CONAMET 2003*, 862 (2003).
- 13- Forsyth M, Meakin P, MacFarlane D, Hills A. J. *Phys. Condens. Matter*. **7**, 7601 (1993).
- 14- Suvegh K, Dojman A, Vanko G, Ivan B, Vertes A. *Macromolecules* **31**, 7770 (1998).
- 15- Suzuki N, Takamori A, Baba J, Matsuda J, Hyodo T, Okamoto Y, Kiyagi H. *Rad. Phys. Chem.* **58**, 593 (2000).
- 16- Sausa O, Zrubcova J, Band P, Kristiak J, Bartos J. *Rad. Phys. Chem.* **58**, 479 (2000).
- 17- Kumaraswamy G, Ranganathaiah C, Deepa M, Ravikumar H. *European Polymer Journal* **42**, 2655 (2006).
- 18- Dae Han C, Man Baek D, Kon Kim J, Ogawa T, Sakamoto N, Hashimoto T. *Macromolecules* **28**, 5043 (1995).
- 19- Sota N, Hashimoto T. *Polymer* **46**, 10392 (2005).