

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Estudios con reconocimiento de validez por decreto presidencial del 3 de abril de 1981.



“Estudio del efecto de un iniciador trifuncional en la copolimerización estireno-alfametilestireno”

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta

ISRRAEL COLIN NÚÑEZ

Dr. Enrique Saldivar Guerra
Director

Dr. Javier Revilla Vázquez
Lector

Dr. Francisco Alberto Ruiz Treviño
Lector

México, D.F.

2006

**“ ESTUDIO DEL EFECTO DE UN INICIADOR TRIFUNCIONAL EN LA COPOLIMERIZACIÓN
ESTIRENO-ALFAMETILESTIRENO ”.**

CONTENIDO

	PAG.
OBJETIVOS	
JUSTIFICACIÓN	
MOTIVACIÓN	
ALCANCE	
CAPITULO I	1
“ LIMITACIONES EN LA COPOLIMERIZACIÓN ESTIRENO-ALFA METIL ESTIRENO ”.	1
1.1 Generalidades del Poliestireno.	1
1.2 Principios de Copolimerización	4
1.2.1 Copolimerización.	4
1.2.2 Usos de la Copolimerización.	7
1.2.3 Composición del Copolímero	8
1.2.4 Tipos de Comportamiento.	13
1.3 Copolímeros de Estireno	16
1.3.1 Usos de los Copolímeros de Estireno	16
1.3.2 Monómero de Alfa metil estireno	17
1.4 Características de un Material “High Heat”	18
1.5 Limitaciones en la Copolimerización del Estireno-Alfa Metil Estireno	21
1.5.1 Efecto cinético de la penúltima unidad.	24
1.5.2 Teoría de la Depropagación	26
CAPITULO II	24
“ ENTORNO MUNDIAL EN LA COPOLIMERIZACION ESTIRENO-ALFA METIL ESTIRENO “	24
2.1 Estireno-co-α-metilestireno (SAMS).	24
2.2 Copolimerización en Emulsión.	25
2.3 Proceso Continuo Polimerización Aniónica.	30
2.4 Empleo de Acrilonitrilo en materiales “High Heat”.	37

2.5 Empleo de Iniciadores Diperoxídicos.	46
2.6 Empleo de iniciadores Triperóxidicos.	53
CAPITULO III	58
“DESARROLLO EXPERIMENTAL”	58
3.1. Descripción de la Experimentación.	58
3.2. Material y Equipo Utilizado.	59
3.3 Empleo de Iniciador bi y trifuncional	62
3.4. Procedimiento	63
CAPITULO IV	49
“ RESULTADOS Y DISCUSIÓN ”.	49
4.1 Mecanismos de Iniciación.	49
4.2 Cinéticas de reacción	51
4.2.1 Comparación de cinéticas por efecto de la temperatura.	51
4.2.2 Comparación de cinéticas por efecto del iniciador.	53
4.2.2.1 Comparación a 120°C de temperatura.	53
4.2.2.2 Comparación a 150°C de temperatura.	56
4.3 Pesos moleculares (PM).	60
4.3.1 Efecto de los iniciadores	61
4.3.1.1 Efecto de los iniciadores a condiciones de 150°C de reacción.	64
4.3.1.2 Efecto de los iniciadores a condiciones de 120°C de reacción.	68
4.4 Análisis calorimétrico	75
4.4.1 Efecto del iniciador en el valor de Tg	76
4.4.2 Efecto de la temperatura en el valor de Tg	78
4.5 Análisis por termogravimetría (TGA).	82
4.6 Análisis por Resonancia magnética nuclear (HRMN).	87
CAPITULO V.	99
“ CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES ”	99
REFERENCIAS	104

OBJETIVOS.

1. Evaluar la factibilidad de copolimerización estireno - α -metilestireno por radicales libres mediante el uso de iniciadores bifuncionales y trifuncionales a altas temperaturas ($>110^{\circ}\text{C}$).
2. Estudiar la influencia de estos iniciadores en la velocidad de reacción y en las propiedades como la resistencia térmica (alta tg) y pesos moleculares.
3. Obtener copolímeros estireno - α -metilestireno con distribuciones de pesos moleculares similares a los de un poliestireno cristal comercial, en el que se emplea un iniciador bifuncional.

JUSTIFICACIÓN.

La copolimerización estireno - α -metilestireno presenta varias limitaciones para que esta pueda llevarse a cabo entre las cuales en la literatura se mencionan las siguientes:

- El valor de la constante de reactividad del α -metilestireno es más pequeño que el valor de reactividad del estireno.
- El efecto de la penúltima unidad.
- El efecto de depropagación como consecuencia de la temperatura de techo de 61°C lo que complica que este tipo de copolímeros puedan obtenerse a temperaturas mayores.

Como consecuencia de estas limitaciones las propiedades finales del copolímero pueden verse afectadas comparadas con las propiedades de un poliestireno cristal en su

desempeño, ya que el α -metilestireno reduce considerablemente el valor de los pesos moleculares, así como la velocidad de reacción.

Sin embargo, actualmente se han sintetizado iniciadores de tipo multifuncional que puede reducir el efecto de estas limitaciones en la síntesis de este copolímero, por lo que en este trabajo se pretende mostrar que empleo de dos iniciadores multifuncionales (bi y trifuncional) permitirá la copolimerización estireno - α -metilestireno vía radicales libres a altas temperaturas ($>110^\circ$), sin deterioro significativo en los pesos moleculares de el producto final y contrarrestando el efecto de largas velocidades de copolimerización.

MOTIVACIÓN.

Los polímeros de estireno tienen algunas propiedades únicas tales como transparencia, la moldeabilidad, la estabilidad térmica, entre otras, así como su bajo costo, las cuales lo hacen apropiados en un amplio rango de aplicaciones. Una característica singular muy importante del poliestireno es que es sólido abajo de 100°C . Arriba de esta temperatura, comúnmente llamada temperatura de transición vítrea (T_g), las cadenas de polímero (en un nivel molecular) tienen libertad rotacional la cual permite movilidad a segmentos de cadenas largas. El polímero es así bastante fluido para ser fácilmente moldeado en diferentes formas. Abajo de la temperatura de transición vítrea, el poliestireno posee considerables esfuerzos mecánicos que permiten pueda ser usado en muchas aplicaciones.

Una de las limitaciones a las que se ha llegado gracias a las demandas de productos provenientes de este material, es que en diversos procesos de inyección, se requieren tiempos largos de ciclo para evitar la deformación que las piezas pueden sufrir si se

someten a cambios térmicos bruscos (sobre todo en el enfriamiento). El α -metilestireno tiene propiedades muy similares al estireno y a diferencia de éste tiene un valor de Tg mayor (176°C), es así como el lograr la copolimerización de estireno- α -metilestireno puede permitirnos alcanzar Tg's un poco mayores a la del poliestireno cuya Tg es de 100°C, lo que nos permitiría reducir estos tiempos de ciclo, y obtener un material resistente a la temperatura sin deteriorar las propiedades originales del producto al conseguir distribuciones de pesos moleculares similares.

ALCANCE.

Para la copolimerización radicalica del estireno/ α -metilestireno empleando iniciadores monofuncionales la cinética de reacción está razonablemente bien entendida sin embargo, la presencia de uno o dos grupos lábiles más, en los iniciadores bi y trifuncionales, modifican completamente el mecanismo de polimerización tradicional, esto se debe fundamentalmente a la descomposición secuencial de los grupos reactivos funcionales y al establecimiento de un ciclo de reacciones de iniciación, propagación, terminación y transferencia de cadena. En este trabajo se estudia la influencia del empleo de iniciadores bi y trifuncionales en la copolimerización estireno/ α -metilestireno a altas temperaturas (>110°C), así como su efecto en las velocidades de copolimerización, en la propiedad final de resistencia térmica dada por el número de unidades de α -metilestireno incorporadas en el copolímero final y en el peso molecular del polímero obtenido.

Se pretende obtener copolímeros estireno/ α -metilestireno con propiedades de desempeño similares al poliestireno cristal, por lo que se espera obtener distribuciones de peso molecular similares.

En resumen se propondrán diseños de experimentos que permitan evaluar:

- Las cinéticas de reacción a lo largo de la copolimerización
- La Tg del copolímero final
- La distribución de pesos moleculares obtenida a altas temperaturas ($>110^\circ$),
- La temperatura en la que el copolímero obtenido empieza a ser degradado.
- Análisis de MRN para confirmar la incorporación de unidades de α -metilestireno en el copolímero.

Por lo anterior tres análisis de caracterización al copolímero serán importantes:

1. Determinación gravimétrica de avance de la reacción a tiempos determinados
2. Determinación de la Tg en el copolímero final por calorimetría
3. La determinación de la Distribución de Pesos Moleculares por cromatografía de líquidos
4. Temperatura de inicio de degradación del copolímero por análisis termogravimétrico (TGA) y
5. Resonancia Magnética Nuclear.

CAPITULO I	1
“ LIMITACIONES EN LA COPOLIMERIZACIÓN ESTIRENO-ALFA METIL ESTIRENO ”.	1
1.1 Generalidades del Poliestireno.	1
1.2 Principios de Copolimerización	4
1.2.1 Copolimerización.	4
1.2.2 Usos de la Copolimerización.	6
1.2.3 Composición del Copolímero	7
1.2.4 Tipos de Comportamiento.	11
1.3 Copolímeros de Estireno	13
1.3.1 Usos de los Copolímeros de Estireno	13
1.3.2 Monómero de Alfa metil estireno	14
1.4 Características de un Material “High Heat”	15
1.5 Limitaciones en la Copolimerización del Estireno-Alfa Metil Estireno	17
1.5.1 Efecto cinético de la penúltima unidad.	20
1.5.2 Teoría de la Depropagación	21

CAPITULO I

“ LIMITACIONES EN LA COPOLIMERIZACIÓN ESTIRENO-ALFA METIL ESTIRENO ”.

1.1 GENERALIDADES DEL POLIESTIRENO.

Los grandes negocios que se desarrollaron en la producción del poliestireno cristal, poliestireno modificado con hules (HIPS), copolímeros de acrilonitrilo-estireno (SAN), y copolímeros de acrilonitrilo-estireno modificados con hule (ABS) celebraron en el año 1998 el 60 aniversario de la comercialización del poliestireno en los Estados Unidos.

El descubrimiento del monómero de estireno es acreditado a Newman y la primera polimerización del estireno a E. Simon en 1839. El primer intento de un proceso comercial para producir monómero de estireno en Estados Unidos fue desarrollado por Naugatuck



Chemical Company en 1925, al mismo tiempo que I.G. Farbenindustrie comenzó con este trabajo en Alemania. En 1930, The Dow Chemical Company exploró el campo del estireno con el cracking de etilbenceno y, en 1938 se convirtió en la primera compañía en los Estados Unidos en comercializar el poliestireno.

La gran cantidad de calor generada en la polimerización del estireno influyó el desarrollo comercial de este polímero, este desprendimiento de calor indica la excelente estabilidad térmica del poliestireno, también permite altas temperaturas de fabricación y una alta velocidad de polimerización.

La primera comercialización de poliestireno fue obtenida por un proceso en lotes, usando el proceso de "Latas", el cual consistió en el llenado con monómero de latas de 10 galones, las cuales se calentaban progresivamente a temperaturas altas en un baño por varios días (polimerización térmica para alcanzar 99% de conversión). De 1945 a 1946, la capacidad del proceso de The Dow Chemical Company creció de 1400 a 16000 toneladas métricas por año, para abastecer el mercado que surgió después de la Segunda Guerra Mundial. Globalmente, las plantas modernas de poliestireno de hoy, usan procesos más sofisticados produciendo 6,653,000 Ton/año. El promedio de crecimiento en la producción de estireno se preveía de 3.75% de 1999 al 2005 (Murphy John, 2001). Los modernos y rápidos sistemas de control por computadora, así como las técnicas analíticas proveen al producto: calidad e información necesaria para el control del proceso.

La mayor parte de poliestireno es ahora producido por polimerización en solución en procesos continuos, que son constituidos por uno o más recipientes (usualmente en serie), seguido por sistemas de remoción de volátiles, altas temperaturas y alto vacío. El polímero fundido es así enfriado y cortado.

“LIMITACIONES EN LA COPOLIMERIZACIÓN DEL ESTIRENO - ALFA METIL ESTIRENO”.

En los polímeros cristalinos tales como poliestireno, aparecen muchas microgrietas. Se les ha dado este nombre que no corresponde a la realidad, puesto que no son grietas verdaderas, estas entidades también llamadas “crazes”, crecen en forma normal a la dirección del esfuerzo de tensión más grande, reflejan la luz, y la fractura generalmente es eventual si está suficientemente tensando. De esta manera, los “crazes” se asemejan a las grietas. El poliestireno modificado con hules es un sistema de dos fases que consiste en una dispersión de la fase hule en una fase continua de poliestireno, este sistema usa una característica única de elongación del poliestireno por la formación de “crazes” que absorben energía.

En la fig. 1.1 se pueden observar algunos “crazes” en materiales poliméricos.

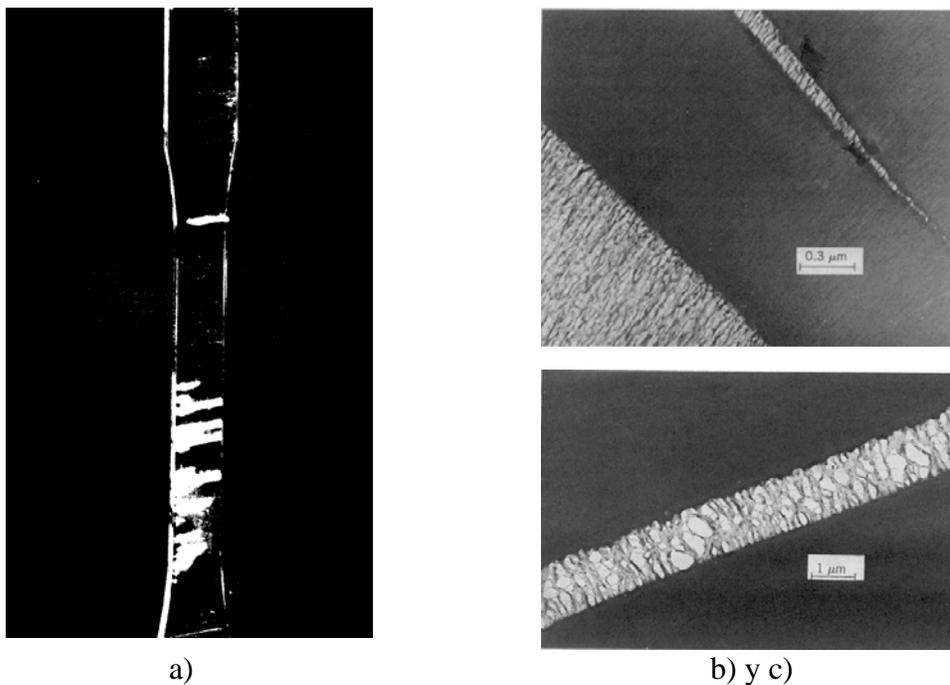


Fig. 1.1 a) Barra de policarbonato con varios “crazes”. b) y c) crazes con dispersiones de hule.

La dispersión de partículas de hule originan grandes números de "crazes" sin formación de grietas, así contribuyen al desarrollo de productos muy resistentes, las partículas de hule también aumentan la resistencia de la grieta al ambiente, estas partículas se contraen más que la fase rígida porque el hule tiene un coeficiente de expansión más grande que el poliestireno. En general, los productos de estireno siguen siendo de gran importancia en las necesidades de la vida en el mundo entero, de ahí la importancia de crear nuevos desarrollos con este material buscando mejorar su desempeño. En este trabajo se pretende conferir mejoras en las propiedades del polímero desde el desarrollo cinético.

1.2 PRINCIPIOS DE COPOLIMERIZACIÓN

1.2.1 COPOLIMERIZACIÓN.

La copolimerización es usualmente definida como la polimerización en la cual dos o más monómeros estructuralmente distintos son incorporados en la misma cadena polimérica. En el caso en que se requiere un solo monómero para la polimerización en cadena, el producto es llamado homopolímero y así el tipo de polimerización en cadena en la cual dos o más monómeros son simultáneamente polimerizados es llamada copolimerización y el producto es un copolímero. El comportamiento de los monómeros en las reacciones de copolimerización es especialmente usado para el estudio de la reactividad debido a la estructura química. La copolimerización es también muy importante desde el punto de vista tecnológico. Este proceso incrementa enormemente la capacidad en la ciencia de polímeros para obtener productos poliméricos con propiedades diseñadas específicamente. En la homopolimerización es relativamente limitado el número de los diferentes productos que pueden obtenerse.

 "LIMITACIONES EN LA COPOLIMERIZACIÓN DEL ESTIRENO - ALFA METIL ESTIRENO".

Una descripción de la estructura del copolímero requiere la especificación de su composición, las cantidades relativas de los monómeros, la secuencia de distribución, el orden de incorporación de los monómeros dentro de la cadena y la linealidad.

Los copolímeros pueden clasificarse en:

1. Copolímeros al azar



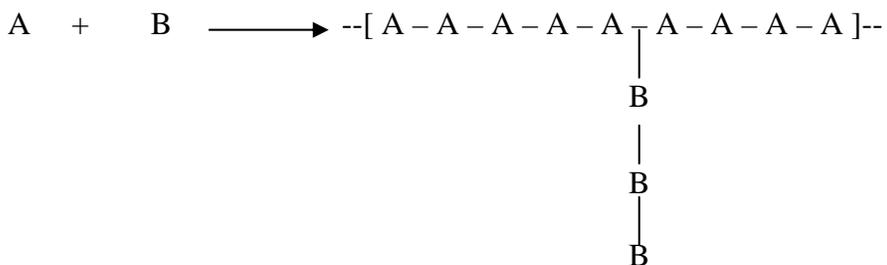
2. Copolímeros alternados



3. Copolímeros en bloques



4. Copolímeros injertados, en la cual las cadenas de uno de los comonómeros penden de la columna vertebral del otro.





1.2.2 USOS DE LA COPOLIMERIZACIÓN.

La copolimerización es el método más poderoso y general para efectuar cambios sistemáticos en las propiedades del polímero, y se usa ampliamente en la producción de polímeros comerciales y en investigaciones fundamentales de relaciones síntesis-estructura-propiedades.

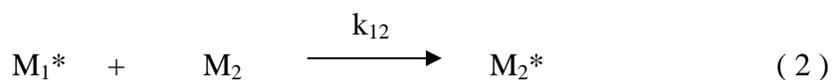
Mediante la copolimerización se puede modificar la simetría de la cadena polimérica y modular las fuerzas intramolecular e intermoleculares, así las propiedades tales como el punto de fusión, temperatura de transición vítrea, cristalinidad, solubilidad, elasticidad, permeabilidad y la reactividad química pueden variarse en límites amplios.

La copolimerización permite la síntesis de cantidades ilimitadas de diferentes productos por variaciones en la naturaleza y las cantidades relativas a las dos unidades de monómero en el producto del copolímero. Un ejemplo claro en la versatilidad de la copolimerización es el caso del poliestireno. Más de 8 mil millones [O dian, G. 1991] de libras por año de productos de poliestireno son producidos anualmente en los Estados Unidos, solo una tercera parte del total es homopolímero de estireno. El poliestireno es un plástico brillante, con bajo impacto y baja resistencia a los solventes. Los copolímeros y mezclas con estireno son usados no solo como plásticos sino también en elastómeros. Así la copolimerización de estireno con acrilonitrilo da un incremento en el impacto y resistencia a solventes, mientras que la copolimerización con el 1,3 butadieno da propiedades elastoméricas. La combinación de estireno, acrilonitrilo y 1,3 butadieno provee las tres propiedades simultáneamente.

1.2.3 COMPOSICIÓN DEL COPOLÍMERO

La composición de un copolímero es usualmente diferente de la composición del comonómero en la alimentación del cual el polímero es producido. Así, los diferentes monómeros tienen diferentes tendencias en la copolimerización. Algunos monómeros son más reactivos en la copolimerización que lo indicado en sus velocidades de homopolimerización, otros son menos reactivos.

La copolimerización de dos monómeros M_1 y M_2 llevan a dos tipos de especies de propagación uno en el cual M_1 es la unidad propagadora y otro en el que lo es M_2 al final de la cadena, los cuales pueden ser representados como M_1^* y M_2^* en los que el asterisco representa cada radical, de tal forma que la propagación depende de estos casos, y si asumimos que la reactividad de las especies en propagación es dependiente solo de la unidad monomérica al final de la cadena, entonces, pueden ser que ocurran cuatro reacciones de propagación.



En donde:

k_{11} es la constante de velocidad de propagación al final de la cadena en M_1 cuando se agrega monómero M_1 . k_{12} es la constante para la propagación en el final de la cadena en M_1 agregando M_2 , y así sucesivamente.

El monómero M_1 desaparece en las reacciones 1 y 3, mientras que el monómero M_2 desaparece por las reacciones 2 y 4. Las velocidades de desaparición de los monómeros están dadas por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (5)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (6)$$

dividiendo la ecuación 5 y 6 obtenemos la relación de las velocidades a las cuales los dos monómeros forman el polímero, es decir, la composición del copolímero, tal como sigue

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad (7)$$

Para que las concentraciones de M_1^* y M_2^* permanezcan constantes sus velocidades de interconversión deben ser iguales. En otras palabras, las velocidades de las reacciones 2 y 3 son iguales, entonces,

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (8)$$

La ecuación 8 puede ser acomodada y combinada con la ecuación 7 obtener,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[M_2^*][M_1]^2}{k_{12}[M_2]} + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{21}[M_2^*][M_1]} \quad (9)$$

dividiendo arriba y abajo el lado derecho de la ecuación 9 por $k_{21}[M_2^*][M_1]$ y combinando el resultado con los parámetros r_1 y r_2 , los cuales son definidos por

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{y} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (10)$$

Finalmente la siguiente ecuación es conocida como la ecuación de copolimerización o la ecuación de composición del copolímero.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad (11)$$

La composición del copolímero $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ es la relación de la concentración de los dos monómeros en la alimentación, $[M_1]$ y $[M_2]$, y los parámetros r_1 y r_2 .

Los parámetros r_1 y r_2 son términos de relaciones de reactividad de los monómeros. La tendencia de dos monómeros a copolimerizar se nota por los valores de r entre cero y la

unidad. Un valor r_1 más grande que la unidad significa que M_1^* preferentemente reacciona con M_1 en lugar de M_2 , mientras un valor de r_1 menor que la unidad significa que M_1^* preferentemente reacciona con M_2 . Un valor de r_1 de cero significa que M_1 es incapaz de homopolimerizar.

La ecuación de copolimerización puede también expresarse en términos de fracciones mol en lugar de concentraciones. Si f_1 y f_2 son las fracciones mol de los monómeros M_1 y M_2 en la alimentación, y F_1 y F_2 son la fracción mol de M_1 y M_2 en el copolímero, entonces

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad \text{y} \quad (12)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (13)$$

Combinando estas ecuaciones, obtenemos

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (14)$$

Esta ecuación da la composición en fracción mol del monómero M_1 en el copolímero es a menudo más conveniente usarla que en la forma previa de la ecuación de copolimerización (ec. 11).

1.2.4 TIPOS DE COMPORTAMIENTO.

Se observan diferentes tipos de comportamiento en la copolimerización, dependiendo de los valores en la relación de reactividades de los monómeros. Las copolimerizaciones se pueden clasificar en tres tipos basados en el producto de las relaciones de los dos monómeros $r_1 r_2$:

Copolimerización ideal $r_1 r_2 = 1$

Esta ocurre cuando los dos tipos de especie en propagación M_1^* y M_2^* muestran la misma preferencia por uno u otro de los monómeros, y las velocidades relativas de incorporación de los dos monómeros en el copolímero son independientes de la identidad de la unidad al final de la especie en propagación. Para una copolimerización ideal la ecuación de copolimerización que se obtiene es:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \quad (15)$$

La mayoría de las copolimerizaciones iónicas son caracterizadas por comportamiento de tipo ideal, cuando $r_1 = r_2 = 1$ los dos monómeros muestran igual reactividad hacia ambas especies de propagación. La composición del copolímero es la misma como en la alimentación del comonomero con localización al azar de los dos monómeros a lo largo de la cadena del copolímero.

Para el caso donde las relaciones de reactividad de los dos monómeros son diferentes $r_1 > 1$ y $r_2 < 1$ ó $r_1 < 1$ y $r_2 > 1$, uno de los monómeros es más reactivo que el otro hacia ambas especies en propagación. El copolímero contendría una gran porción del monómero más reactivo en localización al azar. El copolímero es rico en M_1 cuando $r_1 > 1$ y es pobre en M_1 cuando $r_1 < 1$.

Cuando por ejemplo, $r_1 = 10$ y $r_2 = 0.1$, los copolímeros que contenían cantidades apreciables de M_2 no se pueden obtener. Así se requiere una composición de comonómero en la alimentación conteniendo 80 por ciento mol de M_2 ($f_2 = 0.8$) y se obtendría un copolímero conteniendo solo el 18.5 por ciento en mol de M_2 ($F_2 = 0.185$).

Copolimerización alternada: $r_1 = r_2 = 0$

En este caso los dos monómeros en cantidades equimolares dan un arreglo alternado a lo largo de la cadena. Este tipo de copolimerización se refiere a una copolimerización alternada. En cada una de las dos especies de propagación preferencialmente se adhiere el otro monómero, así, M_1^* reacciona solo con M_2 y M_2^* solo con M_1 . La ecuación de copolimerización se reduce a

$$F_1 = 0.5 \quad (16)$$

El copolímero tiene una estructura alternada independientemente de la composición del comonómero en la alimentación.



El comportamiento de muchos sistemas de comonómeros está entre los dos extremos de la copolimerización ideal y la alternada. Como $r_1 r_2$ (producto) decrece de la unidad hacia cero, hay un incremento en la tendencia a la alternación. Una alternación perfecta o ideal ocurre cuando $r_1 r_2 = 0$.

Para este caso

$$f_1 = \frac{(1-r_2)}{(2-r_1-r_2)} \quad (17)$$

Copolimerización en bloques; $r_1 > 1, r_2 > 1$

Si r_1 y r_2 son más grandes que la unidad (y por lo tanto $r_1 r_2 > 1$) hay una tendencia a formar copolímeros en bloques en la cual hay bloques de ambos copolímeros en las cadenas.

1.3 COPOLÍMEROS DE ESTIRENO

1.3.1 USOS DE LOS COPOLÍMEROS DE ESTIRENO

El estireno copolimeriza con una gran variedad de otros monómeros. Uno de los más conocidos es el hule sintético de estireno-butadieno. Otros copolímeros importantes como los resistentes a solventes, con acrilonitrilo; polímeros resistentes al calor con anhídrido maleico; modificados con hule y sistemas transparentes con metilmetacrilato.

Ya que los polímeros de poliestireno son no polares, químicamente inertes, resistentes al agua y fáciles de fabricar, son productos que se eligen para aplicación en la electrónica, medicina, empaques de alimentos, ópticas y aplicaciones automotrices, entre otras.

Debido al interés comercial en poliestireno, su fácil polimerización y su relativamente simple estructura lineal, el poliestireno es uno de los sistemas más fuertemente investigados en el mundo.

El estireno es muy reactivo y fácilmente experimenta homopolimerización y copolimerización. [Mark, B. and Overberger, M. 1986a]

1.3.2 MONÓMERO DE ALFA METIL ESTIRENO

Algunos derivados del Estireno son; el vinil tolueno, divinil benceno, cloroestireno y α -metilestireno. El α -metilestireno ($C_6H_5C(CH_3)=CH_2$) es un monómero con una velocidad más lenta de polimerización que el estireno. Este fue alguna vez comercialmente producido por la deshidrogenación del isopropilbenceno (cumeno). Sin embargo, éste es ahora producido por la oxidación del cumeno ya que se obtiene como un subproducto en la fabricación del fenol y acetona en este proceso.

El α -metilestireno experimenta reacciones y polimerizaciones similares a las del estireno y viniltolueno. Sin embargo, la adición del grupo metilo al lado de la cadena cambia su reactividad química. El monómero tiende a ser más estable que los otros vinilos aromáticos. Sus homopolímeros son mejor preparados por iniciación iónica y los copolímeros pueden hacerse por polimerización radical.

Por muchos años el α -metilestireno fue producido por Dow Chemical por propilación del benceno usando la ruta de Friedel-Crafts, seguido por la deshidrogenación del cumeno resultante. Ahora, más cumeno se obtiene por la alquilación del benceno usando un catalizador fosfórico ácido-base y el α -metilestireno se deriva como un subproducto de la

producción del fenol. Los principales productores del monómero de α -metilestireno es Allied Signal, Inc. con 10,000 t/año y Aristech Chemical Corp. con 17,000 t/año. Se suma, Amoco Chemicals Corp. con otros 18,000 t/año por deshidrogenación.

El α -metilestireno es similar al estireno en sus propiedades toxicológicas. El TLV es de 50 ppm (ACGIH). Tiene un valor más alto de punto de "flash" que el estireno y es menos probable su polimerización durante su almacenaje. Este forma polímeros de bajo peso molecular lentamente después del agotamiento de oxígeno o inhibidor. El polímero formado es usualmente un líquido almibarado. Sin inhibición, se oxida lentamente durante el almacenaje para formar acetofenona, aldehidos, y peróxidos, los cuales pueden afectar su velocidad de polimerización.

1.4 CARACTERÍSTICAS DE UN MATERIAL "HIGH HEAT"

Los polímeros termoplásticos tales como el poliestireno, los copolímeros de estireno y cloruro de vinilo son empleados en gran escala para la producción de artículos moldeados. Estos artículos pueden también ser usados en un amplio rango de temperaturas en la cual los polímeros no se reblandecen. El rango de aplicación de los polímeros puede incrementarse hacia más altas temperaturas por la incorporación o copolimerización con otros comonómeros como el anhídrido maleico, imidas o α -metilestireno; tales agentes incrementarán la temperatura de transición vítrea del polímero o por la adición de polímeros con diferentes estructuras los cuales tienen una temperatura de transición vítrea más alta consiguiendo los materiales llamados "High Heat".

El primer método es usado rara vez ya que la copolimerización resulta en diferentes polímeros con propiedades absolutamente diferentes que pueden ser impropias para la

sustitución de un producto establecido. El segundo método también puede usarse raramente ya que los polímeros en muchos casos son incompatibles. En este trabajo se pretende hacer copolimerizar el α -metilestireno con el estireno a altas temperaturas vía iniciadores bi y trifuncionales con el objetivo de obtener propiedades similares a las del poliestireno cristal pero con la característica "high heat" proporcionada por el monómero de α -metilestireno.

El estireno tiene una Tg igual a 101°C y el α mSt igual a 176°C, de tal manera que teóricamente el cambio de Tg en el copolímero dependerá de la concentración de los monómeros de acuerdo con el modelo de FOX (Ferdinand Rodríguez, 1984)

$$1/T_g = W_s/T_{g_s} + W_{amS}/T_{g_{amS}} \quad (18)$$

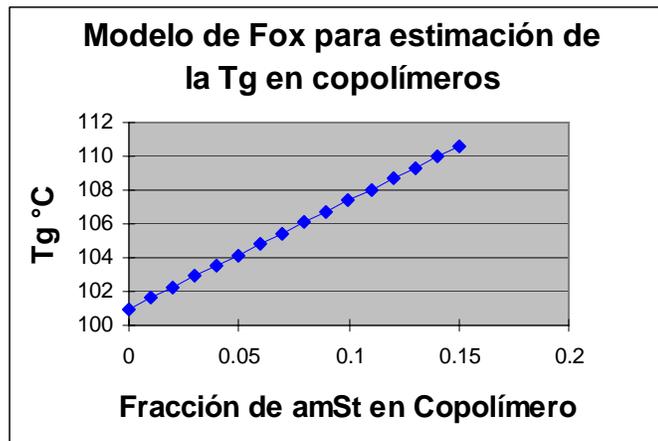


Figura 1.2

En la figura 1.2 se muestran las predicciones de Tg del copolímero dadas por el modelo de Fox para diferentes composiciones del copolímero de estireno/ α -metilestireno y en ella se observa que a 10 % de α mSt en el copolímero la Tg predicha es de 107°C, 6°C arriba que la del homopolímero de estireno

Los productos obtenidos por estas formas darían una alta resistencia a la deformación por temperatura en los artículos moldeados, lo que se refleja en la reducción de tiempos de ciclo de inyección y ampliando su rango de aplicación.

1.5 LIMITACIONES EN LA COPOLIMERIZACIÓN DEL ESTIRENO-ALFA METIL ESTIRENO

El homopolímero de α -metilestireno es usado como plastificante en pinturas, ceras y adhesivos. El monómero también se usa para formar un copolímero con metil metacrilato, el cual tiene una alta temperatura de distorsión. [Mark, B. and Overberger, M. 1986b]

La variedad de copolímeros que pueden ser preparados con estireno tienen una gran amplitud. Mejoras dramáticas o modificaciones de propiedades físicas pueden activarse con la elección del monómero correcto. La tabla siguiente lista las relaciones de reactividad de los comonómeros típicos del estireno.

Monómero 2: estireno

Monómero 1	r1	r2	Temperatura, °C
α -metilestireno	0.14	1.2	60
Acrilonitrilo	0.4	0.04	60
Butadieno	0.5	1.40	50
Anhidrido maleíco	0.014	0.0	80
Metil metacrilato	0.52	0.46	60
m-divinilbenceno	0.65	0.60	60

[Mark, B. and Overberger, M. 1986c]

Las relaciones de reactividad definen la composición del copolímero que se produce instantáneamente de una mezcla de monómeros en cualquier reactor "batch" o reactor continuo de tanque agitado. Sin embargo, en el reactor "batch", la composición deriva por la composición del monómero en el final de la reacción. En el reactor ideal continuo de tanque agitado, todo el copolímero producido tiene la misma composición, la cual es determinada por la relación del monómero sin reaccionar. En un sistema de reactor continuo la homogeneidad es controlada por la intensidad de la mezcla y el número y la localización de los puntos de adición del monómero más reactivo.

La copolimerización vía radicales libres de SAMS esta limitada vía solución o en masa por un numero de razones:

Arriba de 61°C el homopolímero del α -metilestireno es muy inestable [McCormick, H. W. 1957]; por lo tanto, la copolimerización arriba de 61°C esta condicionada a cantidades molares 2:1 de α -metilestireno a estireno en la alimentación. Adicionalmente, la velocidad de polimerización es retardada severamente por la adición de α -metilestireno como se muestra la figura 1.3. [Rudin, A. and Chiang, S. S. M. 1974]. En la figura 1.3 se observa como se ve afectada la velocidad de copolimerización por la concentración de α -metilestireno.

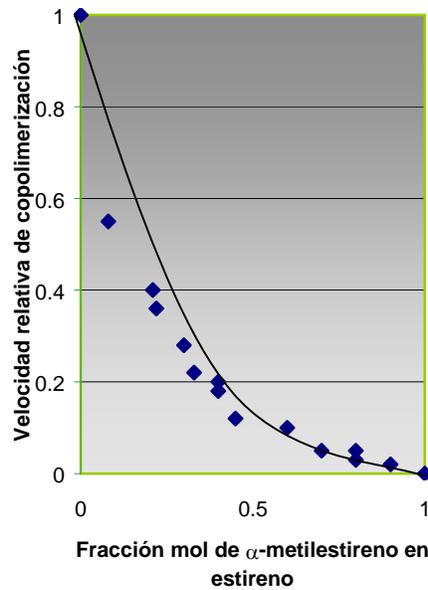


Fig 1.3. Efecto del contenido de α -metilestireno en la velocidad de polimerización.

[Rudin, A. and Chiang, S. S. M. 1974].

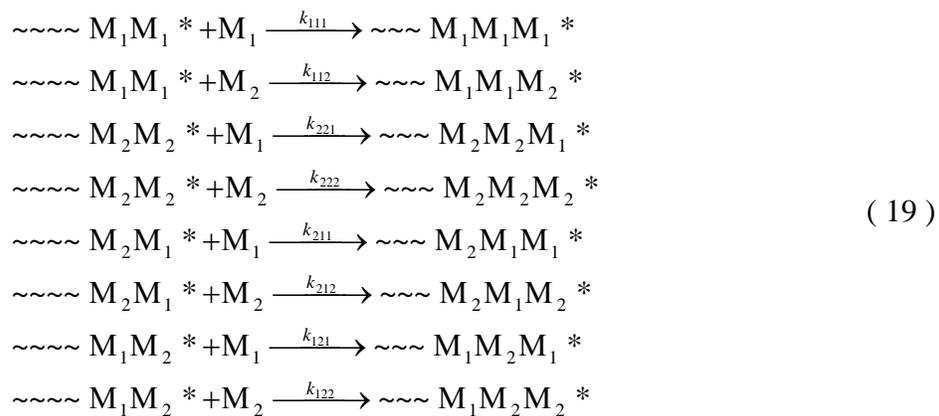
El α -metilestireno tiene una K_p ligeramente mayor y una K_t significativamente más grande que el estireno. En la siguiente tabla se observa el decremento del peso molecular para estos copolímeros, como una función del incremento de α -metilestireno en la alimentación, correlacionados con los valores calculados.

Composición en la alimentación de monómero, %mol α -metilestireno	\bar{M}_n	
	Experimental	Calculado
9.0	38,000	39,300
18.2	28,000	26,600
27.6	20,000	17,900
47.1	12,000	9,200

Iniciador = AIBN = 0.053 M; sin solvente; temperatura = 60°C; [Rudin, A. and Chiang, S. S. M. 1974].

1.5.1 EFECTO CINÉTICO DE LA PENÚLTIMA UNIDAD.

El comportamiento de algunos sistemas de comonómeros indican que la reactividad de las especies propagantes es afectada por la próxima, la última ó penúltima unidad de monómero. Este comportamiento, manifiesta por sí mismo una copolimerización particular debido a que se obtienen valores inconsistentes de la reactividad para diferentes composiciones de la alimentación de comonómero. Esto se ha observado en muchas copolimerizaciones en donde los monómeros tienen substituyentes polares, así el efecto es debido al impedimento estérico y polar entre la penúltima unidad en la cadena de propagación y el monómero siguiente. El tratamiento matemático del efecto penúltimo en tales copolimerizaciones involucra el empleo de ocho reacciones diferentes de propagación.



con cuatro valores de reactividad:

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{k_{111}}{k_{112}} & r_1' &= \frac{k_{211}}{k_{212}} \\
 r_2 &= \frac{k_{222}}{k_{221}} & r_2' &= \frac{k_{122}}{k_{121}}
 \end{aligned} \tag{20}$$

Así cada monómero se caracteriza por tener dos relaciones de reactividad. La relación de reactividad del monómero uno en la primera reacción representa las especies en propagación en la cual la penúltima unidad y la unidad monomérica terminal son la misma. El otro representa la especie en propagación en la cual las unidades penúltima y terminal son diferentes. Las relaciones de reactividad del monómero final son representados por las notaciones primas (r_1' y r_2').

[Merz, Alfrey and Goldfinger 1946] sugieren que las velocidades relativas de la adición de monómero al final de las cadenas en crecimiento del copolímero pueden depender no solo de la identidad de la unidad terminal, si no también de la identidad de la unidad precedente, o penúltima unidad. (Efecto Antepenúltimo).

Lowry [1960] explicó el aparente decremento en la actividad del α -metilestireno en la copolimerización al asumir que, cuando tres o más unidades de α -metilestireno son adheridas consecutivamente, el final de la cadena tiende a depropagar a una velocidad igual o más rápido que la velocidad de adición de futuras unidades de monómero.

1.5.2 TEORIA DE LA DEPROPAGACIÓN

Otra de las limitaciones en la copolimerización del estireno con el α -metilestireno es el efecto de la depropagación en el transcurso de la polimerización a temperaturas relativamente altas (arriba de 40°C), limitando así la alta conversión y la longitud de cadena polimérica. La presencia del grupo metilo en la posición α hace menos reactivo el grupo vinilo que el grupo



vinilo en el monómero de estireno. Esta reducción en la reactividad puede deberse al obstáculo estérico o a la presencia de tres hidrógenos alílicos que pueden contribuir a reacciones de transferencia. [Martinet and Guillot, 1996].

Por otro lado, la temperatura techo T_c del α -metilestireno es igual a 61°C por lo que arriba de esta temperatura, es imposible convertir monómero en cadenas largas de polímero. [Martinet and Guillot, 1996]. La temperatura techo es la temperatura en la cual la velocidad de propagación de una reacción de polimerización es igual a la velocidad de depropagación. A temperaturas suficientemente abajo de la temperatura de techo es posible construir polímeros de peso molecular alto, pero arriba de ésta temperatura es imposible construir polímeros mucho más largos que los dímeros. La temperatura de techo es un fenómeno termodinámico y generalmente en un copolímero binario quedaría entre las temperaturas techo de los dos homopolímeros. [Lowry, 1960].

Martinet y Guillot [1996] copolimerizaron α -metilestireno y MMA a 60°C en tolueno por polimerización radical inducida con azobisisobutironitrilo (AIBN). Las cinéticas fueron seguidas gravimétricamente y correlacionadas con los pesos moleculares, la microestructura y la temperatura de transición vítrea. Desarrollaron un modelo tomando en cuenta el equilibrio, la homopolimerización del α -metilestireno que no puede efectuarse a 60°C y a temperaturas más altas. El modelo se ajusta muy bien a los datos experimentales.

El fenómeno de depropagación es un proceso dependiente de la temperatura [G. Odian 1981] y por lo tanto la reducción en la temperatura de reacción debe mejorar el rendimiento y el

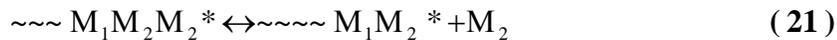
peso molecular de los productos, en reacciones en los que se usen alimentaciones ricas en α -metilestireno si la depropagación es el fenómeno que ocurre.

Lowry [1960], trató este fenómeno desde el punto de vista termodinámico. Alteró las composiciones del copolímero en ciertas copolimerizaciones considerando este tratamiento en términos de la tendencia de uno de los monómeros (M_2) a depropagarse. Una diferencia esencial entre los tratamientos cinético y termodinámico es que el último implica que la composición del copolímero puede variar con las concentraciones de los monómeros. Si la concentración del monómero M_2 baja a su valor de equilibrio $[M]_c$ en una temperatura particular de reacción, la unidad terminal M_2 propone la depropagación. El resultado será un decremento en la cantidad de éste monómero en el copolímero. La aproximación cinética no predice alguna dependencia de la composición del copolímero en la concentración del monómero. Así la aproximación termodinámica difiere de la cinética en que hace énfasis en que la composición del copolímero es dependiente de la temperatura ya que el equilibrio polimerización-depolimerización es dependiente de la temperatura. (El modelo de la penúltima unidad, sin embargo, no predice la composición del copolímero como independiente de la temperatura. El efecto de la temperatura en el modelo de la penúltima unidad viene de la variación de r_1 , r_1' , r_2 y r_2' con la temperatura.)

Los sistemas en los cuales ambos monómeros tienden a depropagar son difíciles de tratar matemáticamente y también involucran un gran número de parámetros desconocidos.

Lowry considera dos diferentes casos en los cuales el monómero M_1 no tiene tendencia a depropagar independientemente de la unidad que le precede en la cadena polimérica, mientras que M_2 no tiene tendencia a depropagar si es enlazado con una unidad de M_1 . Los dos casos con diferentes tendencias del monómero M_2 a depropagar son:

Caso I, M_2 tiende a depropagar si es adherido con otra unidad de M_2



Caso II, M_2 tiende a depropagar solo cuando este es adherido a una secuencia de dos o más unidades de M_2 ,



Así $\sim\sim M_1 M_2^*$ no depropagan en el Caso I, mientras que $\sim\sim M_1 M_2^*$ ni $\sim\sim M_1 M_2 M_2^*$ depropagan en el Caso II.

En la polimerización radicalica del estireno/ α -metilestireno se observa un decremento en el contenido de α -metilestireno en el polímero como consecuencia del incremento de la temperatura de 0 a 100°C [O'Driscoll and Gasparro, 1967]. Con incremento en la temperatura, hay un incremento en la depropagación del α -metilestireno debido a su baja temperatura de "ceiling". El efecto es más grande para la alimentación en la composición del comonómero rico en α -metilestireno. Los datos en este sistema sigue el comportamiento cuantitativo esperado para el Caso II de depropagación.

Equilibrio termodinámico de la Depolimerización-Polimerización.

El concepto de la temperatura de techo ha sido abordado por varios grupos de investigación, [Dainton R.S. and Ivin K.J.,1948; Rev, Q. 1958; Ivin, K.J. *et al* 1973; Sawada, H.,1976.; Lüssi, H. 1966]. A favor de obtener información cuantitativa acerca del equilibrio depolimerización-polimerización, se consideraron los siguientes pasos en la polimerización reversible:



Donde M_n^* representa el número de especies activas con un grado de propagación que puede relacionarse con una unidad monomérica, M. Las constantes de velocidad, k_d y k_p representan las reacciones de depropagación y la propagación, respectivamente.

A temperaturas ordinarias, $k_p[M_{n-1}^*][M] \gg k_d[M_n^*]$, y entonces la velocidad de polimerización R_p es

$$R_p = k_p[M_{n-1}^*][M] \quad (24)$$

Donde $[M_{n-1}^*]$ es la concentración de las especies en propagación, y $[M]$ es la concentración de monómero.

Ya que $E_d = E_p + \Delta H$, el incremento de la depolimerización se da más rápidamente incrementando la temperatura. A la temperatura de techo T_c , la velocidad de depropagación será igual que la de propagación, y sea como sea la concentración $[M_n^*]$ variará con la temperatura.

$$k_p[M_{n-1}^*][M] = k_d[M_n^*] \quad (25)$$

cuando las cadenas del polímero son grandes, $[M_{n-1}^*] = [M_n^*]$. Entonces

$$k_p[M] = k_d \quad (26)$$

o

$$A_p \exp(-E_p / RT_c)[M] = A_d \exp(-E_d / RT_c). \quad (27)$$

Donde A_p y A_d son los factores de la frecuencia de colisión para la polimerización y depolimerización, respectivamente. Entonces

$$T_c = \frac{E_p - E_d}{R \ln(A_p[M] / A_d)} = -\frac{\Delta H}{R \ln(A_p[M] / A_d)} \quad (28)$$

Arriba de la temperatura de techo en la presencia de monómeros a 101.3 kPa (1 atm) de presión, las especies activas de polímero depolimerizan en lugar de crecer.

[Mark Bikales, Overberger, Menges, 1986d]

Estas limitaciones proponen la dificultad para copolimerizar el estireno con el α -metilestireno.

CAPITULO II	27
“ ENTORNO MUNDIAL EN LA COPOLIMERIZACION ESTIRENO-ALFA METIL ESTIRENO “	27
2.1 Estireno-co- α -metilestireno (SAMS).	27
2.2 Copolimerización en Emulsión.	28
2.3 Proceso Continuo Polimerización Aniónica.	32
2.4 Empleo de Acrilonitrilo en materiales “High Heat”.	39
2.5 Empleo de Iniciadores Diperoxídicos.	47
2.6 Empleo de iniciadores Triperoxídicos.	55

CAPITULO II

“ ENTORNO MUNDIAL EN LA COPOLIMERIZACION ESTIRENO-ALFA METIL ESTIRENO “

2.1 ESTIRENO-CO- α -METILESTIRENO (SAMS).

Muchas aplicaciones de los polímeros de estireno requieren un incremento en la resistencia a la temperatura, uno de los caminos más comunes para incrementar esta resistencia a la temperatura es por la adición de un comonomero que aumenta la rigidez de la cadena polimérica. Los comonomeros que se usan más comúnmente para este caso son el anhídrido maleico, maleimidias y α -metilestireno. Generalmente, el α -metilestireno es el comonomero más utilizado para dar resistencia a alta temperatura, por sus características de solubilidad con el estireno, y así no se requieren solventes como en una polimerización especial, obteniendo por lo tanto el copolímero estireno-co- α -metilestireno (conocido como SAMS). Sin embargo, la adición de α -metilestireno a la



polimerización en masa de estireno por radicales libres hace más lenta la velocidad de polimerización e incrementa la cantidad de formación de oligómeros. Estos oligómeros reducen la temperatura de transición vítrea causando problemas en la etapa de procesamiento, durante el moldeo y la extrusión. Es así como se han buscado procesos alternativos que permitan ir eliminando estas desventajas de la polimerización tradicional por radicales libres.

2.2 COPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

Rudin y Samanta (1979), deducen las constantes de transferencia de cadena a partir de las mediciones de las velocidades y grados de polimerización en experimentos de copolimerización de estireno/ α -metilestireno en sistemas de emulsión en donde las reacciones de terminación normales son relativamente menos importantes y el proceso de transferencia de cadena son significantes en la determinación del grado de polimerización. Califican las reacciones para obtener copolímeros de estireno y α -metilestireno por radicales libres en masa o en solución como ineficientes y presentan un trabajo en el que se pueden obtener estas copolimerizaciones de forma rápida, basándose en el empleo de la teoría de Smith-Ewart-Gardon de polimerización en emulsión, que fue desarrollada para homopolimerizaciones, pero que asumen se debe extender al sistema estireno/ α -metilestireno, ya que estos comonómeros cumplen con las suposiciones básicas de este modelo, como que los monómeros son casi insolubles en agua, ambos pueden presentar una velocidad de difusión similar en medio acuoso, y los copolímeros y monómeros son mutuamente solubles. En éste trabajo muestran que la teoría es válida para este sistema. El análisis de la composición de las gotas de monómero y NMR



(resonancia magnética nuclear) protónica de copolímero confirmaron que la polimerización en emulsión descrita fue consistente con el modelo de copolimerización final. Se presentan resultados en los que aun a 69+/- 1°C se logra obtener el copolímero a velocidades más altas de reacción con composiciones similares que las obtenidas a condiciones de 40 y 60°C (tabla 2.1), y solo se observa una caída en el valor de los pesos moleculares con respecto a las condiciones indicadas.

Temperatura de reacción (°C)	Composición en la alimentación (fracción mol)		Velocidad de reacción Rp [mol/Lt.s] x 10 ³	Propiedades del copolímero		
				Composición (fracc. Peso)		Mn (x 10 ⁻⁵)
	Estireno	α-metilestireno		Estireno	α-metilestireno	
69 +/- 1°C	1	0	1.82	1	0	5.81
	0.911	0.089		0.912	0.088	2.75
	0.819	0.181		0.825	0.175	2.29
	0.726	0.274		0.739	0.261	1.83
	0.630	0.370		0.652	0.348	1.52
	0.532	0.468		0.564	0.436	1.32
60 +/- 1°C	1	0	2.32	1	0	6.85
	0.911	0.089		0.912	0.088	4.27
	0.819	0.181		0.825	0.175	2.77
	0.726	0.274		0.739	0.261	2.62
	0.630	0.370		0.652	0.348	1.88
	0.532	0.468		0.564	0.436	1.78
40 +/- 1°C	1	0	0.35	1	0	8.40
	0.911	0.089		0.912	0.088	4.32
	0.819	0.181		0.825	0.175	3.91
	0.726	0.274		0.739	0.261	3.20

Tabla 2.1. Resultados obtenidos de la copolimerización de estireno/α-metilestireno por

Rudin y Samanta (1979)

Randolph E. Branston, *et al.* 1990., realizaron también un trabajo de preparación de copolímeros de α -metilestireno y estireno en un sistema de emulsión. La experimentación se llevó a cabo entre 40 y 60°C sin evidencia de desviación en la cinética simple. Los copolímeros obtenidos fueron de alto peso molecular (mostrados en la tabla 2.2) y alto contenido de α -metilestireno mostraron buenas propiedades térmicas tales como la Tg y el punto de ablandamiento. En este trabajo los autores manifestaron que estos polímeros muestran deficiencias en su procesamiento, debido a una fuerte tendencia a degradar bajo las condiciones de corte, por lo que emplearon la técnica de “Análisis Termogravimétrico” para determinar el punto en el que el material comienza a degradar, lo que da idea del límite en la temperatura de procesamiento. En éste desarrollo es evidente, a partir de las gráficas de conversión contra el tiempo, que cuando el contenido de α -metilestireno se incrementa en la alimentación, la velocidad de copolimerización decrece. El peso molecular de estos copolímeros decrece significativamente con el incremento en la relación de alimentación α -metilestireno/estireno; esto también se refleja en las propiedades físicas y mecánicas. En este trabajo se supone que la baja conversión y bajo peso molecular de los polímeros obtenidos en las reacciones con mayor contenido de α -metilestireno en la alimentación pueden atribuirse al fenómeno de la depropagación de las unidades de α -metilestireno, o al efecto de la “penúltima unidad” debido a las restricciones estéricas en la localización de unidades sucesivas de α -metilestireno en el copolímero, así como a factores cinéticos que incluyen la baja velocidad de propagación de la homopolimerización de α -

metilestireno. Se muestra un incremento en la conversión al trabajar a 40°C obteniéndose otros valores de reactividades; r_1 y r_2 (α -metilestireno/estireno) comparado con temperaturas de 60°C.

Temperatura de reacción (°C)	Composición en la alimentación (fracción mol) α -metilestireno	Tiempo de reacción Hrs	% Conversión	Propiedades del copolímero	
				Composición (fracc. mol)	Mn ($\times 10^{-3}$)
				α -metilestireno	
60°C	0.17	5.9	98.5	0.18	300,0
	0.269	7.8	92.0	0.24	213,0
	0.370	9.7	78.2	0.34	130,0
	0.468	10.8	70.0	0.425	66,2
	0.567	26.1	54.5	0.335	33,1
	0.673	25.1	11.6	0.46	13,8
40°C	0.17	2.5	91	0.157	147,0
	0.227	4.5	88	0.193	212,0
	0.370	5.0	85	0.333	161,7
	0.563	20	84	0.510	100,0
	0.670	20	67	0.580	85,0
	0.773	20	53	0.640	71,0

Tabla 2.2. Resultados obtenidos de la copolimerización de estireno/ α -metilestireno por Randolph E. Branston, *et al.* 1990.

Han y Kim en 1992, también reportan en su trabajo realizado que el Polio α -metilestireno es susceptible a la degradación cuando se somete a altas temperaturas por un cierto período de tiempo, por lo que también emplearon la técnica de análisis termogravimétrico (TGA) manteniendo a una temperatura determinada durante cierto tiempo. Los materiales analizados fueron P α -metilestireno, y copolímeros en dibloque de α -metilestireno/estireno Las temperaturas a las que se analizaron los materiales fueron a



230, 240 y 250°C, logrando detener el fenómeno de degradación por mayor tiempo mediante el empleo de agentes antioxidantes o atmósfera inerte mediante el empleo de nitrógeno.

2.3 PROCESO CONTINUO POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA.

Se ha reportado que la polimerización aniónica del estireno es factible industrialmente. Este tipo de proceso se ha utilizado para obtener una distribución amplia de pesos moleculares de poliestireno ($M_w/M_n = > 2.0$) consiguiendo entre otras propiedades un color excelente. Para esta polimerización se ha empleado un reactor continuo tanque agitado (CSTR); éste proceso se comparó con la polimerización por radicales libres de estireno y el poliestireno obtenido por aniónica y se encontró que el material obtenido era más puro que por radicales libres desde el punto de vista de contaminación por el monómero y oligómeros, y fue también más térmicamente estable debido a la carencia de las llamadas uniones débiles. [Priddy, *et al.*, 1990]

Bolte *et al.*, (1973) refieren su investigación a un proceso continuo de fabricación del copolímero de estireno y α -metilestireno obteniendo una distribución substancialmente estadística de monómeros por polimerización aniónica a bajas temperaturas a través de la mezcla de los reactantes. Este proceso se caracteriza en que, por lo menos, la parte del calor de la reacción es eliminada por el enfriamiento de la evaporación y que los monómeros están alimentados a la zona de la polimerización en diversos puntos. Un objetivo de esta invención consistió en proveer un método que controlará el calor de polimerización lo cual permitiría que la reacción se llevara a cabo a nivel industrial. Otro

de los objetivos de ese trabajo fue proveer de copolímeros con distribuciones substancialmente estadísticas de los monómeros y que exhibieran un alto punto de reblandecimiento y solo una ligera degradación a alta temperatura. De acuerdo con esta invención estos objetivos se alcanzaron por un proceso para la manufactura de copolímeros de estireno y α -metilestireno por polimerización aniónica en la presencia de éteres a bajas temperaturas donde la polimerización es llevada continuamente a presión subatmosférica tal que por lo menos parte del calor de la reacción es quitado por la condensación de los vapores y que la temperatura de la reacción usada no es mayor a 20°C y preferentemente no menor que 0°C. En una variante preferida, la polimerización se realiza mezclando los componentes, los monómeros de α -metilestireno y del estireno que son alimentados a la zona de polimerización en diversos puntos. Se ha encontrado que esta variante asegura no solamente un curso suave de la reacción en una planta comercial sino también da los copolímeros con una distribución substancialmente estadística del monómero. Tal copolímero es de interés singular debido a sus altos puntos de ablandamiento “Vicat”. Su tendencia a degradar en las altas temperaturas es substancialmente menor que la mostrada por los polímeros que tienen secuencias relativamente largas y continuas del mismo monómero. La relación de estireno / α -metilestireno pueden variar en amplios límites 95:5 a 20:80 y preferentemente de 70:30 a 40:60. [Bolte *et al.*, 1973].

Priddy por su parte partiendo de la investigación anterior produjo copolímeros de α -metilestireno y otros monómeros aromáticos de α -metalquénil, particularmente los



copolímeros de α -metilestireno con estireno, los cuales exhiben una homogeneidad excelente producidos por catálisis aniónica en sistemas en solución empleando una mezcla intensiva, reactores de recirculación por carga continua de alimentación de vapor de mezcla de monómeros, manteniendo esencialmente una mezcla homogénea.

Los copolímeros homogéneos de α -metilestireno/estireno generalmente proveen características de estabilidad al calor. Tales polímeros son preparados usando la convencional técnica en lotes o flujo continuo usualmente usadas a temperaturas de polimerización de 60°C o más bajas. Estos procedimientos, sin embargo, requieren de alimentación de mezclas de α -metilestireno/estireno en relaciones altas. Por lo que Priddy y colaboradores propusieron un camino para producir copolímeros homogéneos de α -metilestireno y estireno por polimerización aniónica en solución, controlando rigurosamente la baja relación del monómero mezclado en la alimentación de entrada y un mezclado intensivo en un reactor recirculatorio, las temperaturas de operación empleadas fueron de 70° a 120°C y no más de tres horas en la práctica, empleando cantidades efectivas de un catalizador aniónico organometálico. [Priddy, D. B. 1983].

Más tarde, buscando propiedades poliméricas atractivas y con las investigaciones previas en el proceso de polimerización aniónica se desarrolla una resina de polímero que constituye una mezcla de polipropileno, un copolímero a partir de un monómero vinilaromático y α -metilestireno preparado por polimerización aniónica a una temperatura sobre 61°C, y un polímero aromático injertado de monovilideno. [Stuart, V. I. W. and Priddy, D. B., 1987].

Los copolímeros SAMS son fácilmente termoformados y exhiben buena resistencia al impacto. En conclusión, los copolímeros SAMS tienen propiedades de diseño de alta temperatura; pueden ser expuestos a temperaturas superiores a 100°C sin deformación. En desventaja, sin embargo, estos copolímeros tienen una pobre resistencia al esfuerzo de fractura del medio ambiente. El polipropileno tiene relativamente buena resistencia a la acción de grasas, lo que lo hace conveniente para la fabricación de contenedores de alimentos o materiales similares. Sin embargo, cuando se emplean técnicas de formado, el polipropileno es mucho menos versátil que los copolímeros de SAMS así, el polipropileno es muy difícil de termoformar, por lo que la invención de Stuart y Priddy (1987) se refiere a una mezcla de polímero que comprende de polipropileno, una cantidad de un copolímero de un vinilaromático/ α -metilestireno preparado por coplimerización aniónica a una temperatura sobre la temperatura de techo del α -metilestireno. Estas mezclas poliméricas tienen muy atractivas combinaciones de propiedades que incluyen termoformabilidad, moldeabilidad y resistencia a sustancias orgánicas que tienden a acelerar la degradación de algunas partes de la resina termoplástica, así como ductibilidad, bajo costo y otras características. Tal combinación de propiedades hace que estas composiciones sean útiles para empaques, contenedores y aplicaciones similares.

Así, termodinamicamente los copolímeros estables de monómeros aromáticos de vinil y α -metilestireno son desarrollados bajo condiciones de polimerización aniónica a temperaturas arriba de 61°C. La polimerización aniónica puede ser iniciada por el uso de componentes de iniciación organometálicos de acuerdo a técnicas bien conocidas. En la



práctica una temperatura límite en la polimerización es alrededor de 200°C. Para un funcionamiento deseable en la incorporación puede emplearse un exceso de α -metilestireno. [Stuart, V. I. W. and Priddy, D. B., 1987].

Priddy, *et al.* (1990) describen la preparación y las propiedades de copolímeros SAMS usando polimerización aniónica a 100°C en un reactor tipo CSTR. Usando la polimerización aniónica a alta temperatura (100°C) en un reactor CSTR obtuvieron copolímeros de estireno/ α -metilestireno (SAMS) conteniendo arriba del 67 % en peso de α -metilestireno. Las relaciones de reactividad para la copolimerización aniónica del estireno (M_1) y α -metilestireno (M_2) fueron estimadas en $r_1 = 60$ y $r_2 = 0.01$. La degradación térmica del copolímero de SAMS conteniendo 50% en peso de α -metilestireno, fue estudiada y comparada con la del poliestireno por radicales libres (FRPS) y el poliestireno por el proceso de aniónica (APS). La velocidad relativa de generación del monómero de estireno para los tres polímeros siguió el siguiente orden SAMS>FRPS>APS. La velocidad relativa de pérdida del peso molecular en los tres polímeros fue FRPS>APS>SAMS. Esto indica que el principal mecanismo de degradación térmica de los copolímeros SAMS es más bien la depolimerización que la ruptura. [Priddy, D. B. *et al.*, 1990]

La polimerización aniónica es ampliamente usada en la manufactura de copolímeros elastómeros en bloques que contienen segmentos de poliestireno.

Priddy y colaboradores concluyeron que utilizando la polimerización aniónica a alta temperatura en un reactor tipo CSTR, los copolímeros al azar de SAMS pueden ser producidos arriba de 67% mol (69 % en peso) de α -metilestireno. Estos copolímeros mostraron esfuerzo a la tensión y propiedades de distorsión por calor mayores al poliestireno. Los copolímeros por aniónica de SAMS ofrecen buena retención de peso molecular por calentamiento prolongado pero rápidamente la formación de monómero que indica que la depolimerización es el principal mecanismo de la degradación térmica. [Priddy, D. B. *et al.* 1990]

Sin embargo, la polimerización aniónica no se usa comercialmente para manufactura de poliestireno debido a problemas técnicos (ejemplo, la purificación en la alimentación) asociado con la química aniónica. Ya que la polimerización aniónica ofrece varios productos potenciales (no hay monómero residual de estireno) y ventajas del proceso (como la rápida velocidad de polimerización) sobre la polimerización por radicales libres, las soluciones a estos problemas técnicos fueron desarrollados utilizando un diseño de un reactor continuo y condiciones típicas (temperaturas, tiempos de residencia y mezclado) del actual proceso comercial de polimerización por radicales libres.

El estireno fue aniómicamente polimerizado en 50-60% en peso en solvente de etilbenceno a alta temperatura (90-100°C) en un reactor CSTR bien mezclado para producir alta calidad de poliestireno sobre el 99% de conversión del monómero de estireno y obteniéndose una polidispersidad de 2.0 a 2.2. El poliestireno con una



polidispersidad tan baja como 1.7 fue producido utilizando un recirculado lento. [Priddy, D.B. *et al.* 1991].

La polimerización aniónica ofrece velocidades rápidas de polimerización debido a los largos tiempos de vida de los carbaniones del poliestiril. Posteriores investigaciones están enfocadas en esta atribución y conductas en cortos tiempos de residencia < 1 hora y relativamente a bajas temperaturas (10-50°C) y en solventes de baja transferencia de cadena (típicamente el benceno) para asegurar que no ocurra la terminación prematura.

Kim y Han sintetizaron una serie de copolímeros en bloque de poli α -metilestireno – poliestireno para estudiar el comportamiento reológico, obteniendo pesos moleculares de 120000 a 250000 unidades de masa atómica y diferentes longitudes de bloques vía polimerización aniónica. Ellos concluyeron que estos copolímeros en bloques son homogéneos; determinado por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y gráficas logarítmicas del módulo de almacenamiento dinámico contra el modulo dinámico de pérdida. [Kim, J.K. and Han C. D. 1992]. Este trabajo se realizó a raíz de que en 1974 Robeson y colaboradores reportaron una separación de fases en el copolímero en bloques de estireno/ α -metilestireno determinando que esta no ocurre hasta que el peso molecular de cada bloque excede 2×10^5 . [Robeson, L. M. et al. 1974] Subsecuentemente, Krause y colaboradores también investigaron la separación de fases en dibloques poli α -metilestireno/poliestireno y también en los tribloques poliestireno/polio α -metilestireno/poliestireno y polio α -metilestireno/poliestireno/polio α -metilestireno, por determinación de la temperatura de transición vítrea vía DSC y básicamente confirmaron

lo que Robeson et al., habían reportado, ya que en estos estudios aparecieron dos temperaturas de transición vítrea, una correspondiente a la Tg del poliestireno y la otra a la del α -metilestireno [Dunn, D.J.; Krause, S.J. 1974; Krause, S. *et al.* 1977], esto indicó la separación de microfases.

2.4 EMPLEO DE ACRILONITRILLO EN MATERIALES “HIGH HEAT”.

Buscando ampliar la gama de propiedades de los materiales poliméricos, se obtuvieron copolímeros de α -metilestireno y acrilonitrilo en los que se consigue mejor uniformidad cuando se preparan por polimerización en emulsión en una primera secuencia, cuya relación en peso es de 75/25 a 85/15 (α -metilestireno/acrilonitrilo) para polimerizar después con un segundo monómero de acrilonitrilo. Ésta invención se refiere al proceso de preparación de los copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo que exhiben importante resistencia al calor. Como consecuencia, las partes moldeadas producidas con uso comercial se usan en tales aplicaciones donde la resistencia a las deformaciones debidas a los efectos de temperatura elevadas es deseada. [Henton D. E., *et al.* 1990].

Generalmente los copolímeros de α -metilestireno y acrilonitrilo proporcionan resistencia a los efectos de alta temperatura como resultado de la alta temperatura de transición vítrea (Tg) comparados con los copolímeros del estireno y acrilonitrilo.



En particular, se ha encontrado que el acrilonitrilo es más reactivo bajo condiciones de polimerización estándar y su consumo es más rápido que el de monómero de α -metilestireno.

Se cree que las propiedades óptimas que resultan de los copolímeros que contienen α -metilestireno y acrilonitrilo son aquellas en las que se tiene una relación en peso de monómero polimerizado de aproximadamente 70/30 a 85/15. [Henton D. E., *et al.* 1990].

Los copolímeros preparados de esta manera muestran una uniformidad de composición y una mejora concomitante en características físicas, particularmente mejor dureza; medida por impacto “izod”.

Por otro lado se reconocen mejoras en los sistemas de polimerización continua para formar polímeros “graft-modificados high heat” conteniendo α -metilestireno polimerizado el cual alivia los problemas encontrados en experimentaciones anteriores, por consiguiente un objetivo principal de la invención de Schwier, C. and Wu, W. fue obtener un polímero de α -metilestireno modificado obteniendo un balance deseable en el desarrollo de propiedades que incluyen buena resistencia a la temperatura. Un objetivo adicional fue obtener un polímero a velocidades económicas en un sistema de polimerización continua. Este y otros objetivos se cumplen obteniendo un interpolímero injerto-modificado de estireno, α -metilestireno y Acrilonitrilo por polimerización continua teniendo aproximadamente la misma temperatura (no mayor a 3°C Vicat de

diferencia) que la temperatura del calor de distorsión de un copolímero de α -metilestireno y Acrilonitrilo sin la presencia de estireno. [Schwier, C. E. and Wu, W. C. 1991].

En sistemas de polimerización continua donde la polimerización ocurre a velocidades económicas, la unidad monomérica de estireno requiere de una mezcla de polímero α -metilestireno/Acrilonitrilo en la presencia de hule para promover el injerto del copolímero de α -metilestireno/acrilonitrilo en el hule, el cuál de otro modo se dificultaría llevarlo a cabo. Sin embargo la adición de Estireno para promover el injerto a expensas del α -metilestireno se pensó que resultaría en deterioro de la resistencia al calor del polímero. Sin embargo, la adición de estireno al copolímero de α -metilestireno/acrilonitrilo no resulta en deterioro significativo de la resistencia a la temperatura del polímero, sino que provee esencialmente la misma resistencia como la matrix del hule no modificada. La resistencia a la temperatura del polímero modificado se caracteriza en determinaciones de temperatura de distorsión al calor Vicat, medida de la temperatura de transición vítrea (T_g), los cuales son directamente correlacionados con la resistencia a la temperatura del polímero. [Schwier, C. E. and Wu, W. C. 1991].

Sharma encuentra que el problema asociado a la temperatura de techo en la homopolimerización del α -metilestireno, puede evitarse por la copolimerización con acrilonitrilo para preparar microestructuras al azar que ofrecen una resistencia mayor a la temperatura que el SAN. La viabilidad de una iniciación térmica de cadenas de



polimerización por radicales libres es evaluada por el estudio de la cinética de terpolimerización del α -metilestireno-acrilonitrilo-estireno y las consideraciones del proceso tal como el “polyrate”, peso molecular del copolímero formado, y la distribución del peso molecular. El rango de fracciones de peso de monómeros de estireno, acrilonitrilo y α -metilestireno variado en el estudio son las siguientes; f_{estireno} = de 0.1 a 0.45, $f_{\text{acrilonitrilo}}$ = de 0.1 a 0.4, $f_{\alpha\text{-metilestireno}}$ = de 0.2 a 0.75, respectivamente. [Sharma, K.R. 2000].

En este trabajo refiere que en la literatura de BASF y Bayer se menciona que existe un interés comercial significativo en la fabricación de copolímeros multicomponentes con α -metilestireno como el monómero primario en opción. Asumen que productos que ofrecen más alta resistencia a la temperatura que el SAN (estireno acrilonitrilo) pueden hacerse por copolimerización del α -metilestireno con acrilonitrilo (AN) de tal modo que se evita el efecto de la temperatura de techo que se encuentra en la homopolimerización del α -metilestireno. La temperatura de techo indicado por Sawada [Sawada H. 1976.] a presión atmosférica para la homopolimerización del α -metilestireno es 61°C. Recientemente Sharma [Renganathan, K. 1996] presentó la distribución de secuencia de cadena del copolímero α -metilestireno-acrilonitrilo (AMS-AN) como una distribución geométrica y como una función de las composiciones del monómero y las relaciones de reactividad. Aquí el control de secuencia de distribución de la cadena es importante para dar el funcionamiento de los productos y facilidad de fabricación. Otro de los métodos para el control de la distribución de la secuencia de la cadena es la adición de un

termonómero tal como el estireno. Esto es deseable para las variables de funcionalidad del producto tal como la resistencia a la temperatura, color, entre otras, por la adición de un termonómero al copolímero AMS-AN. El efecto de añadir estireno como un termonómero en los "polyrates" y el peso molecular de los copolímeros formados no está bien entendido ya que son escasos los datos disponibles en la literatura. Así, el método de iniciación térmica en la polimerización en cadena por radicales libres puede fomentar mejoras al color del producto y puede ofrecer posibilidades comerciales, mejoras a otras variables del proceso tales como "polyrates", peso molecular del copolímero formado y sensibilidad de la distribución del peso molecular para operar el reactor a una temperatura dada. En este estudio se proporcionan la cinéticas de terpolimerización del (α -metilestireno-acrilonitrilo-estireno) usando iniciación térmica. [K.R. Sharma, 2000].

En la patente US 4,598,124 se discute un proceso para formar copolímeros de estireno, acrilonitrilo, conteniendo polímero injertado de copolímeros SAN en un sustrato de hule como una fase dispersa.

En los procesos de polimerización continua están bien documentadas las ventajas sobre la emulsión, suspensión en lotes o sistemas similares donde el producto es manufacturado en unidades discretas de producción. Tales procesos continuos:

- a) pueden consistentemente dar un producto de calidad en composición uniforme;
- b) tienden a ser ambientalmente seguros generando poco o ningún desecho de efluentes, ya que las materias primas que no son usadas, son generalmente recicladas;
- c) Se reduce el capital y los costos de operación ya que consta de pocas etapas y componentes de equipos.

Por el proceso de polimerización continua se ha desarrollado un interpolímero de injerto-modificado de estireno, α -metilestireno y acrilonitrilo obteniendo la misma temperatura de calor de distorsión que con el copolímero de injerto modificado de α -metilestireno y acrilonitrilo sin la presencia de estireno, el contenido de α -metilestireno en el interpolímero fue menos que en el copolímero en por lo menos 8 por ciento en peso. Esta invención se refiere a polímeros de α -metilestireno y acrilonitrilo y más particularmente a versiones injerto-modificado de tales polímeros. [Schwier, C. E. and Wu, W. C. 1991].

Está también bien establecido que incluir α -metilestireno en los polímeros de SAN dan resistencia a la temperatura para ciertas aplicaciones. Ya que la resistencia a la temperatura es proporcional al nivel de α -metilestireno en el polímero, la máxima resistencia debe resultar con un máximo contenido de α -metilestireno o más específicamente con un completo reemplazo del estireno por el α -metilestireno. Sin embargo, a pesar de que son deseables productos de alta resistencia a la temperatura. se conoce de la dificultad del α -metilestireno para polimerizar a altas velocidades usualmente asociadas con los sistemas de polimerización continua. [Schwier, C. E. and Wu, W. C. 1991].

En el trabajo de Schwier, el objetivo principal de la invención es proveer resistencia al polímero de α -metilestireno incluyendo un balance adecuado de propiedades que incluyan buena resistencia a la temperatura. Un objetivo adicional es lograr que tal

polímero se obtenga en velocidades altas o económicas en un sistema de polimerización continua. Otro objetivo es obtener un terpolímero de injerto modificado de estireno, α -metilestireno y acrilonitrilo hecho por polimerización continua obteniendo la misma temperatura de calor de distorsión que un copolímero de injerto-modificado de α -metilestireno y acrilonitrilo sin la presencia de Estireno.

En 1974 Robeson y colaboradores reportaron una investigación experimental de separación de fases en el copolímero de poli- α -metilestireno bloque con poliestireno (P α -metilestireno -Pestireno). Ellos determinaron las temperaturas de transición vítrea por medidas dinámico mecánicas y concluyeron que la separación de la microfase no ocurre hasta que el peso molecular de cada bloque excede 2×10^5 . Subsecuentemente, en 1974 y 1977, Krause y colaboradores también investigaron la separación de fases en el copolímero dibloques P α -metilestireno-Pestireno, así como en los copolímeros tribloques Pestireno-P α -metilestireno-Pestireno y P α -metilestireno-Pestireno-P α -metilestireno, por la determinación de las temperaturas de transición vítrea (T_g), una correspondió a la T_g del poliestireno y la otra al P α -metilestireno, esto indicando la separación de fases. En este trabajo fue importante conocer la temperatura en la que comienza la degradación de los copolímeros ya que se había reportado por Hansen 1975, Odani 1970 y Cowie 1961, que el P α -metilestireno es susceptible de degradar cuando se lleva a altas temperaturas por un cierto periodo por lo que se investigaron las temperaturas de degradación de estos homopolímeros, mediante el empleo del análisis termogravimétrico (TGA) midiendo la pérdida de peso del homopolímero y del copolímero dibloque que fueron sintetizados a



una temperatura determinada en función del tiempo. Específicamente se monitoreó la pérdida de peso en un medio ambiente de aire y nitrógeno, respectivamente y con y sin antioxidante en la muestra. [Chang D. H. and Jin K. K.. 1992].

El estado estructural y dinámico segmental en las mezclas amorfas miscibles del poliestireno y poly α -metilestireno fue estudiado por DSC y espectroscopía de infrarrojo (25-1700 cm^{-1}). Considerando la noaditividad del espectro de IR en la mezcla y algunas características específicas de los segmentos dinámicos, en particular, dos decrementos en las temperaturas de transición vítrea marcados en fases simples de la mezcla y dos o tres reducciones de los parámetros de activación del segmento en movimiento, fueron revelados. [Bershtein, V.A. *et al.*, 1997]. El objetivo de este trabajo fue estudiar una serie de mezclas de poliestireno- poly α -metilestireno (PMS) para analizar las anomalías de sus segmentos dinámicos y la búsqueda de las razones generales de cada comportamiento. Este estudio esta basado en el concepto del segmento natural común de las principales transiciones en los polímeros de cadena flexibles.

Douglas *et al.* (1973) divulga la fabricación de copolímeros de α -metilestireno y estireno en el cual el α -metilestireno puede extenderse de 50 a 90% y el punto de ablandamiento puede abarcar de 60 a 100°C, estos copolímeros tienen una especial utilidad con los elastómeros para producir adhesivos sensitivos a la presión y similares, y en la capa de “hot melt”.

Esta invención se refiere a la fabricación de copolímeros de α -metilestireno/estireno y sus usos, más particularmente al uso de cada polímero como “tackifiers” para hules sintéticos, como constituyentes de recubrimiento de “hot melts” y adhesivos.

Los copolímeros de α -metilestireno/estireno preparados bajo condiciones controladas exhiben funciones inesperadas en un número de diferentes áreas. Douglas *et al.* (1973) mezclaron los monómeros en un solvente y los hicieron reaccionar en la presencia de un catalizador Friedel-Crafts. Reaccionó la mezcla a la temperatura seleccionada dentro de un rango de 15 a 45°C. Usaron trifluoruro de boro como catalizador. Tales polímeros imparten buen “tack” a los hules estireno-butadieno de tal modo que producen buenos adhesivos sensitivos a la presión, mastiques y sellantes. Los polímeros de esta invención pueden usarse también para impartir “tack” a los copolímeros elastoméricos en bloque de estireno-isopreno y elastómeros de policloropreno para producir adhesivos que exhiben buena compatibilidad y bajo punto de nubosidad cuando se mezclan. También son usados en pinturas y recubrimientos químicos.

2.5 EMPLEO DE INICIADORES DIPEROXÍDICOS.

Actualmente una de las formas de producir el poliestireno es mediante el empleo de peróxidos como iniciadores en un proceso continuo en masa, los cuales confieren muchas ventajas a este tipo de procesos de fabricación y a las propiedades finales de los productos, entre ellas un incremento en las velocidades de reacción y polidispersidades



estrechas. En los últimos años se han empleado frecuentemente iniciadores bifuncionales que contienen dos grupos lábiles (de tipo azo o peroxi).

En la década de los ochenta el descubrimiento causado por la introducción comercial de compuestos diperoxidos para ser usados como iniciadores bifuncionales en la polimerización por radicales libres, ha abierto nuevas alternativas para incrementar la productividad de algunos procesos de polimerización. [Villalobos, M. A. *et al* 1991].

Los iniciadores bifuncionales contienen dos grupos lábiles de igual o desigual estabilidad térmica que frecuentemente son usados en la industria de polímeros para la síntesis de polímeros de vinil. En otros trabajos se han presentado modelos cinéticos para la polimerización del estireno con un iniciador simétrico bifuncional simple. [Ivanechev, S.S., 1979; Friis, N. and Hamielec, A.E 1975; Marten F.L. and Hamielec, A.E., 1982; Prisyazhnyuk A. I. and Ivanechev S.S. 1979; Kamath, V. R. 1980.]. Una de las ventajas potenciales del uso de iniciadores bifuncionales, en particular de tipo asimétrico en polimerización por radicales libres, es la alta velocidad de polimerización y alto peso molecular que se pueden obtener simultáneamente, empleando una temperatura apropiada en el reactor.

Cuando se usa un iniciador asimétrico en polimerización por suspensión, la iniciación controlada puede obtenerse fácilmente sin adicionar un segundo iniciador al reactor donde la eficiencia de migración del iniciador en la fase acuosa es difícil al hacerse el sistema viscoso por las partículas de polímero. [Jung, Y. W. and Kyu, C. Y. 1992].

Así se ha demostrado que es posible alcanzar simultáneamente pesos moleculares altos, muy altas velocidades de reacción y distribuciones estrechas de peso molecular usando iniciadores bifuncionales.

Una comparación entre los sistemas monofuncionales y los sistemas en los que se emplean iniciadores bifuncionales muestra con estos últimos ciclos cortos de reacción con tiempos de polimerización reducidos sobre el 75% a los que se pueden alcanzar para un amplio rango de condiciones, sin afectar significativamente el peso molecular y la distribución de peso molecular del producto final.

Villalobos y colaboradores (1991) desarrollan un trabajo en el que se crea un modelo para describir la cinética de la polimerización en masa del estireno a través de iniciadores bifuncionales. En este trabajo buscando optimizar nuevas rutas de síntesis de polímeros con iniciadores bifuncionales fue necesario desarrollar un modelo cinético cuantitativo capaz de predecir exactamente la velocidad de reacción y el peso molecular promedio con conversión para un amplio rango de conversiones y bajo diferentes condiciones de operación. Ellos evaluaron tres diferentes iniciadores bifuncionales en un amplio rango de condiciones de polimerización para el estudio del efecto de la velocidad de reacción en el peso molecular y en la distribución del peso molecular. Las predicciones del modelo para las mismas condiciones de polimerización muestran excelentes ajustes con los datos experimentales para un amplio rango de conversiones, tanto para la velocidad de reacción como para la distribución del peso molecular desarrollado, bajo todas las condiciones probadas.

La naturaleza de la polimerización por radicales libres es tal que altas velocidades de polimerización y altos pesos moleculares no siempre pueden obtenerse simultáneamente. La estructura química del monómero determina el rango de los valores para la constante de velocidad de propagación y es causa de la dificultad en el control de la reacción de propagación y, por lo tanto, de la regularidad de las cadenas de polímero formadas. Por otro lado, puesto que las cadenas crecientes son radicales libres, ocurren altas velocidades de terminación y esto restringe la posibilidad de incrementar la velocidad de polimerización, si al mismo tiempo es necesario mantener altos pesos moleculares del producto [Ivanechev, S.S. 1979]. En este mecanismo de polimerización bien conocido participan los iniciadores monofuncionales. N. Friis and A.E. Hamielec, 1975. F.L. Marten and A.E. Hamielec, 1982. explican la posibilidad limitada de incrementar la velocidad de polimerización por incremento en la velocidad de iniciación y la necesidad de optimizar la concentración de iniciador en favor de controlar el diseño de la distribución del peso molecular. La velocidad de iniciación es establecida por la cinética de descomposición del iniciador, la cual está limitada por la temperatura para su uso efectivo, y su dependencia en la estructura química del iniciador y su eficiencia. Esta eficiencia de iniciación depende de la naturaleza de ambos, iniciador y monómero. Debido a estas limitaciones, las posibilidades de incrementar la productividad de un proceso de polimerización iniciado monofuncionalmente están limitadas.

De estos resultados es muy claro ver que en las polimerizaciones por radicales libres iniciadas por iniciadores monofuncionales, los ciclos de polimerización más cortos no

pueden lograrse por el incremento en la temperatura de polimerización sin afectar la distribución del peso molecular del producto, debido al estrecho rango de aplicabilidad de estos iniciadores. Como es bien conocido las velocidades de polimerización más altas son alcanzadas por un incremento en la concentración de iniciador pero también con pesos moleculares más bajos.

La distribución del peso molecular en polimerización por radicales libres a través de iniciadores bifuncionales, está controlada por la velocidad de polimerización. A velocidad de polimerización más alta, la distribución de peso molecular obtenida es más estrecha. El efecto de la temperatura en los pesos moleculares y en la distribución del peso molecular desarrollado para la polimerización en masa del estireno con iniciadores bifuncionales, muestran un drástico incremento para el M_n y M_w que es causado por la terminación sucesiva y las reacciones de reiniciación a más bajas velocidades de polimerización. [M. A Villalobos *et al.* 1991].

Así el iniciador bifuncional es más efectivo en promover velocidades de polimerización más altas, con altos pesos moleculares para el producto, bajo un amplio rango de temperaturas y requiere de temperaturas de polimerización más altas para ser efectivo. Esto lo hace también atractivo para emplearlo como un iniciador finalizante (que lleve las reacciones a termino) o a altos niveles de conversión.



El empleo de bajas concentraciones de iniciador monofuncional causa velocidades de polimerización más bajas, ciclos más largos de polimerización, conversiones finales más bajas, y pesos moleculares más altos.

Tomando como referencia la síntesis del poliestireno con iniciador monofuncional de peróxido de benzoilo se demostró que las reducciones en los tiempos de ciclos de polimerización de 20 a 75% se pueden alcanzar usando iniciadores bifuncionales en la misma o más bajas concentraciones y en una adecuada temperatura de polimerización. Bajo estas condiciones se alcanzan velocidades de polimerización más altas, altos pesos moleculares, y distribuciones estrechas de pesos moleculares simultáneamente, para obtener el producto final con los mismos pesos moleculares y distribuciones uniformes y estrechas a diferencia de los iniciadores monofuncionales. [Villalobos M. A., Hamielec, A. E., and Wood P. E. 1991].

Según Villalobos y colaboradores las cinéticas diferentes de descomposición de dos grupos peróxidos de un iniciador bifuncional simétrico están mostradas por las dos diferentes pendientes observadas en las curvas de conversión, a bajas velocidades de polimerización. Estos iniciadores, con cinéticas de descomposición secuencial, Prisyazhnyuk, A. I. and Ivanechev, S.S. (1970); Kamath, V. R. (1980)] modifican completamente el mecanismo de polimerización tradicional, permitiendo velocidades de reacción más altas sin pérdida sensible de pesos moleculares en el producto final cuando mayor cantidad de las cadenas poliméricas se forman por terminación bimolecular y la transferencia a las moléculas pequeñas es insignificante.

Incluir el entendimiento del mecanismo de reacción en polimerización por radicales libres a través de iniciadores bifuncionales explica la factibilidad de obtener altas velocidades de polimerización con altos pesos moleculares.

Un trabajo semejante en el que se emplean iniciadores bifuncionales lo desarrollaron Yoon Won Jung and Choi Yong Kyu en 1992 quienes investigaron la cinética de polimerización del estireno en masa, catalizada por una mezcla binaria de iniciadores bifuncionales simétricos. Cuando los iniciadores bifuncionales con diferentes estabilidades térmicas se mezclan y se forma un iniciador asimétrico insitu vía propagación, transferencia de cadena y reacciones de terminación. Para la cuantificación de cinéticas de polimerización, desarrollaron un modelo cinético usando la técnica de modelamiento de especies moleculares; para varias condiciones de polimerización hay buenos ajustes entre las predicciones del modelo y los datos experimentales obtenidos. Esto muestra que la velocidad de polimerización y pesos moleculares pueden ser fácilmente regulados bajo condiciones de reacción isotérmica por el cambio en la composición del iniciador. Una comparación de los detalles del modelo cinético con un modelo cinético simple para iniciadores monofuncionales también se realizó para ilustrar el efecto en el incremento de los sistemas de iniciación bifuncional.

Los iniciadores bifuncionales asimétricos pueden ser obtenidos in situ por mezclas de más de un iniciador bifuncional simétrico de diferentes estabilidades térmicas. Cuando el estireno es polimerizado por estos radicales los peróxidos descompuestos serán



redistribuidos en los polímeros vía propagación, transferencia de cadena y reacciones de terminación. Cuando los dos iniciadores bifuncionales simétricos son mezclados, la composición de la mezcla de iniciadores es un nuevo parámetro que puede usarse para regular la velocidad de polimerización. [Yoon W. J. and Choi Y. K. 1992].

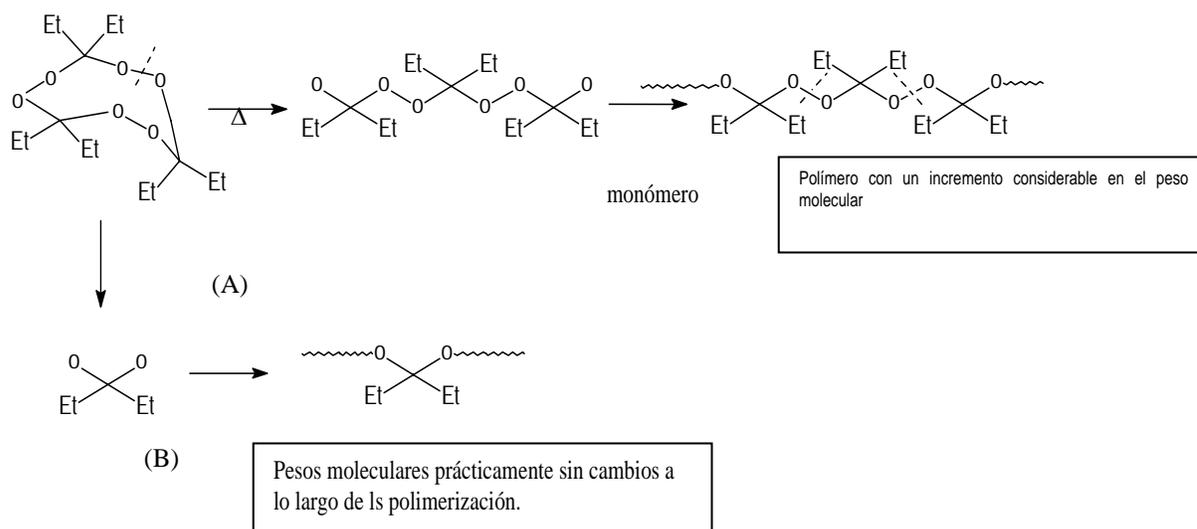
Para la polimerización radicalica del estireno empleando iniciadores monofuncionales, la cinética de reacción está razonablemente bien entendida; sin embargo, la presencia de un grupo lábil más, en los iniciadores bifuncionales, modifican completamente el mecanismo de polimerización tradicional, permitiendo altas velocidades de polimerización sin producir una disminución sensible en el peso molecular del producto final. [Kamath, V.R. (1980), Kamath, V.R., Harpell, (1978).] Esto se debe fundamentalmente a la descomposición secuencial de los grupos reactivos funcionales y al establecimiento de un ciclo de reacciones de iniciación, propagación, terminación y transferencia de cadena. [Sánchez, J. K., V., Choi, K.Y. *et al.* (1987).]

2.6 EMPLEO DE INICIADORES TRIPEROXÍDICOS.

Cerna et al 1999 estudia la capacidad de iniciación de compuestos cíclicos di- y trifuncionales en intervalos de temperaturas de 90-200°C en la polimerización de estireno, en la que se estableció para estos casos la temperatura óptima de cada uno de ellos entre 120°C y 150°C, dependiendo del iniciador. En este estudio los mejores resultados evidenciados por las altas velocidades de polimerización, altos pesos moleculares y conversiones al cabo de 6 horas de polimerización fueron los obtenidos mediante el uso de TPDEC (iniciador trifuncional) y DPP (iniciador bifuncional) reduciendo el tiempo de polimerización en un 43-75%, respecto al empleado a escala industrial.

Para el caso del TPDEC, a una temperatura de 130°C y una concentración de iniciador de 0.01M se evidencia, tanto en la conversión como en el peso molecular como función del tiempo, un comportamiento típico de la descomposición secuencial del iniciador, llevando a la formación de cadenas poliméricas que conservan intactos algunos sitios peroxídicos susceptibles de disociarse posteriormente y permitir así, incrementos en el peso molecular y en la conversión (como se muestra en el siguiente esquema). Mediante la descomposición más lenta del iniciador, por una disminución en la temperatura de operación (120°C) es posible obtener materiales con Mw significativamente mayor que los obtenidos a 130°C, lo cual amplía el espectro de aplicación de estos materiales.

[Cerna J. R., *et al* 1999.]



Esquema 1. Mecanismos de disociación del iniciador trifuncional.

Rimmer S. et al. 2000 realizan un trabajo en el que se confirma que los mejores productos de la ozonólisis del tetrametileno (TME) en acetato de butilo a temperaturas entre -60 y 20°C son los peróxidos cíclicos, diperoxidos de acetona y triperóxidos de acetona, a bajas temperaturas, especies que pueden abrir sus cadenas de oligoperoxidos. Se observa que las soluciones ozonizadas de TME son capaces de iniciar polimerizaciones de metil metacrilato a temperaturas arriba de 60°C .

Se espera que muchas de la especies presentes en una mezcla del ozonólisis sean peroxídicas y generen radicales en termólisis. En este trabajo se expresa el interés en la investigación de la utilidad del uso de los productos peroxídicos de la ozonólisis de alquenos como una fuente de radicales en la polimerización por radicales. El producto de la distribución sobre la ozonólisis del TME puede contener varias cantidades de epóxido de TME, diperoxido cíclico de acetona, triperóxido cíclico de acetona, otros oligómeros de oxido carbonil de acetona y otros productos menores. [Rimmer S.* et al. 2000].

Muchos de los datos de la termólisis de los peróxidos cíclicos es debido al trabajo de Cafferata et al. [1993].

En ese trabajo se ha mostrado que los radicales generados de los productos de ozonólisis de TME son usados en la polimerización de monómeros vinílicos tal como el MMA. Bajo las condiciones usadas en este trabajo, los productos principales de la ozonólisis son las especies cíclicas de diperoxido de acetona, y triperóxido de acetona, a bajas temperaturas las especies peroxídicas, las cuales pueden abrir las cadenas de oligómeros. Abajo de 140°C, el diperoxido de acetona no genera radicales en suficiente concentración, así, concluyendo, las especies para bajas temperaturas son el triperóxido de acetona y oligoperóxidos.

CAPITULO III	58
“DESARROLLO EXPERIMENTAL”	58
3.1. Descripción de la Experimentación.	58
3.2. Material y Equipo Utilizado.	59
3.3 Empleo de Iniciador bi y trifuncional	61
3.4. Procedimiento	62

CAPITULO III

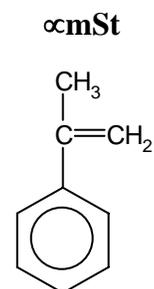
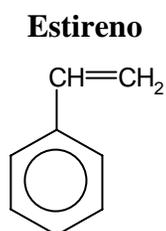
“DESARROLLO EXPERIMENTAL”

3.1. DESCRIPCIÓN DE LA EXPERIMENTACIÓN.

En este estudio se contempló el empleo de dos iniciadores (uno de tipo bifuncional y el otro trifuncional) mediante los cuales se pretendió producir un copolímero estireno - α -metilestireno con propiedades de un material “High Heat” sin que se afecten las propiedades de un poliestireno en cuanto su funcionalidad, por lo que se pretende que la distribución de pesos moleculares en el producto final no varíe significativamente con respecto a las del poliestireno, que la velocidad de polimerización no se vea afectada de manera drástica y que se incorporen unidades suficientes de α -metilestireno a altas temperaturas de polimerización ($>110^{\circ}\text{C}$), de tal manera que se obtengan valores mayores de Tg con respecto al el valor de Tg del poliestireno.

3.2. MATERIAL Y EQUIPO UTILIZADO.

1. Se empleó monómero de estireno y α -metilestireno de 99.9 % y 99.8% de pureza respectivamente ambos de Aldrich (grado reactivo) validado por cromatografía de gases, sin purificación previa a los experimentos y cuyas propiedades se presentan a continuación:

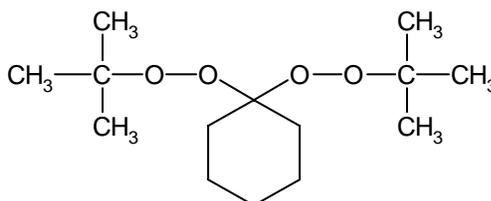


Peso molecular (g/gmol)	104.14	118.18
Densidad a 20°C	0.903	0.9106
Punto de ebullición (°C)	145.2	165.0
Punto de fusión (°C)	-50.60	-23.20
Solubilidad en agua @ 25°C	0.036	0.0565
Razón de reactividad	1.3	0.3
Densidad del polímero @20°C	1.05	1.08
Temperatura de transición vitrea (°C)	101.0	176.0
Temperatura de techo (°C)	310.0	61.0

2. iniciador bifuncional:

Conocido como Trigonox 22 (1,1-Bis(tert-butylperoxy)ciclohexano)), con Peso molecular = 260.4 g/gmol y su presentación es en solución al 50% en aceite mineral.

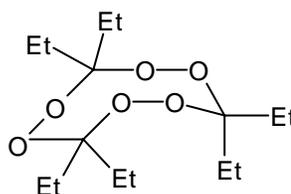
Proveedor AKZO NOBEL



Trigonox 22

3. Iniciador trifuncional:

El iniciador de tipo trifuncional utilizado es denominado como TPDEC (Triperóxido de Dietilcetona), con peso molecular = 270 g/gmol, 99 % de pureza, desarrollado en el Centro de Investigación de Química Aplicada, en Saltillo Coahuila, en colaboración con la Facultad de Ingeniería, U.N.C.P.B.A, Argentina y cuya formula es la siguiente.



TPDEC

4. Solución de hidroquinona al 1% para inhibir la reacción en muestras intermedias y finales.
5. Se empleo un equipo “Head Space” de Hewlet Packard como baño de aceite térmico para alcanzar temperaturas superiores a 100°C, con dispositivo para mantener la temperatura constante.
6. Viales de vidrio de 10 ml de capacidad para el equipo Head Space resistentes a altas temperaturas.
7. Charolas de aluminio

3.3 EMPLEO DE INICIADOR BI Y TRIFUNCIONAL

Como fue señalado anteriormente el empleo de α -metilestireno para obtener copolímeros “High Heat” implica que los pesos moleculares se vean reducidos de manera importante, así como la velocidad de polimerización debido a las limitaciones mencionadas en el capítulo I. Sin embargo en este trabajo se pretende estudiar la influencia de un iniciador bi y trifuncional en la copolimerización de estireno- α -metilestireno a altas temperaturas de polimerización, ya que en un trabajo previo desarrollado por Villalobos, *et al.* 1991, se mostró que usando iniciadores bifuncionales la caída del valor de los pesos moleculares se ve menos afectada y se ha logrado obtener copolímeros de estireno/ α -metilestireno a temperaturas de reacción superiores a los 100°C, incrementando también la temperatura de transición vítrea (T_g) del copolímero.

Mediante el empleo de iniciadores triperóxidos se esperaba que la velocidad de copolimerización aumentara con respecto al uso de iniciadores diperóxidos, que los pesos moleculares obtenidos al final sean también mayores con respecto al los obtenidos por el sistema bifuncional y que se obtuviera mayor incorporación de unidades monoméricas de α -metilestireno en el copolímero final y por lo tanto el incremento en la Tg del producto.

El iniciador trifuncional utilizado es el triperóxido de dietil cetona (TPDEC) que es obtenido en un simple y eficiente procedimiento de un paso usando una reacción de oxidación ácido-catalizada de dietilcetona por peróxido de hidrogeno. Su termólisis en solución de tolueno es iniciada con una velocidad determinada por ruptura de enlaces peroxídicos de la molécula substituida de triperoxano.

Cuando la dietil cetona reacciona con peróxido de hidrógeno en ácido sulfúrico-acetonitrilo a 0°C, se obtiene una mezcla completa de compuestos peroxídicos. [Cafferata L. F. R. *et al* 1993].

3.4. PROCEDIMIENTO

Mediante la siguiente experimentación se ha pretendido estudiar la influencia del iniciador bi y trifuncional en la copolimerización estireno/ α -metilestireno, en la que se espera obtener materiales con alta Tg (mayor a 100°C) cuyo resultado estará directamente relacionado con la cantidad de unidades de α -metilestireno incorporadas en el

 "DESARROLLO EXPERIMENTAL"

copolímero. Se espera que los pesos moleculares obtenidos en el copolímero sean similares a los de un poliestireno cristal en el que se empleó también el sistema bifuncional de iniciadores, de tal manera que las propiedades del copolímero obtenido no se vean drásticamente afectadas. Por otro lado se espera que esta copolimerización sea posible aún a temperatura alta ($>110^\circ$).

Para este desarrollo se consideraron las siguientes tres variables.

- a) Temperatura, que promoverá la velocidad de reacción.
- b) Concentración de α -metilestireno, cuya incorporación al copolímero establecerá el valor de Tg.
- c) Concentración de iniciador, el cual determinara la velocidad de reacción, el valor del peso molecular del copolímero final y la incorporación de α -metilestireno al copolímero.

Todas ellas a dos niveles como se establece a continuación:

VARIABLES Y NIVELES	{	A = Temperatura	{	+ = 150°C
				- = 120°C
		B = Concentración de α -metilestireno	{	+ = 15%
				- = 5%
		C = Concentración de iniciador	{	+ = 0.018%
				- = 0.009% en peso

El diseño experimental propuesto es un factorial completo 2^3 y esta establecido en tabla 3.1 para el empleo del iniciador bifuncional y en la tabla 3.2 para el iniciador trifuncional.

Experimento	A	B	C
T-22 1	+	+	+
T-22 2	+	+	-
T-22 3	+	-	+
T-22 4	+	-	-
T-22 5	-	+	+
T-22 6	-	+	-
T-22 7	-	-	+
T-22 8	-	-	-

Tabla 3.1 Diseño experimental empleando el iniciador bifuncional.

Experimento	A	B	C
TPDEC 1	+	+	+
TPDEC 2	+	+	-
TPDEC 3	+	-	+
TPDEC 4	+	-	-
TPDEC 5	-	+	+
TPDEC 6	-	+	-
TPDEC 7	-	-	+
TPDEC 8	-	-	-

Tabla 3.2 Diseño experimental empleando el iniciador trifuncional.

“DESARROLLO EXPERIMENTAL”

El procedimiento de reacción consistió en ocho experimentos de los cuales cada experimento constó de 5 viales de reacción que contienen la mezcla de monómeros de acuerdo a la proporción que se muestra en el diseño de experimentos. Estos fueron inertizados previamente mediante el burbujeo de nitrógeno durante 2 minutos, después fueron colocados en el equipo “Head Space” (baño de aceite térmico) a las condiciones predeterminadas de temperatura de acuerdo al diseño de experimentos. En el transcurso del tiempo se fueron colectando muestras intermedias de polímero mediante las cuales se fue determinando el progreso de la reacción.

Las muestras finales fueron purificadas mediante su disolución en cloroformo y precipitadas con metanol. Las muestras purificadas fueron analizadas por DSC para determinar su incremento en la Tg, Se empleó el análisis termogravimétrico (TGA) para determinar la temperatura de degradación del material, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) se determinó la distribución de pesos moleculares y mediante resonancia magnética (HRMN) se verificó la incorporación de unidades de α -metilestireno en el copolímero

Dos características son importantes:

- 1.- El efecto del iniciador en la temperatura de transición vítrea, que dará información de la resistencia a la temperatura del material y el tiempo de ciclos en procesos de inyección.
- 2.- El efecto del iniciador en la distribución de pesos moleculares del copolímero, que dará información de las propiedades del material.

CAPITULO IV	66
" RESULTADOS Y DISCUSIÓN ".	66
4.1 Mecanismos de Iniciación.	66
4.2 Cinéticas de reacción	68
4.2.1 Comparación de cinéticas por efecto de la temperatura.	68
4.2.2 Comparación de cinéticas por efecto del iniciador.	71
4.2.2.1 Comparación a 120°C de temperatura.	71
4.2.2.2 Comparación a 150°C de temperatura.	73
4.3 Pesos moleculares (PM).	75
4.3.1 Efecto de los iniciadores	77
4.3.1.1 Efecto de los iniciadores a condiciones de 150°C de reacción.	79
4.3.1.2 Efecto de los iniciadores a condiciones de 120°C de reacción.	82
4.4 Análisis calorimétrico	87
4.4.1 Efecto del iniciador en el valor de Tg	88
4.4.2 Efecto de la temperatura en el valor de Tg	90
4.5 Análisis por termogravimetría (TGA).	93
4.6 Análisis por Resonancia magnética nuclear (HRMN).	96

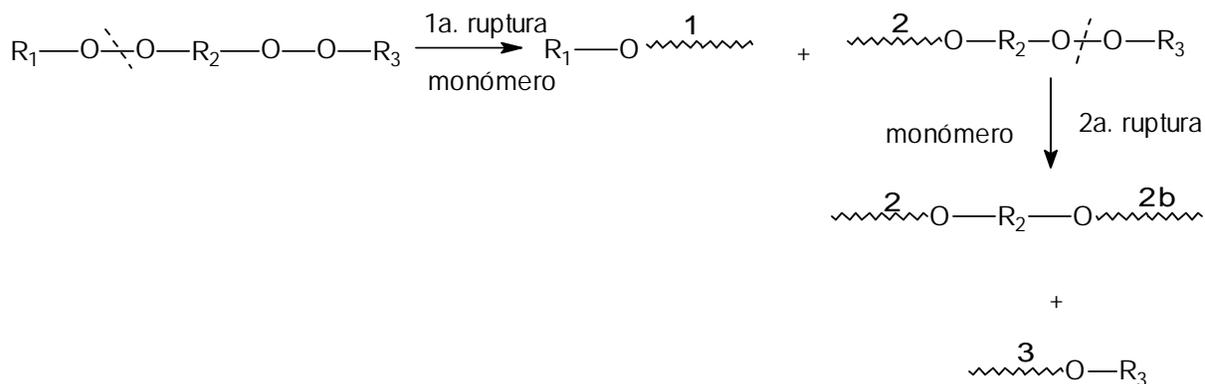
CAPITULO IV

" RESULTADOS Y DISCUSIÓN ".

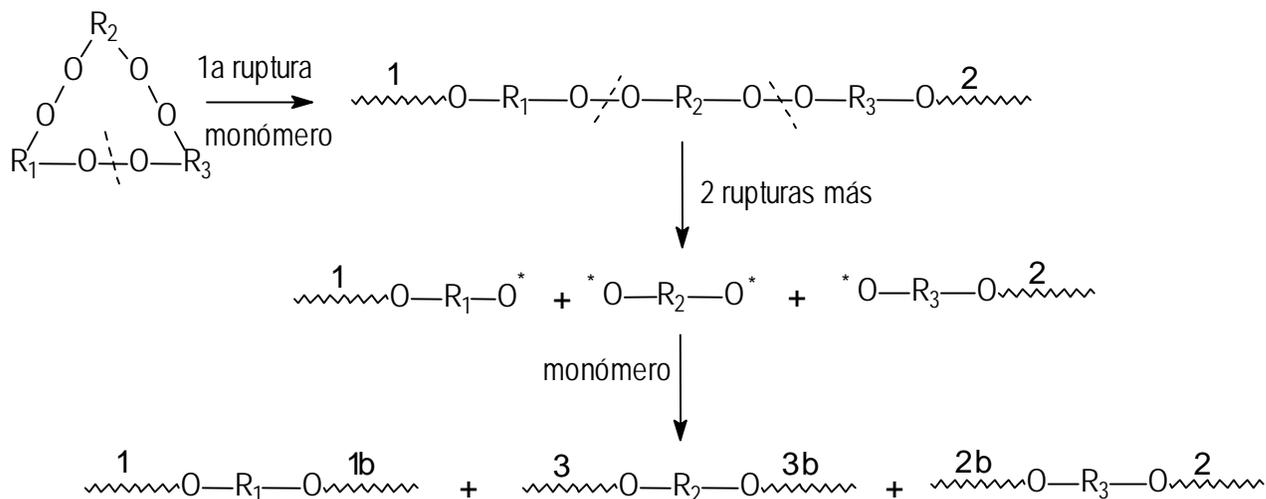
4.1 MECANISMOS DE INICIACIÓN.

Una explicación al mejor desempeño del iniciador trifuncional puede darse mediante los esquemas siguientes (4.1 y 4.2), en los que se representan los mecanismos de iniciación para los iniciadores bi y trifuncionales.

"RESULTADOS Y DISCUSIÓN"



Esquema 4.1. Mecanismo de polimerización empleado iniciador bifuncional.



Esquema 4.2. Mecanismo de polimerización empleando iniciador trifuncional.

En el esquema 4.1. se observa que por mol de iniciador bifuncional crecen 4 segmentos en dos cadenas simples (1 y 3) y una doble (2 y 2b). En cambio en el esquema 4.2. observamos como por mol de iniciador trifuncional crecen 6 segmentos en tres cadenas dobles (1 y 1b, 2 y 2b, 3 y 3b). Esto puede explicar el porque los resultados en pesos moleculares empleando el iniciador trifuncional son mayores y las distribuciones más estrechas comparando con los resultados obtenidos empleando el iniciador bifuncional.

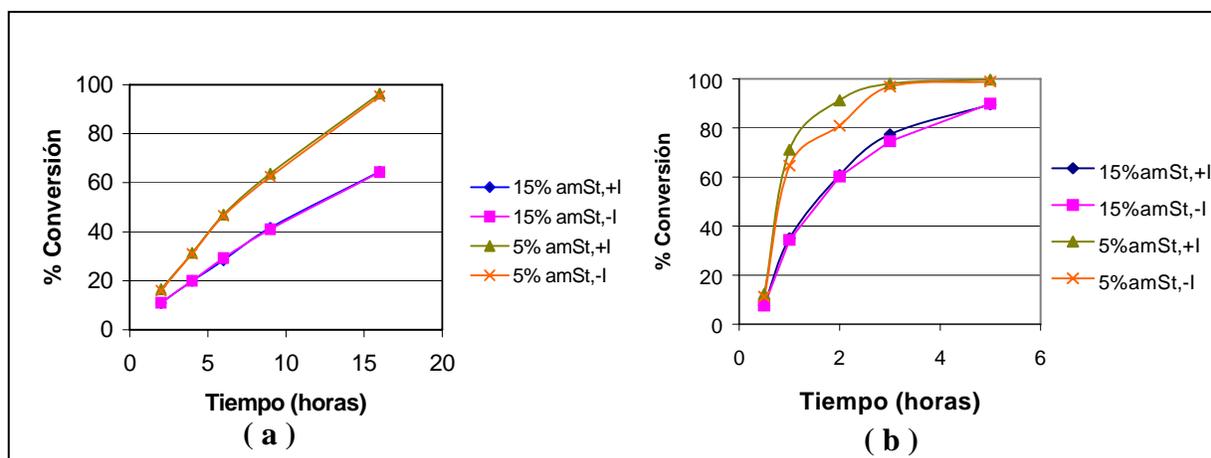
 “RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

En este capítulo se presentan y se discuten los resultados obtenidos en las velocidades de copolimerización, pesos moleculares y valores obtenidos de T_g para cada experimento, así como los resultados de análisis de degradación térmica y Resonancia Magnética Nuclear mediante la cual se confirma la incorporación de unidades de α -metilestireno (amSt) en el copolímero.

4.2 CINÉTICAS DE REACCIÓN

4.2.1 COMPARACIÓN DE CINÉTICAS POR EFECTO DE LA TEMPERATURA.

En la gráfica 4.1 se muestran las cinéticas de copolimerización del estireno/ α -metilestireno obtenidas con el iniciador trifuncional (TPDEC) a los dos niveles de temperatura. (120 y 150°C).



Gráfica 4.1. Cinéticas de copolimerización estireno/ α -metilestireno (a) 120°C y (b)

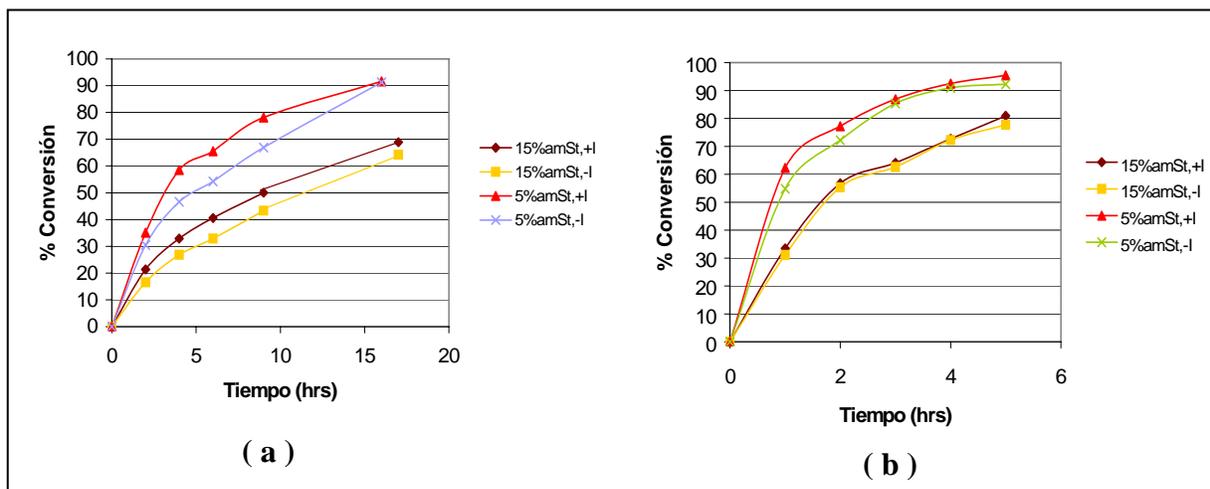
150°C, empleando el iniciador trifuncional. +I y -I representan los niveles de 0.018% y 0.009% respectivamente de iniciador empleado.

“RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

Como se puede observar en la gráfica 4.1 (a y b), la temperatura favorece la velocidad de copolimerización y a 150°C aproximadamente a un tiempo de 3 hrs. se alcanzan conversiones con valores superiores al 90% en las relaciones 5/95% α -metilestireno/estireno (amSt/St) y a las 5 hrs en las relaciones 15/95% (amSt/St). Por el otro lado a 120°C se alcanzan conversiones superiores al 90% solo en los casos donde la relación es 5/95% y a un tiempo de 15 hrs de reacción, es decir mucho mayor del tiempo que se requiere para alcanzar estas conversiones a 150°C. Estos resultados seguramente se debe a que la temperatura de vida media del iniciador trifuncional empleado es de 130°C y que por arriba de esta temperatura se incrementa la velocidad de iniciación.

En estos casos la influencia del nivel de iniciador empleado no parece ser muy significativa al usar 0.018% de éste comparado con el 0.009% ya que los comportamientos son similares, como se observa en las gráficas.

Por otra parte en la gráfica 4.2 se observan los resultados en las velocidades de copolimerización empleado el iniciador bifuncional (T-22) a los dos niveles de temperatura empleados.



Gráfica 4.2. Cinéticas de copolimerización estireno/ α -metilestireno (a) 120°C y (b) 150°C, empleado el iniciador bifuncional. +I y -I representan los niveles de 0.018% y 0.009% respectivamente de iniciador empleado.

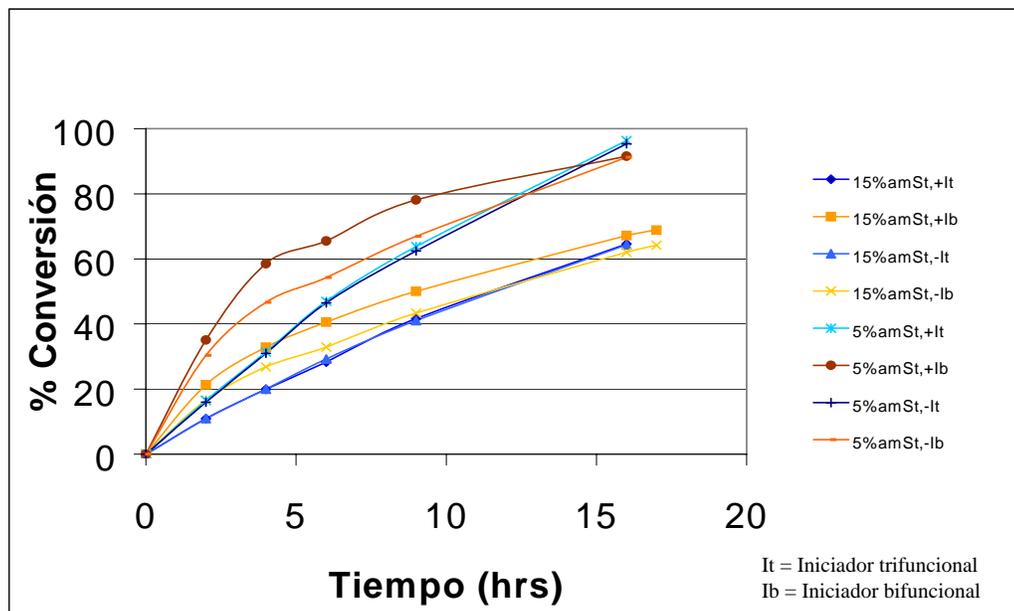
Como se puede observar en la gráfica 4.2 (a y b) se presenta un comportamiento similar al empleo del iniciador trifuncional (TPDEC) en las velocidades de copolimerización, en este caso también se ve favorecida al incrementar la temperatura y alcanzar conversiones cercanas al 90% aproximadamente a las 5 horas a 150°C en los casos en que se empleó 5% de amSt. Para el caso en el que la reacción ocurre a 120°C se observan conversiones cercanas a 90% en las relaciones 5/95 (amSt/St) pero a tiempos de alrededor de 15 horas. En los casos en que la concentración inicial de amSt es del 15% las conversiones alcanzadas estuvieron por de bajo del 90%.

El efecto por nivel de iniciador empleado es ligeramente diferente; se incrementa un poco la velocidad de copolimerización en comparación con el bajo nivel de iniciador.

4.2.2 COMPARACIÓN DE CINÉTICAS POR EFECTO DEL INICIADOR.

4.2.2.1 COMPARACIÓN A 120°C DE TEMPERATURA.

En la gráfica 4.3 se compara el efecto de los dos iniciadores utilizados en la velocidad de copolimerización a 120°C. Para facilitar la interpretación se muestran en tonos azules las cinéticas obtenidas vía el iniciador trifuncional (It) y en tonos naranjas las obtenidas por el iniciador bifuncional (Ib).



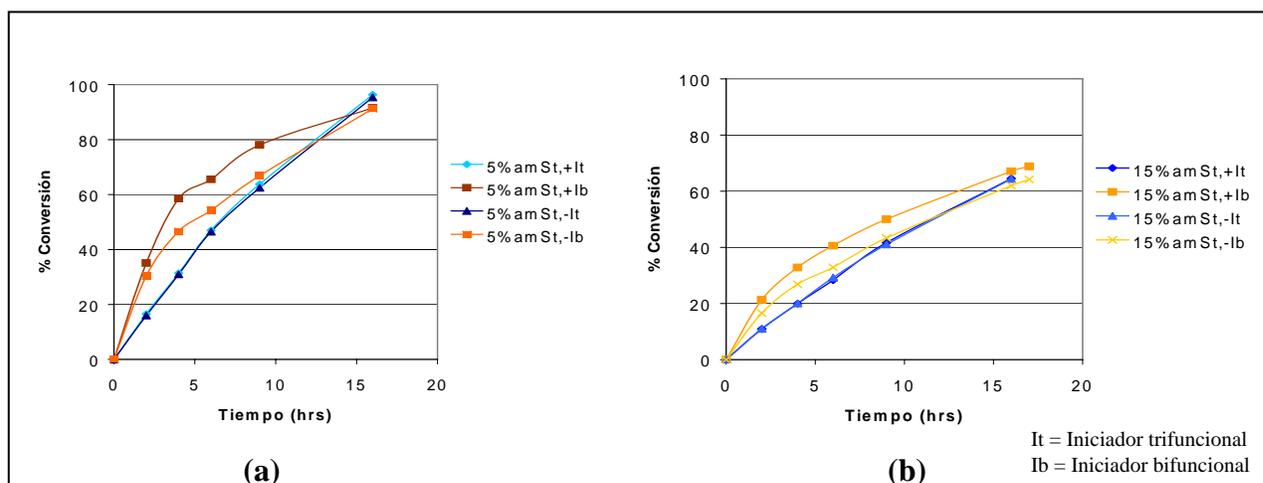
Gráfica 4.3. Efecto de los iniciadores bi y trifuncional (Ib y It) en la velocidad de copolimerización a 120°C.

En la gráfica No. 4.3 se muestra en forma comparativa los resultados obtenidos en velocidad de copolimerización para ambos sistemas de iniciación. Aquí podemos

 “RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

observar que a 120°C los sistemas en los que se emplea el iniciador bifuncional alcanzan mayores velocidades de copolimerización en un principio, sin embargo se observa también que existe una tendencia a hacerse asintota más pronto que en el sistema trifuncional, ya que se puede ver también que a ambos niveles de amSt las líneas de los sistemas de iniciación trifuncional interceptan las líneas que representan la velocidad de copolimerización en el sistema bifuncional e inclusive la pendiente de la línea del sistema trifuncional es más pronunciada, y tiende a mayores conversiones. Esto puede deberse a mayor velocidad de disociación del iniciador bifuncional a esta temperatura.

En la gráfica 4.4 se muestra de forma comparativa entre ambos sistemas de iniciación las velocidades de copolimerización tomando como referencia por separado los niveles de alimentación de amSt a una temperatura de 120°C.



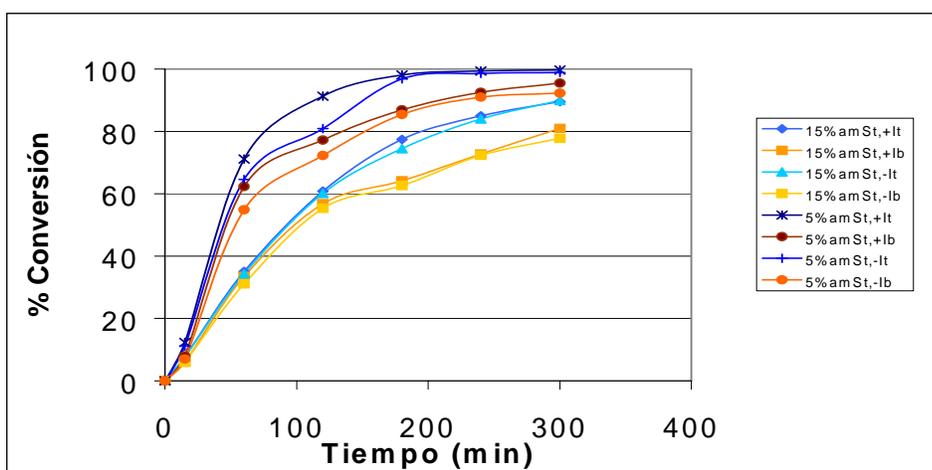
Gráfica 4.4. Cinéticas de copolimerización estireno/α-metilestireno (a) nivel de 5% y (b) 15 % de alimentación de amSt, ambos a 120°C. En donde. +I y -I representan los niveles de 0.018% y 0.009% respectivamente de iniciador empleado.

 “RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

En la gráfica 4.4 se observa como la polimerización es favorecida en principio por el empleo del iniciador T-22 a temperatura de 120°C, no obstante al final se alcanzan conversiones similares para ambos sistemas, e inclusive se observa en las gráficas una tendencia de la conversión a la alta en el caso del iniciador trifuncional, sin embargo estos resultados se presentan a tiempos superiores a las 15 hrs de reacción lo que puede significar tiempos muy largos de copolimerización a esta temperatura, para ambos sistemas de iniciación.

4.2.2.2 COMPARACIÓN A 150°C DE TEMPERATURA.

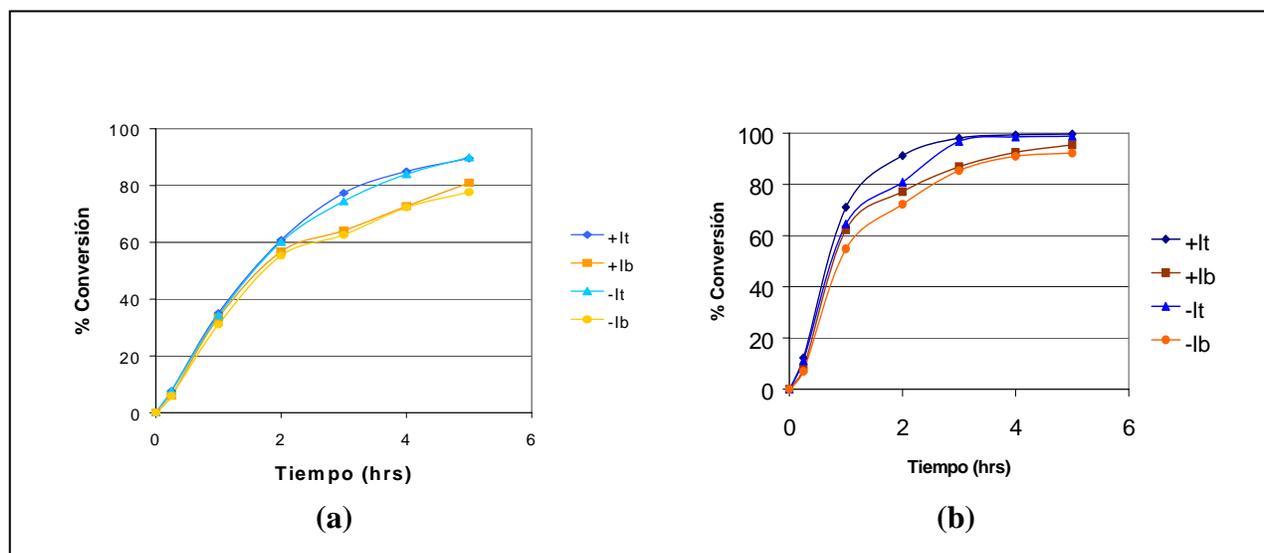
En la gráfica 4.5 se observa de forma comparativa el efecto de la temperatura de 150° en las velocidades de reacción en ambos sistemas de iniciación. Para facilitar la visualización también en este caso se representan las líneas en tonos de color azul las correspondientes al empleo del iniciador trifuncional y en tonos naranja las del bifuncional.



Gráfica 4.5. Efecto de los iniciadores bi y trifuncional (Ib y It) en la velocidad de copolimerización a 150°C.

En general podemos observar en la gráfica 4.5 que a temperatura de 150°C de reacción el mejor sistema para alcanzar altas conversiones en menor tiempo con respecto a los resultados obtenidos a 120°C son aquellos en los que se emplea el iniciador trifuncional, ya que por medio de ellos se obtuvieron conversiones superiores a 90% en tiempos no superiores a las 5 horas de reacción. Esto debe atribuirse a la velocidad de disociación del iniciador trifuncional así como al número mayor de centros activos formados por el iniciador trifuncional con respecto a los que se forman con el iniciador bifuncional.

En la gráfica 4.6 se muestra de forma comparativa el efecto de ambos sistemas de iniciación en las velocidades de reacción empleado los dos niveles de alimentación de amSt a una temperatura de 150°C.



Gráfica 4.6. Cinéticas de copolimerización estireno/ α -metilestireno (a) nivel de 15% y (b) 5% de amSt, ambos a 150°C. En donde. +I y -I representan los niveles de 0.018% y 0.009% respectivamente de iniciador empleado.

En la gráfica 4.6 se observa una tendencia a alcanzar valores de conversión superiores mediante el empleo del iniciador trifuncional obteniendo valores superiores al 90%, aún en los sistemas en los que se emplea 15% de amSt. Para este caso los tiempos de reacción son 3 veces menores a los requeridos para alcanzar conversiones similares en los sistemas en los que la temperatura fue de 120°C y 5% de amSt. En esta gráfica (4.6) se observa que aún en los experimentos en los que se emplean 15% de amSt en tiempos de 5 horas de polimerización se tienen conversiones del 90% empleando el iniciador trifuncional, mientras que a este tiempo solo se alcanzan conversiones al rededor del 80% con el iniciador bifuncional.

Para el caso en el que se emplea 5% de amSt a esta temperatura la conversión se acerca al 100% cuando se emplea el iniciador trifuncional en un tiempo aproximado de 3.3 hrs.

4.3 PESOS MOLECULARES (PM).

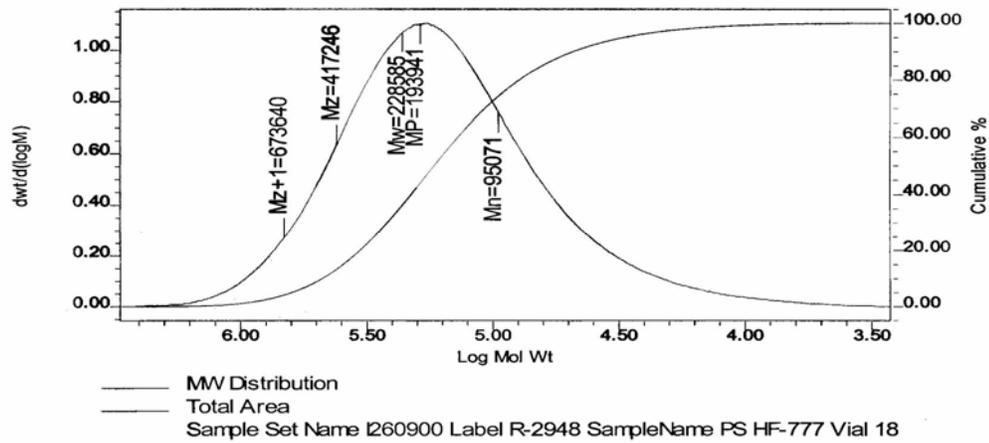
A continuación se muestran los resultados de los pesos moleculares obtenidos para cada experimento de copolimerización.

Se ha utilizado como material de referencia un poliestireno cristal conocido comercialmente como HF-777 proporcionado por Resirene S.A. de C. V., obtenido mediante el empleo de iniciadores bifuncionales, contra el cual se hace la comparación de los resultados obtenidos, ya que uno de los objetivos es que las propiedades de

 “RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

desempeño el copolímero obtenido en este desarrollo sean similares a los de un poliestireno cristal, que es el caso de este material.

El la gráfica 4.7 se muestra la distribución de pesos moleculares del material de referencia.



Material de referencia: HF-777 (Poliestireno cristal).

GPC Results

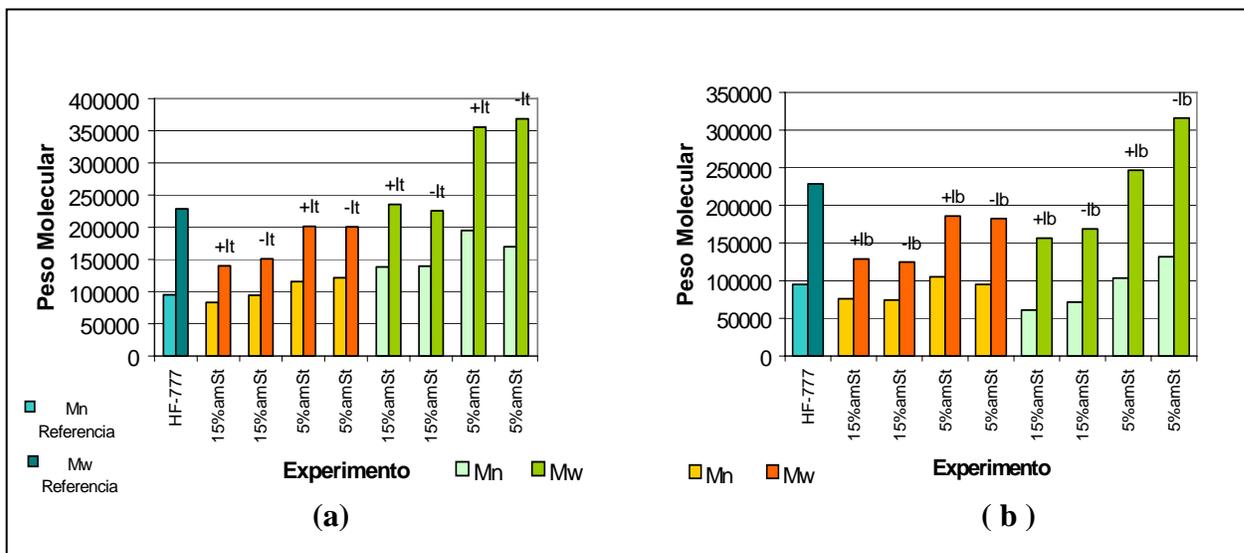
SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Poly dispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1 PS HF-777	R-2948	95071	228585	193941	417246	673640		2.404363		

Gráfica 4.7. Distribución de pesos moleculares de un poliestireno cristal (HF-777).

Cortesía de Resirene S.A. de C.V.

4.3.1 EFECTO DE LOS INICIADORES

En el gráfico 4.8 se muestra comparativamente los resultados de pesos moleculares obtenidos por el empleo del iniciador bi y trifuncional. En éste los resultados graficados con tonos naranja corresponden a los experimentos realizados a 150°C y los de tonos verde a la temperatura de 120°C.



Gráfica 4.8. Valores de pesos moleculares de los copolímeros obtenidos a 150°C (tonos naranja) y 120°C (tonos verde). (a) Empleo del iniciador trifuncional (It) y (b) iniciador bifuncional (Ib), comparado contra un poliestireno cristal (material de referencia). En donde. +I y -I representan los niveles de 0.018% y 0.009% respectivamente de iniciador empleado.

“RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

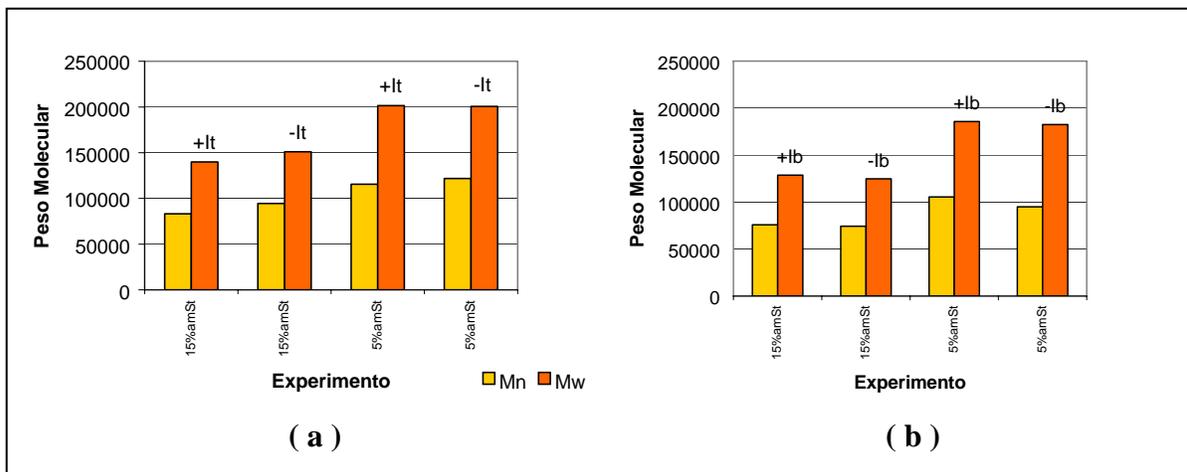
En la gráfica 4.8 (a) se observa el evidente incremento en el valor del peso molecular del copolímero al emplear el iniciador trifuncional comparado con el material de referencia producido comercialmente cuyo peso molecular en $M_n = 95,000$, este valor es alcanzado por el copolímero obtenido en este desarrollo. En los experimentos en los que se empleo el iniciador bifuncional a niveles de 15% de amSt este valor es menor al que corresponde el material de referencia.

Para el caso en el que se emplea el iniciador trifuncional solo un experimento está por debajo del valor de M_n del material de referencia y prácticamente solo dos con respecto al valor de M_w . Mientras tanto para el caso en el que se emplea el iniciador bifuncional prácticamente solo en cuatro de los experimentos se alcanzan valores similares en M_n del material de referencia y solo dos en valores de M_w .

En estos casos se ve una gran influencia en el incremento del peso molecular empleando el iniciador trifuncional. Esto se debe a que como se mostró en el esquema que representa el mecanismo de descomposición del iniciador trifuncional, cada mol de este tipo de iniciador genera tres cadenas largas de copolímero, lo que sin duda explica el que los pesos moleculares obtenidos empleando este sistema de iniciación sean mayores y contribuyan a que inclusive a temperaturas altas de polimerización (mayor de 110°C) el valor de los pesos moleculares con respecto al material de referencia no se ven afectados, reduciendo el efecto de las limitaciones de depropagación, el efecto de la penúltima unidad y el valor pequeño de reactividad del amSt.

4.3.1.1 EFECTO DE LOS INICIADORES A CONDICIONES DE 150°C DE REACCIÓN.

En el siguiente gráfico (4.9) se puede observar el efecto en el resultado de peso molecular de cada tipo de iniciador empleado, a 150°C de reacción.



Gráfica 4.9. Valores de pesos moleculares de los copolímeros obtenidos a 150°C. (a)

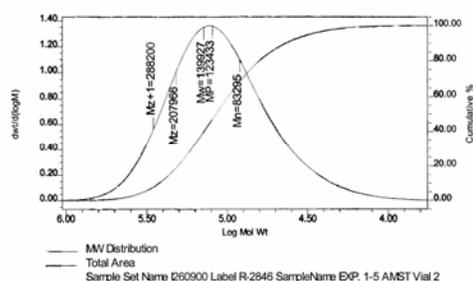
Empleo del iniciador trifuncional e (b) iniciador bifuncional.

En los experimentos cuyas condiciones fueron de 150°C el mejor sistema para obtener pesos moleculares similares al poliestireno cristal de referencia fue aquel en el que se empleo el iniciador trifuncional, ya que además de incrementar considerablemente la velocidad de reacción no se sacrificó en gran medida el resultado de pesos moleculares esperado. En la gráfica 4.9 se observa que en los experimentos en los que se emplea solo el 5% de amSt, se alcanzan valores similares de Mn respecto al material de referencia (gráfica 4.8). Comparando ambas gráficas (a y b) se observan comportamientos similares en valores de pesos moleculares obtenidos al emplear cualquiera de los dos iniciadores a esta temperatura. En la primera gráfica 4.9 (a) se observa que inclusive el experimento en

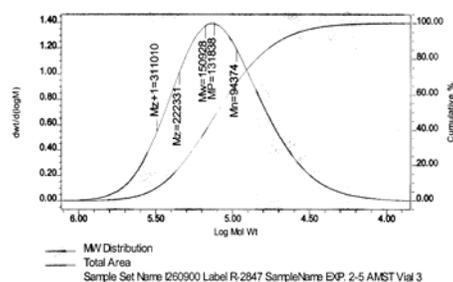
"RESULTADOS Y DISCUSIÓN"

el que se emplea 15% de amSt y el nivel bajo del iniciador trifuncional se consigue también un peso molecular en M_n similar a los antes mencionados.

En las siguientes gráficas se presentan los cromatogramas que se obtuvieron de los experimentos en los que se empleo 15% amSt, temperatura de 150°C y el iniciador trifuncional.



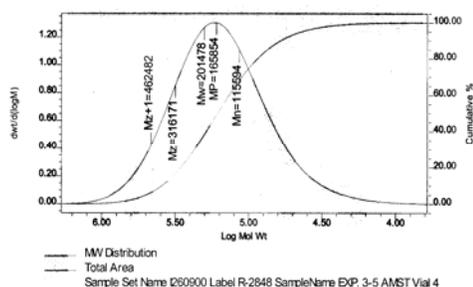
(a)



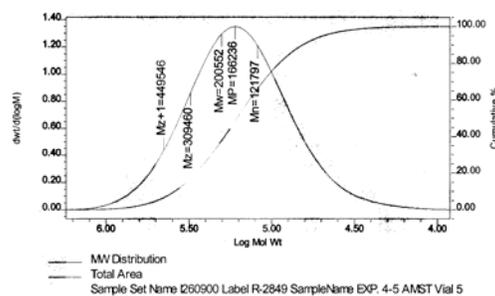
(b)

GPC Results										
SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	EXP. 1-5 AMST	R-2846	83295	139927	123433	207966	286200		1.67890	

GPC Results										
SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	EXP. 2-5 AMST	R-2847	94374	150928	131838	222331	311010		1.599247	



(c)



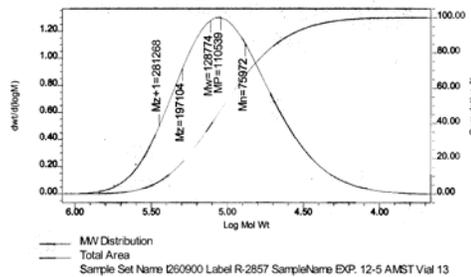
(d)

GPC Results										
SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	EXP. 3-5 AMST	R-2848	11594	201478	165854	316171	462482		1.74293	

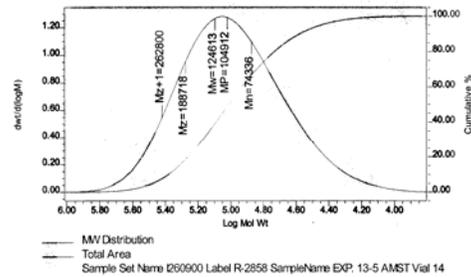
GPC Results										
SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	EXP. 4-5 AMST	R-2849	121797	200562	166236	309460	449546		1.646810	

Gráfica 4.10. Cromatogramas de distribución de pesos moleculares de los copolímeros obtenidos vía iniciadores **trifuncionales** a **150°C**. (a) 15% de amSt, +It, (b) 15% de amSt, -It, (c) 5% de amSt, +It y (d) 5% de amSt, -It.

“RESULTADOS Y DISCUSIÓN”



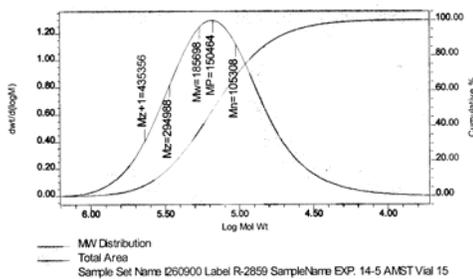
(a)



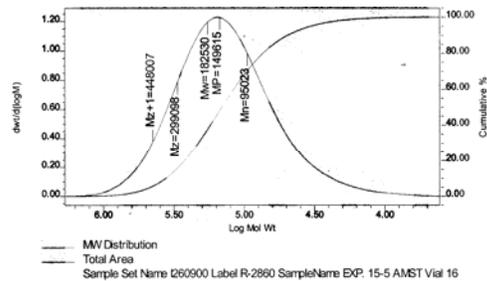
(b)

GPC Results										
SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	EXP. 12-5 AMST	R-2857	75972	128774	110539	197104	281268	1.695005		

GPC Results										
SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	EXP. 13-5 AMST	R-2858	74336	124613	104912	188718	262800	1.676358		



(c)



(d)

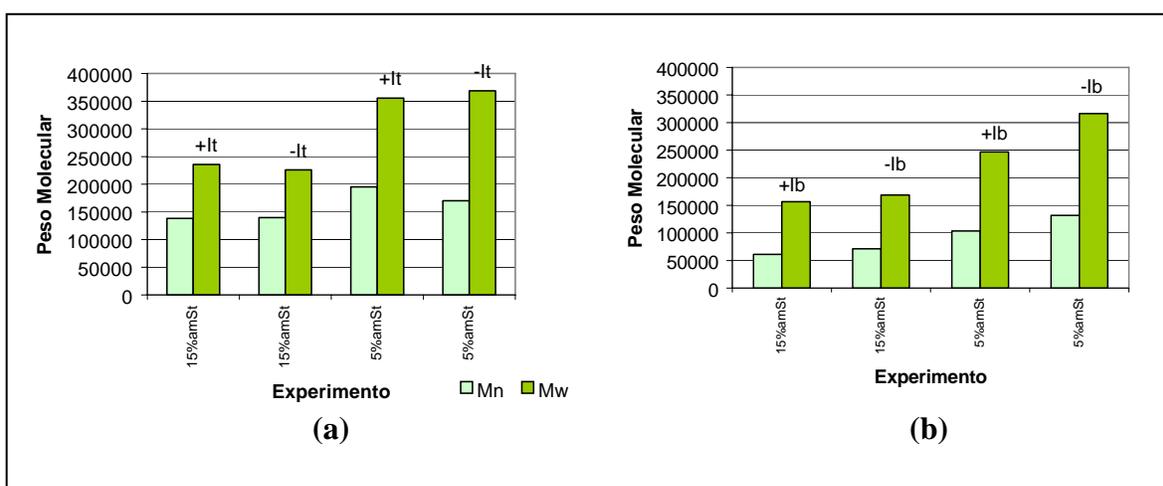
GPC Results										
SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	EXP. 14-5 AMST	R-2859	105308	185698	150464	294988	435356	1.763385		

GPC Results										
SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	EXP. 15-5 AMST	R-2860	95023	162530	149615	299998	448007	1.920895		

Gráfica 4.11. Cromatogramas de distribución de pesos moleculares de los copolímeros obtenidos vía iniciadores **bifuncionales** a **150°C**. (**a**) 15% de amSt, +Ib, (**b**) 15% de amSt, -Ib, (**c**) 5% de amSt, +Ib y (**d**) 5% de amSt, -Ib.

4.3.1.2 EFECTO DE LOS INICIADORES A CONDICIONES DE 120°C DE REACCIÓN.

En el siguiente gráfico (4.12) se puede observar el efecto de cada tipo de iniciador empleado, en el resultado de peso molecular a 120°C de reacción.



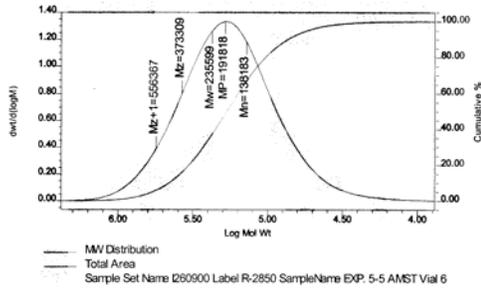
Gráfica 4.12. Valores de pesos moleculares de los copolímeros obtenidos a 120°C. (a)

Empleo del iniciador trifuncional y (b) iniciador bifuncional,

En los casos en que las condiciones de temperatura fueron 120°C se obtuvieron resultados similares en la velocidad de copolimerización para ambos iniciadores.

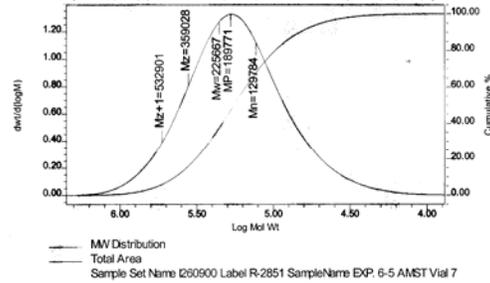
En la gráfica 4.12 (a) se observa un incremento significativo en el peso molecular con respecto a los resultados que se obtienen a 150°C empleando el iniciador trifuncional. Esto se debe a que la cantidad de centros activos formados a esta temperatura es menor, produciendo menos cadenas poliméricas y más largas.

“RESULTADOS Y DISCUSIÓN”



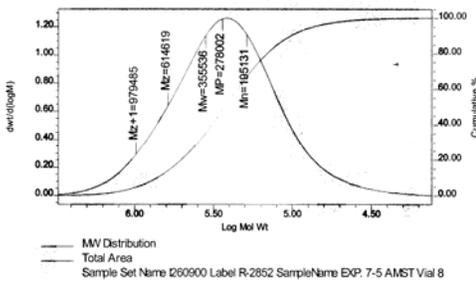
(a)

GPC Results										
SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	EXP: 5-5 AMST	R-2850	138183	235599	191818	373300	556367		1.70492	



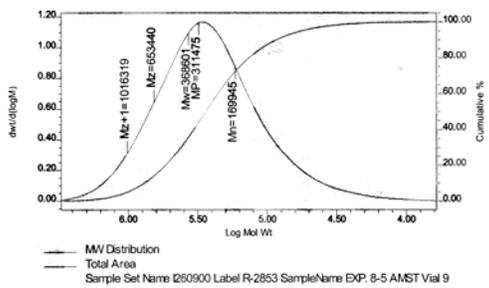
(b)

GPC Results										
SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	EXP: 6-5 AMST	R-2851	129784	225667	189771	359028	532901		1.738783	



(c)

GPC Results										
SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	EXP: 7-5 AMST	R-2852	195131	355536	278002	614619	979485		1.822039	

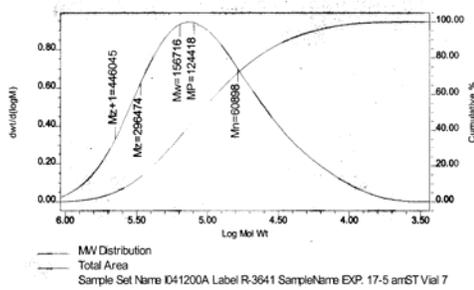


(d)

GPC Results										
SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	EXP: 8-5 AMST	R-2853	169945	368601	311475	653440	1016319		2.168939	

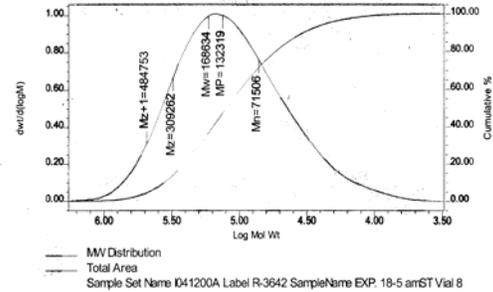
Gráfica 4.13. Cromatogramas de distribución de pesos moleculares de los copolímeros obtenidos vía iniciadores **trifuncionales** a **120°C**. (a) 15% de amSt, +It, (b) 15% de amSt, -It, (c) 5% de amSt, +It y (d) 5% de amSt, -It.

"RESULTADOS Y DISCUSIÓN"



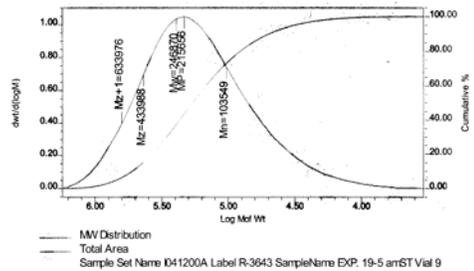
(a)

GPC Results										
SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	EXP. 17-5 amST	R-3641	60898	156716	124418	296474	446045		2.573442	



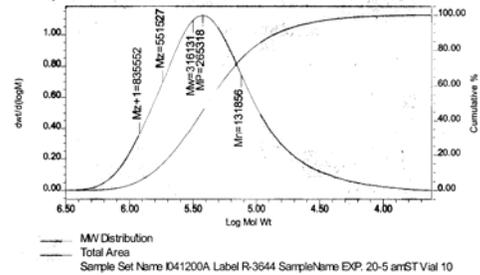
(b)

GPC Results										
SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	EXP. 18-5 amST	R-3642	71506	166634	132319	309262	484753		2.358326	



(c)

GPC Results										
SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	EXP. 19-5 amST	R-3643	103549	246870	215656	433968	633976		2.384078	



(d)

GPC Results										
SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	EXP. 20-5 amST	R-3644	131856	316131	265318	551527	635527		2.397541	

Gráfica 4.14. Cromatogramas de distribución de pesos moleculares de los copolímeros obtenidos vía iniciadores **bifuncionales** a **120°C**. (a) 15% de amSt, +Ib, (b) 15% de amSt, -Ib, (c) 5% de amSt, +Ib y (d) 5% de amSt, -Ib.



En las tablas 4.1 y 4.2 se resumen los valores obtenidos en Mn, Mw, Mz y polidispersidad.

Tabla 4.1 Valores de pesos moleculares obtenidos empleando el Iniciador trifuncional.

Experimento	Mn	Mw	Mz	Polidispersidad
HF-777	95,071	228,585	417,246	2.4
TPDEC 1	83,295	139,927	207,966	1.68
TPDEC 2	94,374	150,928	222,331	1.6
TPDEC 3	115,594	201,478	316,171	1.74
TPDEC 4	121,797	200,552	309,460	1.65
TPDEC 5	138,183	235,599	373,309	1.7
TPDEC 6	139,784	225,667	359,028	1.74
TPDEC 7	195,131	355,536	614,619	1.82
TPDEC 8	169,945	368,601	653,440	2.17

Tabla 4.2 Valores de pesos moleculares obtenidos empleando el Iniciador bifuncional.

Experimento	Mn	Mw	Mz	Polidispersidad
HF-777	95,071	228,585	417,246	2.4
T-22 1	75,972	128,774	197,104	1.7
T-22 2	74,336	124,613	188,718	1.68
T-22 3	105,308	185,698	294,988	1.76
T-22 4	95,023	182,530	299,098	1.9
T-22 5	60,898	156,716	296,474	2.6
T-22 6	71,506	168,634	309,262	2.3
T-22 7	103,549	246,870	433,988	2.4
T-22 8	131,856	316,131	551,527	2.4

Como se puede observar en la mayoría de los casos en los que se emplean los iniciadores polifuncionales se obtienen valores de polidispersidad menores de 2.0, a si con respecto al material de poliestireno tomado como referencia las distribuciones de pesos moleculares obtenidas son más estrechas. Solo en el caso en el que se empleo el iniciador bifuncional a condiciones de 120°C se obtienen valores similares de polidispersidad al poliestireno, aun que esto puede deberse a la variable de temperatura de polimerización en el proceso industrial.

4.4 ANÁLISIS CALORIMÉTRICO

A continuación se discuten los resultados obtenidos por el análisis calorimétrico de los copolímeros obtenidos en los diseños experimentales.

Los siguientes resultados muestran los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g), importantes para los objetivos del estudio, determinados por medio de la técnica de calorimetría diferencial de barrido empleando el equipo DSC Modulado 2920 Universal V2.5H de TA Instruments propiedad del CID, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico S.A. de C.V. a las siguientes condiciones:

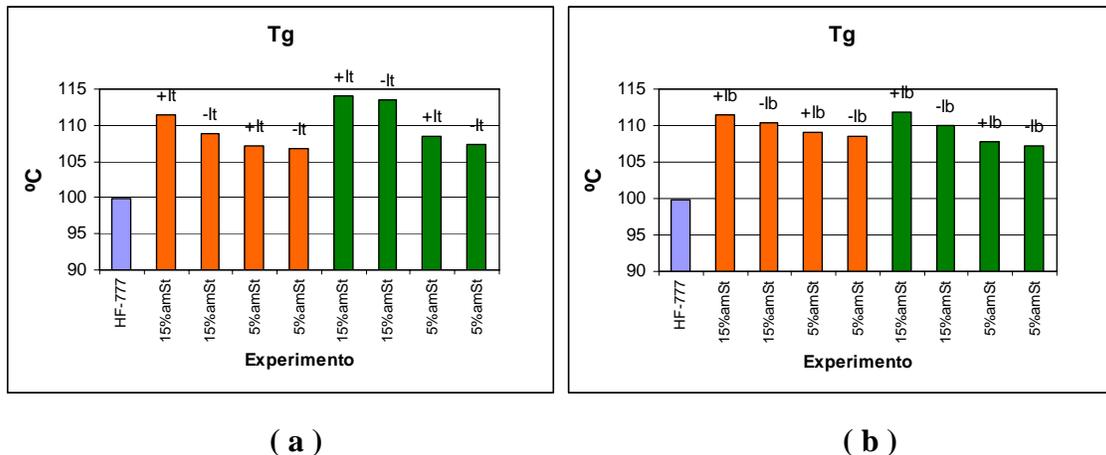
- Temperatura inicial: 25°C
- Rampa de temperatura: 20°C/minuto.
- Temperatura final: 200°C
- Empleando gas de nitrógeno para crear atmósfera inerte en la celda.

En esta etapa del estudio también se determinó la T_g del material utilizado como referencia, el cual presentó una T_g de 100°C.

Los resultados obtenidos dan una idea de la incorporación del monómero de amst en el copolímero.

4.4.1 EFECTO DEL INICIADOR EN EL VALOR DE T_g

En la siguiente gráfica se muestra el efecto del tipo de iniciador en el valor de T_g obtenido en el copolímero final.

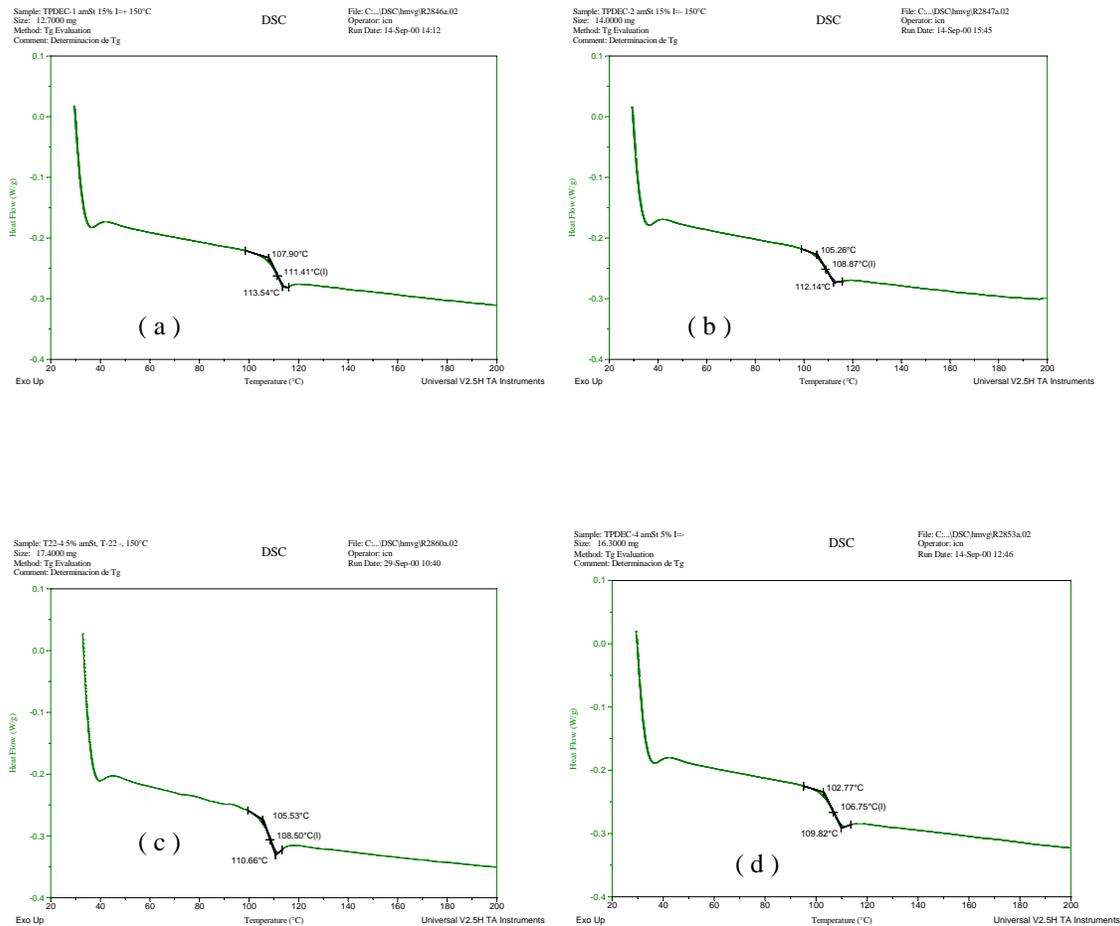


Gráfica 4.15. Valores de temperaturas de transición vítrea (T_g's) de los copolímeros obtenidos, empleando (**a**) iniciador trifuncional y (**b**) iniciador bifuncional. El tono **naranja** representa los resultados obtenidos a 150°C de reacción y el **verde** a 120°C.

En la gráfica 4.15 se observan resultados teóricamente lógicos, desde el punto de vista que en los experimentos en los que se usaron cantidades mayores de amSt en la alimentación se obtienen valores mayores en los resultados de T_g comparados con los experimentos restantes, en los cuales también hay incremento en el valor de esta propiedad en comparación con el material de referencia cuyo valor de T_g es igual a 100°C.

 “RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

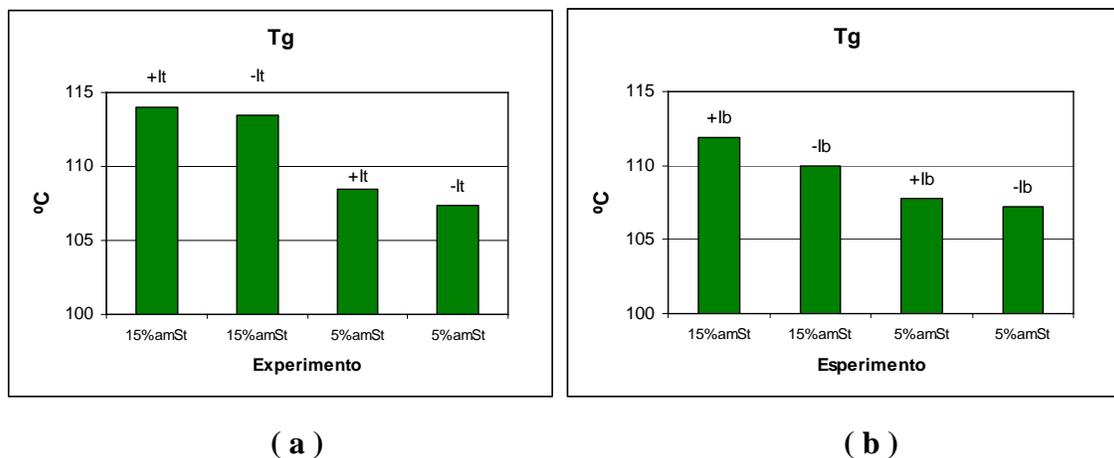
En el gráfico siguiente se presentan algunos termogramas obtenidos de estos experimentos.



Gráfica 4.16. Termogramas de cuatro muestras en los que se observan los valores de temperaturas de transición vítrea (Tg's) de los copolímeros obtenidos empleando **150°C** de polimerización (**a**) 15% de amSt, 0.018% de iniciador trifuncional, (**b**) 15% de amSt, 0.009% de iniciador trifuncional, (**c**) 5% de amSt, 0.009% de iniciador bifuncional y (**d**) 5% de amSt, 0.009% de iniciador trifuncional.

4.4.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL VALOR DE T_g

A continuación se representan de forma comparativa en la gráfica 4.17 los valores obtenidos de T_g a las condiciones de reacción de 120°C .



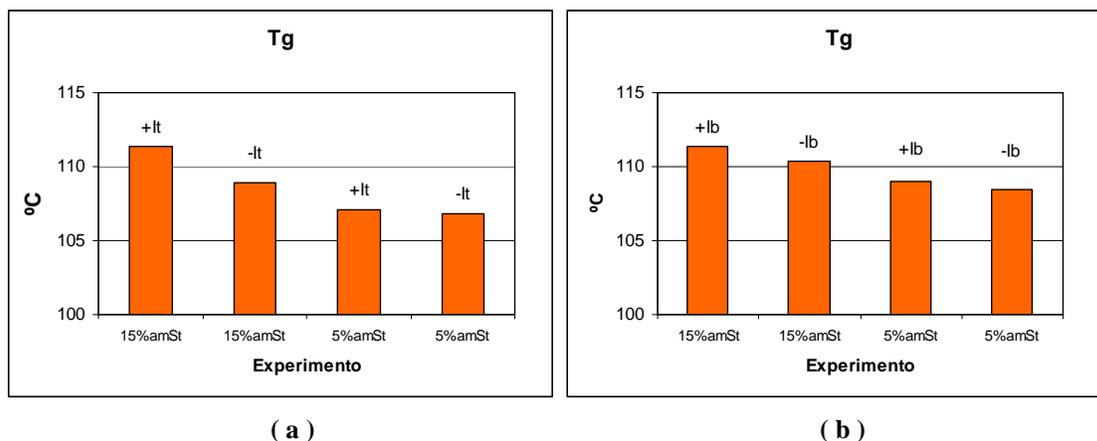
Gráfica 4.17. Valores de temperaturas de transición vítrea (T_g 's) de los copolímeros obtenidos empleando (**a**) iniciador trifuncional y (**b**) iniciador bifuncional a 120°C .

Los resultados obtenidos a 120°C presentados en las gráficas 4.17 (a y b), para ambos iniciadores se reportan similares en los dos niveles de alimentación del amSt y en los niveles de concentración del iniciador, aunque en la serie en la que se emplea el iniciador trifuncional se alcanzó una T_g de hasta 114°C , es decir; hay una ligera influencia de este iniciador en estos resultados a estas condiciones de temperatura. Por lo demás el comportamiento es similar y los resultados lógicos desde el punto de vista que en los experimentos en los que se empleó mayor concentración de amSt se obtiene mayor incremento en el valor de T_g , es decir hay mayor incorporación de amSt en el

"RESULTADOS Y DISCUSIÓN"

copolímero. En ambos casos se logra incorporar el amSt al copolímero, y en las gráficas de Tg presentadas (gráficas 4.16) se observan tg's bien definidas.

En las siguientes gráficas se presentan los resultados de Tg obtenidos a 150°C de reacción.



Gráfica 4.18. Valores de temperaturas de transición vítrea (Tg's) de los copolímeros obtenidos, empleando (a) iniciador trifuncional y (b) iniciador bifuncional a 150°C.

A temperatura de 150°C como se observa en las gráficas 4.18 (a y b), los comportamientos de estos resultados son similares que los obtenidos a 120°C. se observa un ligero decremento en los valores obtenidos en los experimentos en los que se empleó el iniciador trifuncional, seguramente debido a que en este proceso se incorpora en mayor medida las unidades de estireno ya que se acerca a la conversión total, y a 120°C puede ser que las unidades de amSt incorporadas sin alcanzar el 100% de conversión sea mayor en proporción comparado con las condiciones de 150°C.

 "RESULTADOS Y DISCUSIÓN"

En la tabla 4.3 se muestra el resumen de los valores obtenidos de Tg para los distintos experimentos realizados.

Experimento	Tg °C	Experimento	Tg °C
HF-777	99.8		
TPDEC 1	111.4	T-22 1	111.4
TPDEC 2	108.9	T-22 2	110.4
TPDEC 3	107.1	T-22 3	109
TPDEC 4	106.8	T-22 4	108.5
TPDEC 5	114	T-22 5	111.9
TPDEC 6	113.5	T-22 6	110.0
TPDEC 7	108.5	T-22 7	107.8
TPDEC 8	107.4	T-22 8	107.2

Tabla 4.3. Tabla comparativa de valores de Tg obtenidos en los experimentos realizados.

El hecho de obtener este incremento en la Tg en todos los experimentos desarrollados suponen la incorporación de unidades de amSt en el polímero de estireno, vía radicales libres y mediante el empleo de iniciadores multifuncionales como ha sido el caso en este estudio. Sin embargo una prueba que nos da la certeza que esta incorporación de amSt ha

“RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

ocurrido es el análisis por “Resonancia Magnética Nuclear”, protónica (HRMN), cuyos resultados son presentados más adelante.

4.5 ANÁLISIS POR TERMOGRAVIMETRÍA (TGA).

Se realizaron análisis por termogravimetría para determinar por esta técnica la temperatura a la cual los copolímeros obtenidos tienden a degradar, información importante en el procesamiento de plásticos.

Para este análisis se consideró la temperatura de inicio de degradación aquella a la cual ocurre el 3 % en pérdida de peso del material, con el propósito de obtener análisis homogéneos. Se encontró que la temperatura más baja a la cual uno de estos copolímeros comenzó a perder material por degradación fue de 353°C. El valor de los límites superiores de temperatura a la cual suelen ser procesados los polímeros de estireno o sus copolímeros son aproximadamente hasta 320°C. [Branston, E. Randolph et al. 1990].

En la tabla 4.4 se presentan los valores de temperatura a la cual el copolímero obtenido comienza a degradar (considerando en este estudio, como ya se mencionó el 3% en pérdida de peso del material sometido a este análisis). Se observa que la variable principales que influyen en el fenómeno de degradación es la concentración del amSt. Las concentraciones mayores de amSt promueven la degradación debido al fenómeno de depropagación por los enlaces más débiles formados con estas unidades.

La temperatura a la que empieza a degradar el poliestireno cristal en este estudio es de 369°C, y la mayoría de los resultados obtenidos están por arriba de este valor, por lo que

 “RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

puede decirse basado en estos resultados que teóricamente, el procesamiento de estos materiales es posible sin riesgos de degradación térmica a las condiciones típicas de procesamiento del poliestireno.

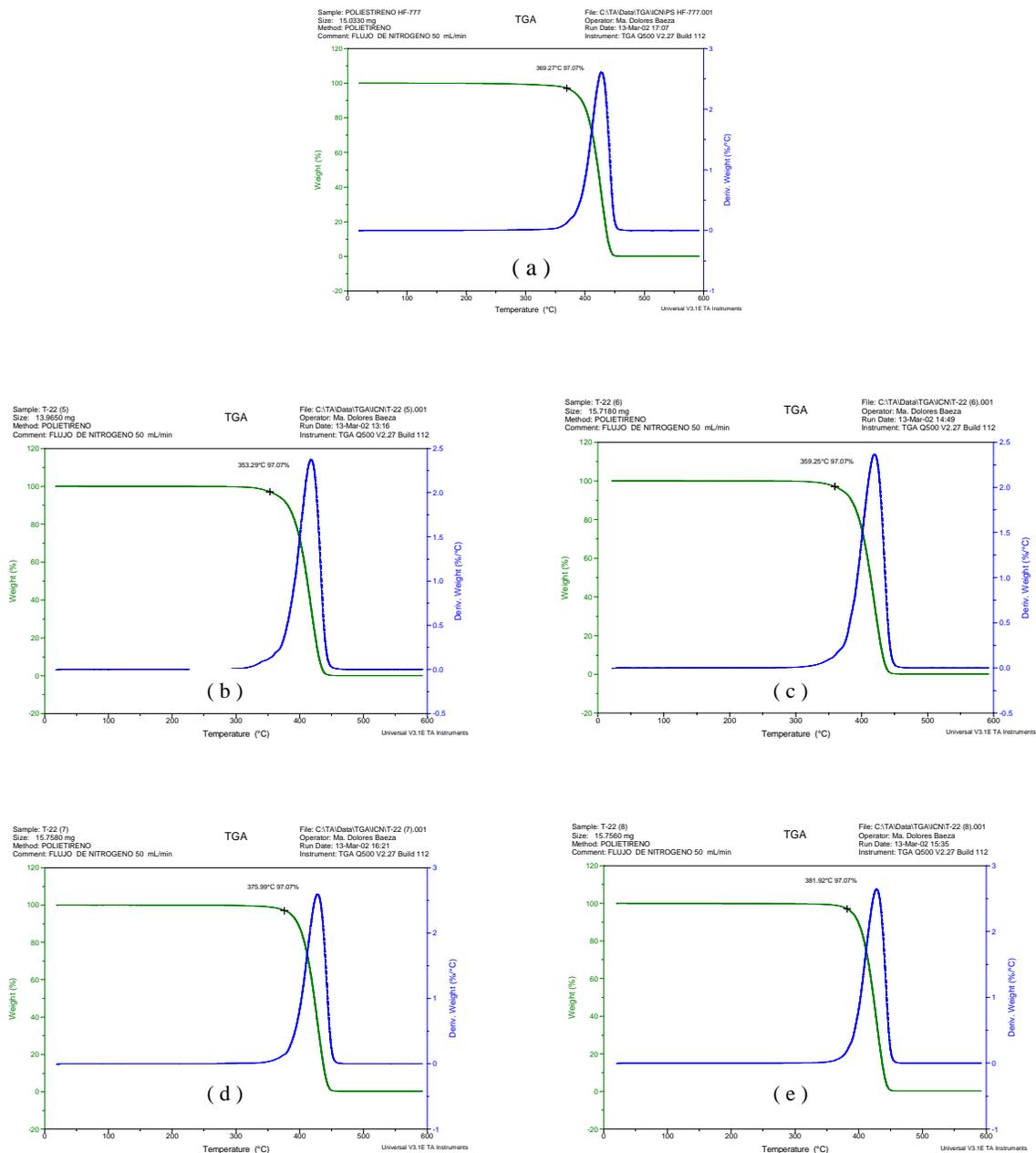
Experimento	Temperatura de inicio de degradación (°C)	Experimento	Temperatura de inicio de degradación (°C)
HF-777	369		
TPDEC-1	380	T-22 1	365
TPDEC-2	390	T-22 2	385
TPDEC-3	395	T-22 3	403
TPDEC-4	377	T-22 4	400
TPDEC-5	387	T-22 5	353
TPDEC-6	386	T-22 6	359
TPDEC-7	408	T-22 7	376
TPDEC-8	390	T-22 8	382

Tabla 4.4 Temperaturas de inicio de degradación obtenidas por análisis

termogravimétrico. Empleando en equipo TGA Q500 V 2.27 Build 112, con flujo de nitrógeno de 50 mL/min y rampa de temperatura de 20°C/min.

De los resultados presentados en la tabla 4.4 se puede observar que los experimentos en los que se empleó 15% de amSt para polimerizar comienzan su degradación un poco antes con respecto a los experimentos en los que se empleó el 5% de amSt, no obstante la mayoría muestra una buena estabilidad térmica y el efecto de degradación por la presencia de amSt no es significativo.

"RESULTADOS Y DISCUSIÓN"



Gráfica 4.19. Termogramas del análisis termogravimétrico de los materiales: (a)

Poliestireno cristal y de los siguientes copolimeros obtenidos a **120°C** empleando el iniciador bifuncional (b) 15% amSt, +Ib. (c) 15% amSt, -Ib. (d) 5% amSt, +Ib y (e) 5% amSt, -Ib.

4.6 ANÁLISIS POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (HRMN).

Finalmente para confirmar la incorporación del amSt en el copolímero que en este trabajo se ha desarrollado, fue pertinente seleccionar cuatro muestras de producto obtenido mediante los experimentos que se indican en la siguiente tabla, en ésta misma se indican los resultados obtenidos de este análisis.

Experimento	Concentración de amSt en la alimentación.	% de amSt en el copolímero (HRMN)
TPDEC-1 (+It, 150°C)	15 %	9.5
TPDEC-2 (-It, 150°C)	15 %	11.0
TPDEC-5 (+It, 120°C)	15 %	11.5
TPDEC-6 (-It, 120°C)	15 %	11.0

Tabla 4.5. Valores del porcentaje de amSt incorporado en el copolímero estireno/ α -metilestireno vía radicales libres mediante el empleo del iniciador trifuncional, obtenidos por HRMN.

El valor de 9.5 % amSt en el copolímero a las condiciones de 150°C y para 15% de amSt en la alimentación puede deberse al efecto de la temperatura de techo del amSt ya que a alta temperatura este efecto es más evidente, así es probable que aún con unidades de estireno sea cada vez más difícil unirse por este efecto a altas temperaturas. Esto puede ser una explicación del porqué a 150°C el valor obtenido de Tg para los experimentos en los que se alimenta 15% de amSt es menor comparado con los experimentos realizados a

“RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

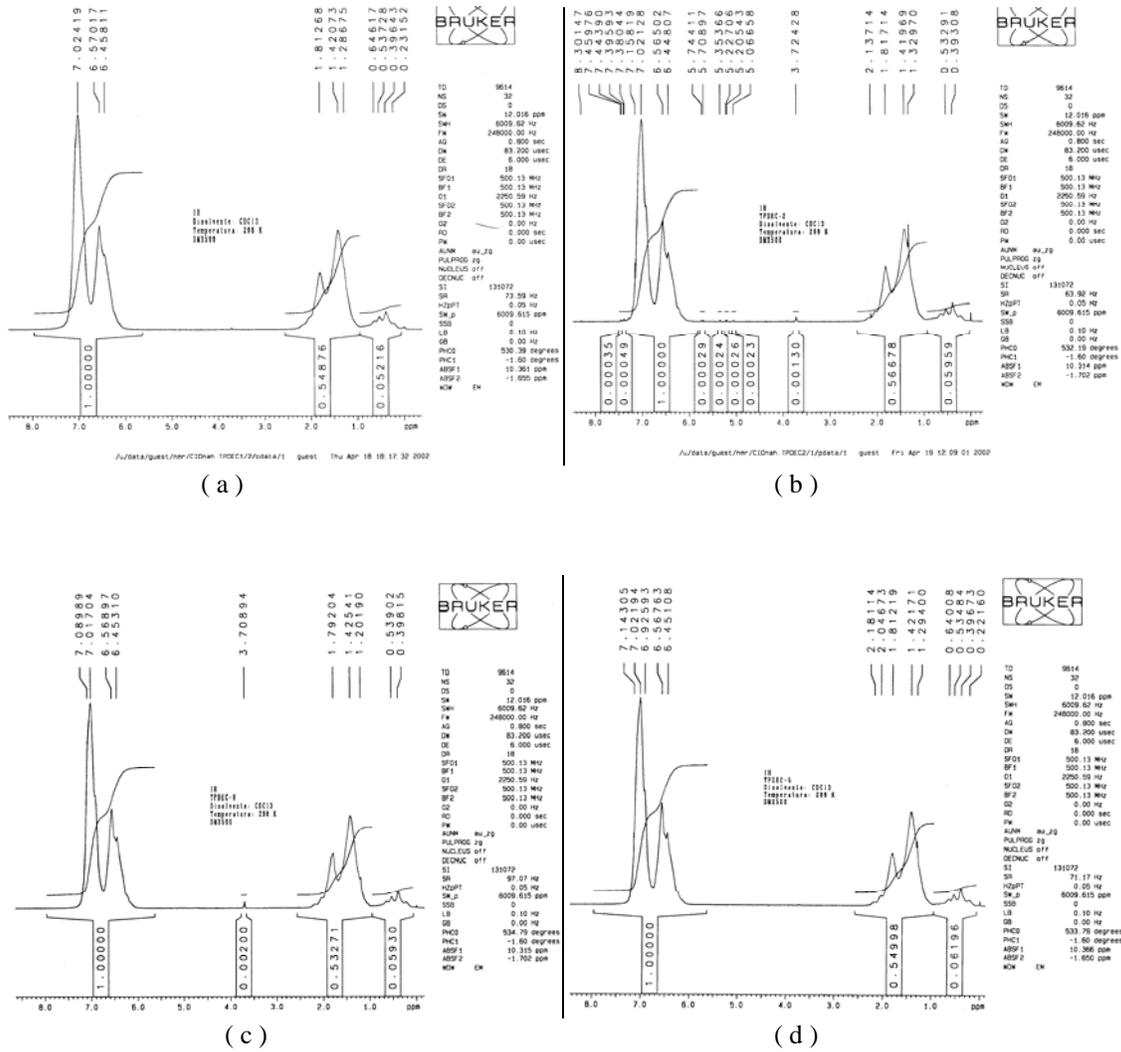
120°C en los cuales las conversiones alcanzadas fueron menores al 90%. Es decir, que a pesar de que a 150°C se alcanzan conversiones más altas que a 120°C como se muestra en la gráfica 4.1 (un 10% mayor), se incorpora un poco menos el amSt como se observa en los resultados de RMN y esto explica en parte menores Tg's a 150°C que a 120°C (gráfica 4.15).

El instrumento empleado para esta determinación fue un equipo de Resonancia magnética Nuclear marca BRUKER propiedad de la “Universidad Autónoma Metropolitana” plantel Iztapalapa, empleando cloroformo deuterado como disolvente, a 25°C y DMX500.

Con esta prueba se confirma sin duda alguna la incorporación de unidades de amSt al copolímero vía radicales libres empleando iniciadores multifuncionales y a altas temperaturas.

En la siguiente gráfica se presentan los espectros obtenidos por RMN para las muestras analizadas.

“RESULTADOS Y DISCUSIÓN”



Gráfica 4.20. Espectros de Resonancia para los materiales: **(a)** 15% amSt, 150°C y It. **(b)** 15% amSt, 150°C y -It. **(c)** 15% amSt, 120°C y +It. **(d)** 15% amSt, 120°C y -It.

CAPITULO V.	99
“ CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES ”	99

CAPITULO V.

“ CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES ”

De acuerdo al trabajo realizado podemos concluir lo siguiente:

Aun que existen limitaciones en la copolimerización estireno - α -metilestireno por radicales libres, mediante este trabajo se pudo mostrar la factibilidad de copolimerización mediante el empleo de iniciadores bifuncionales y trifuncionales vía radicales libres a altas temperaturas superiores a los 110°C. Alcanzando conversiones aceptables y en tiempos no tan largos de reacción como consecuencia de la temperatura y los tipos de iniciador empleados.

Mediante los mecanismos de iniciación para los dos tipos de iniciador presentados en este trabajo, se explica como este tipo de iniciadores promueven la velocidad de copolimerización estireno - α -metilestireno sin decremento en el valor del peso molecular final.

Con este tipo de iniciación es posible obtener copolímeros de este tipo vía radicales libres a altas temperaturas, promoviendo altas velocidades de reacción y obteniendo pesos

“ CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES ”.

moleculares similares a los de un poliestireno cristal, lo cual puede ser una motivación para obtener materiales con propiedades similares a las del poliestireno pero con la particularidad de un material “High Heat”.

Empleando el iniciador trifuncional se obtuvieron valores de polidispersidad más pequeños que los obtenidos mediante el empleo del iniciador bifuncional, esto debido a que por cada mol de iniciador trifuncional se forman 6 segmentos de polímero en 3 cadenas dobles, a diferencia de los 4 segmentos de polímero en 2 cadenas simples y 1 doble, situación que explica también como es que se obtienen altos pesos moleculares a un con velocidades altas de polimerización, reduciendo los efectos de las limitaciones por “depropagación”, “efecto de la penúltima unidad” y el valor pequeño de reactividad del α -metilestireno. En la mayoría de los casos se obtuvieron valores de polidispersidad menores a 2.0.

Mediante el análisis por calorimetría se obtienen valores de Tg superiores a 100°C que corresponde al poliestireno, lo que da indicio de la incorporación de unidades de α -metilestireno al copolímero, información que fue confirmada mediante el análisis por HRMN en donde se obtienen buenos porcentajes de incorporación a las condiciones estudiadas.

El análisis realizado por termogravimetría mostró que el poliestireno cristal comienza a perder el 3 % de su peso a una temperatura de 369°C, y la mayoría de los resultados obtenidos para los materiales obtenidos comienzan a tener este porcentaje de pérdida por

“ CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES ”.

arriba de esta temperatura, por lo que puede decirse teóricamente que el procesamiento de los materiales obtenidos en este trabajo es posible sin riesgos de degradación térmica a las condiciones típicas de procesamiento del poliestireno.

En cuanto a la influencia de estos iniciadores en la velocidad de reacción y en las propiedades como la resistencia térmica (alta tg) y pesos moleculares específicamente para este estudio se puede concluir lo siguiente:

- Con el empleo del iniciador trifuncional TPDEC se obtuvo un incremento en la velocidad de reacción a condiciones de 150°C en comparación con las velocidades de reacción obtenidas con el iniciador bifuncional T-22 en estas mismas condiciones.
- A 120°C la velocidad de reacción se ve favorecida en principio por el empleo del iniciador T-22, pero en los tiempos finales de polimerización esta velocidad se ve reducida y alcanzada por la velocidad de polimerización que se alcanza al emplear el iniciador TPDEC. En ambos casos los tiempos de reacción son muy largos a estas condiciones, lo que podría representar periodos muy largos de producción en escalas industriales de producción.
- Por esto podemos decir que los mejores resultados en velocidad de reacción se obtienen a 150°C empleando el iniciador trifuncional, logrando aún a estas condiciones buenos niveles de incorporación de amSt, ligeramente inferiores a la incorporación alcanzada a 120°C, lo cual puede deberse al efecto de temperatura de

“ CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES ”.

techo que para el amSt es más evidente a mayores temperaturas de reacción. Sin embargo a estas condiciones los niveles de conversión son muy buenos.

El empleo de iniciadores bi y trifuncionales permitió obtener pesos moleculares similares a los del polímero de poliestireno que se obtiene empleando iniciadores bifuncionales, lo cual nos da idea de que las propiedades finales del producto no serán muy diferentes a las de un poliestireno normal. Aun a 150°C se logran obtener valores similares a los de éste poliestireno.

La copolimerización estireno/ α -metilestireno es posible vía radicales libres mediante el empleo de iniciadores multifuncionales.

El efecto del iniciador trifuncional en la velocidad de polimerización se puede observar a la temperatura de polimerización de 150°C en donde se redujo en tres horas comparado con el empleo del iniciador bifuncional, es decir, hay un efecto significativo en la velocidad de copolimerización por el tipo de iniciador empleado.

De lo anterior surgen las siguientes recomendaciones:

Es importante explorar el campo de los iniciadores polifuncionales, de los cuales no hay muchos reportes, sin embargo podría ser un campo lleno de oportunidades para otros tipos de sistemas de polimerización.

“ CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES ”.

Es recomendable evaluar otros tipos de iniciadores en este sistema de polimerización a otras condiciones, así como llevar este estudio hasta el procesamiento, la caracterización mecánica y aplicación final del producto.

Será interesante también simular este tipo de polimerización iniciada por iniciadores polifuncionales.

REFERENCIAS:

1. Bershtein, V.A.; Egorova, L. M. and Ryzhov, V.A., 1997. “Specific Features of the Structural State and Segmental Dynamics in Miscible Polystyrene-Poly(α -methyl styrene) Blends”. *Polymer Science, A*, **39**, 10, 1107-1115.
2. Biswas, Mukul; Mishra, Prashant K. and Kamannarayana P., 1977 “Polymerization of α -Methylstyrene by metals and their compounds”. *J. Scientific and Industrial Research*, **36**, 284-291.
3. Bolte, Herbert; Wittmer, Paul; Heil, Eduard and Willersinn Herbert, 1973 “Manufacture of copolymers of styrene and α -methylstyrene”. U. S. Patent 3,725,506.
4. Branston, E. Randolph, Plaumann, P. Heinz and Sendorek, J. Jerzy, 1990 “Emulsion Copolymers of α -Methylstyrene and Styrene”. *Journal of Applied Polymer Science* **40**, 1149-1162.
5. Cafferata, L. F. R.; Eyler, G. N.; Cañizo, A. I. and Alvarez, E. E., 1993 “Improved procedure for the preparation of diethyl ketone triperoxide and kinetics of its thermal decomposition reaction in solution”. *Tetrahedron Letters* **34**, 11, 1745-1746.

6. Cerna J. R.; Morales, G. R.; Guerrero, R. and Eyler, N. 1999, “Uso de Diperóxidos y Triperóxidos Cíclicos como Iniciadores de la polimerización del Estireno a Alta Temperatura con un Enfoque de Aplicación Industrial”. XII Congreso Nacional de Polímeros, Mérida Yucatán, Méx. P 54-57.
7. Choi, Yong Kyu and Yoon, Won Jung, 1992. “Free-Radical Polymerization of Styrene wiith a Binary Mixture of Symmetrical Bifunctional Initiators”. *Journal of Applied Polymer Science* **46**, 1353-1367.
8. Cowie, J. M. G.; Bywater, S. 1961. *J. Polymer Science*, **79**, 98.
9. Cunningham, Robert E., 1978 “Preparation and Stress-Strain Properties od ABC Triblock Copolymers of α -Methylstyrene, Butadiene, and Styrene”. *Journal of Applied Polymer Science*, **22**, 2387-2389.
10. Dainton, R.S. and Ivin, K.J., 1948. *Nature London* **162**, 705
11. Douglas, Paul S.; Patellis, Anargiros Pete and Vredenburgh, Walter A. 1973. “Copolymers of alpha-methylstyrene and styrene and uses thereof”. U.S. 3,932,332.
12. Duyzings, Wilhelmus Gerardus; Van Der Loos, Jozef Lambertus and Tijssen, Jan, 1984 “Process for the preparation of a copolymer of alpha-methylstyrene.

13. Fischer, Michael Ludwigshafen, r and Koch, Jürgen Neuhofen, 1998. “Block Copolymers”. US Patent 6,239,226 B1.
14. Frankenthal, Heerbert Bolte; Landau, Paul Wittmer; Limburger, Eduard Heil and Ludwigshafen, Herbert Willersinn, 1973 “Manufacture of copolymers of styrene and α -Methylstyrene”. US Patent 3,725,506.
15. Friis, N. and Hamielec, A.E. J. 1975. *Appl. Polym. Sci.*, **19**, 97
16. Guillot, J. and Martinet, F., 1997 “Copolymerization with Depropagation: Experiments and Prediction of Kinetics and Properties of α -Methylstyrene/Methyl Methacrylate Copolymers. I. Solution Copolymerization”. *Journal of Applied Polymer Science* **65**, 2297-2313.
17. Han, Chang Dae and Kim, Jin Kon, 1992. “Rheological Behavior of Homogeneous Poly(α -methylstyrene)-block-polystyrene Copolymers”. *Macromolecules* **25**, 271-285.
18. Hansen, D. R.; Shen, M. 1975. *Macromolecules* **8**, 903.

19. Henton, David E.; Dion, Robert P. and Lefevre, Norman A. 1990. “Process for Preparing Copolymers of Alpha-Methylstyrene and Acrylonitrile”, United States Patent, 4,973,032.

20. Hiroyuki Minematsu, Niihama; Kojiro Matsumoto, Takarazuka; Tadashi Saeki; Akira Kishi, 1981 “Low residual monomer α -methylstyrene-acrylonitrile copolymers and ABS blends therefrom”. U. S. Patent 4,294,946.

21. Ivanechev, S.S. 1979. *Polym. Sci. USSR*, **20**, 2157

22. Ivin, K.J.; Jenkins, A.D. and Ledwith, A. 1973, *Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 514.

23. Jin Kon Kim and Chang Dae Han, 1992. “Rheological Behavior of Homogeneous Poly (α -methylstyrene) – block – polystyrene Copolymers”. *Macromolecules* **25**, 271-285.

24. Kamath, Vasanth R. and Harpell, Gary A., 1978. “Free-radical polymerizations using mixed initiator systems at two thermally distinct polymerization stages”. U. S. Patent 4,129,703.

25. Kamath, V. R., 1980. Technical Data Report to Pennwalt-Lucidol Co

26. Kennedy, Carl D., 1974 “Production of macrocyclic compounds”. U.S. Patent 3,833,491.
27. Krause, S. J. and Dunn, D. J. 1974 *Polymer Science, Polym. Lett. Ed.* **12**, 591.
28. Krause, S. J.; Dunn, D. J.; Seyed-Mozzaffari, A.; Biwas, A. M. 1977. *Macromolecules* **10**, 786
29. Lüssi, H., 1966 *Chimia* 20, 379.
30. Malanga, Michel T., 1986 “Preparation of highly pure alpha-methylstyrene polymer”. U. S. Patent 4,748,222.
31. Mark, Bikales and Overberger, Menges. 1986a. “Encyclopedia of polymer science and engineering” Vol 16, 1-5. *John Wiley & Sons*,
32. Mark, Bikales and Overberger, Menges. 1986b. “Encyclopedia of polymer science and engineering” Vol 16, 16-18. *John Wiley & Sons*,
33. Mark, Bikales and Overberger, Menges. 1986c. “Encyclopedia of polymer science and engineering” Vol 16, 37. *John Wiley & Sons*,
34. Marten, F.L. and Hamielec, A.E., J. 1982. *Appl. Polym. Sci.*, 27, 489

35. Mark Bikales, Overberger, Menges, 1986d. “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol 4, 728-729 *John Wiley & Sons*,
36. McCormick, H. W. 1957. *J. Polym. Sci.* 25, 488
37. O’Driscoll, K. F. and Gasparro, F.P. 1967. *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A1**, 643
38. Odani, H.; Nemoto, N.; Kitamura, S.; Tamura, M. 1970 *Polymer Journal*, **1**, 356.
39. Priddy, Duane Bruce, 1983 “Production of copolymers of alpha-methylstyrene”. European Patent Application 0 087 165 A1.
40. Priddy, Duane B. Traugott, T.D. and Seiss, R.H., 1990 “Heat Resistant Styrene/ α -Methylstyrene Copolymers Made via Continuous Anionic Polymerization at High Temperature”. *Journal of Applied Polymer Science* Vol. **41**, 383-390.
41. Priddy, D.B. Pirc M., and Meister, B.J., 1991 “Development of continuous anionic styrene polymerization technology”. *Journal of Polymer Engineering* 10, 4, 333-344.
42. Prisyazhnyuk, A. I. and Ivanechev, S.S., 1970. *Polym. Sci. USSR*, 12, 514

43. Lowry, George G., 1960 “The Effect of Depropagation on Copolymer Composition. I. General Theory for One Depropagating Monomer”. *Journal of Applied Polymer Science* Vol. **42**, 463-477.
44. Renganathan, K. 1996. “Chain sequence distribution en the formation of contamination in alphas-methylstyrene acrylonitrile copolymers”. *Fifth World Congress of Chemical Engineering, Proceedings, san Diego. CA.*
45. Rev, Q., 1958. *Chem. Soc.* **12**, 61
46. Rimmer, S.; Lockley, J. E.; Ebdon, J. R. and Tabner, B.J., 2000 “Polymerization of methyl methacrylate initiated by ozonates of tetramethylethene”. *Polymer* **42** 1797-1807.
47. Robeson, L. M.; Matzner, M.; Fetters, L. J.; McGrath, J. E., 1974. “In Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks” Sperling, L. H., Ed.; Plenum Press p 281.
48. Rudin, Alfred and Samanta, M. C., 1979 “Emulsion Copolymerization of Alpha-Methylstyrene and Styrene”. *Journal of Applied Polymer Science* Vol. **24**, 1665-1689.
49. Rudin, A. and Chiang, S. S. M. 1974 *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **12**, 2235

50. Sanchez, Jose; Rathnakar Kamath, Vasanth., 1978 “Unsimmetrical Diperoxides and Processes of use in polymerizing unsaturated monomers”. U.S. Patent 4,079,074.
51. Sharma, K.R., 2000 “Thermal terpolymerization of alphas-methylstyrene, acrylonitrile and styrene”. *Polymer* 41, 1305-1308.
52. Sawada, H. 1976. “Thermodynamics of polymerization”. New york, Ny: Marcel Dekker.
53. Shultz, A.R. and Young, A.L., 1983. “Glass Transitions of Styrene/ α -Methylstyrene Statistical Copolymers and of Their Blends with PPO Resin”. *Journal of Applied Polymer Science*, **28**, 1677-1684.
54. Schwier, Chris Edward and Wu, Wan Chu., 1991 “Graft-modified polymers containing alpha-methyl styrene and process for preparing same”. European Patent 0 459 074 A1.
55. Stuart, Van I. W., Priddy, Duane B. 1987 “Blends of polypropylene and vinylaromatic/ α -Methylstyrene copolymers”. U S Patent 4,704,431.
56. Urquhart-Dykes and Lord. 1973 “Method of producing mixed tricycloalkylidene triperoxides and mixed dicycloalkylidene diperoxides”. Patent London 13 133 72..

57. Villalobos, M. A.; Hamielec, A. E. and Wood, P. E. 1991. “Kinetic Model for Short-cycle Bulk Styrene Polymerization through Bifunctional Initiators”. *Journal of Applied Polymer Science*, **42**, 629-641.
58. Yu, Yisong; Eisenberg, Adi; Wilczek-Vera, Grazyna; Waddell, Keith and Danis, Paul O., 1999 “Analysis of Diblock Copolymers of Poly(α -methylstyrene)-block-polystyrene by Mass Spectrometry”. *Macromolecules*, **32**, 2180-2187.
59. Murphy, John. 2002. “Additives for plastics”. Handbook. Elsevier Advanced technology, 14.