

<b>CAPITULO I</b>	<b>1</b>
<b>“ LIMITACIONES EN LA COPOLIMERIZACIÓN ESTIRENO-ALFA METIL ESTIRENO ”.</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Generalidades del Poliestireno.</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Principios de Copolimerización</b>	<b>4</b>
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
<b>1.3 Copolímeros de Estireno</b>	<b>13</b>
1.3.1 Usos de los Copolímeros de Estireno	13
1.3.2 Monómero de Alfa metil estireno	14
<b>1.4 Características de un Material “High Heat”</b>	<b>15</b>
<b>1.5 Limitaciones en la Copolimerización del Estireno-Alfa Metil Estireno</b>	<b>17</b>
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 "craze", 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 "craze" 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 "craze" que absorben energía.

En la fig. 1.1 se pueden observar algunos "craze" en materiales poliméricos.

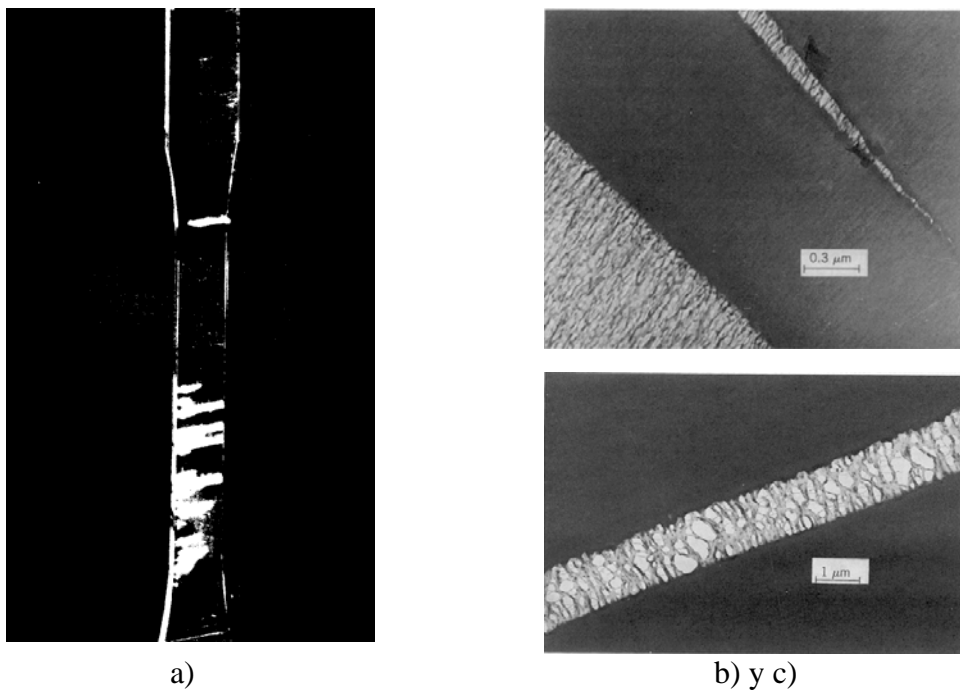


Fig. 1.1 a) Barra de policarbonato con varios "craze". b) y c) craze con dispersiones de hule.

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:

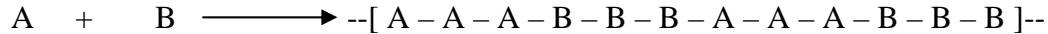
1. Copolímeros al azar



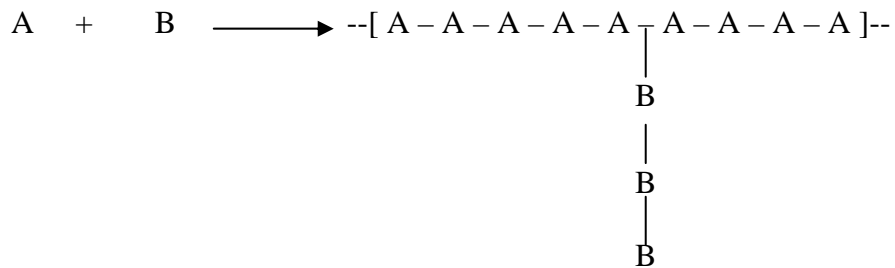
2. Copolímeros alternados



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.

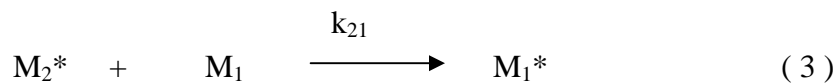
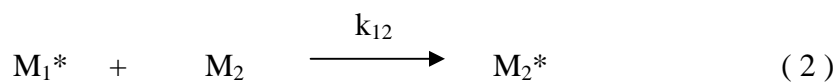
Mediante la copolimerización se puede modificar la simetría de la cadena polimérica y modular las fuerzas intramolecular e intermoleculares, así las propiedades tales como el punto de fusión, temperatura de transición vítrea, cristalinidad, solubilidad, elasticidad, permeabilidad y la reactividad química 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 comonómero 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  $r_1 < 1$ .

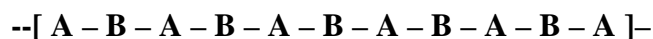
Cuando por ejemplo,  $r_1 = 10$  y  $r_2 = 0.1$ , los copolímeros que contenían cantidades apreciables de  $M_2$  no se pueden obtener. Así se requiere una composición de comonómero en la alimentación conteniendo 80 por ciento mol de  $M_2$  ( $f_2 = 0.8$ ) y se obtendría un copolímero conteniendo solo 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  $\alpha$ -metilestireno. El  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -metilestireno se deriva como un subproducto de la

producción del fenol. Los principales productores del monómero de  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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”**

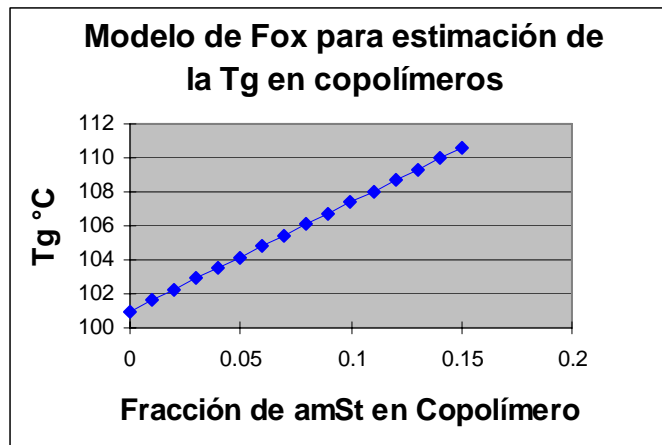
Los polímeros termoplásticos tales como el poliestireno, los copolímeros de estireno y cloruro de vinilo son empleados en gran escala para la producción de artículos moldeados. Estos artículos pueden también ser usados en un amplio rango de temperaturas en la cual los polímeros no se reblandecen. El 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -metilestireno.

El estireno tiene una Tg igual a 101°C y el  $\alpha$ 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/ $\alpha$ -metilestireno y en ella se observa que a 10 % de  $\alpha$ mSt en el copolímero la Tg predicha es de 107°C, 6°C arriba que la del homopolímero de estireno

---

**“LIMITACIONES EN LA COPOLIMERIZACIÓN DEL ESTIRENO - ALFA METIL 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  $\alpha$ -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
$\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -metilestireno a estireno en la alimentación. Adicionalmente, la velocidad de polimerización es retardada severamente por la adición de  $\alpha$ -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  $\alpha$ -metilestireno.

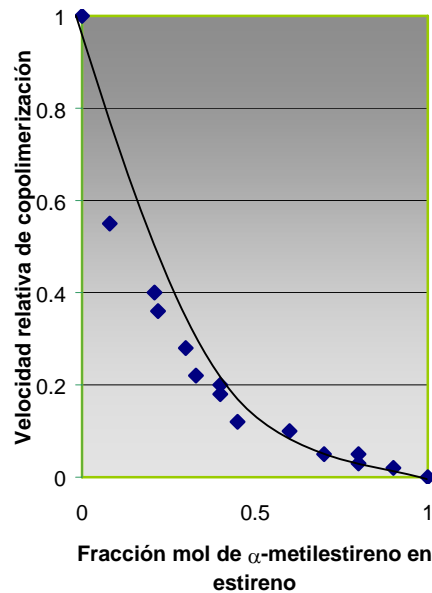


Fig 1.3. Efecto del contenido de  $\alpha$ -metilestireno en la velocidad de polimerización.

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

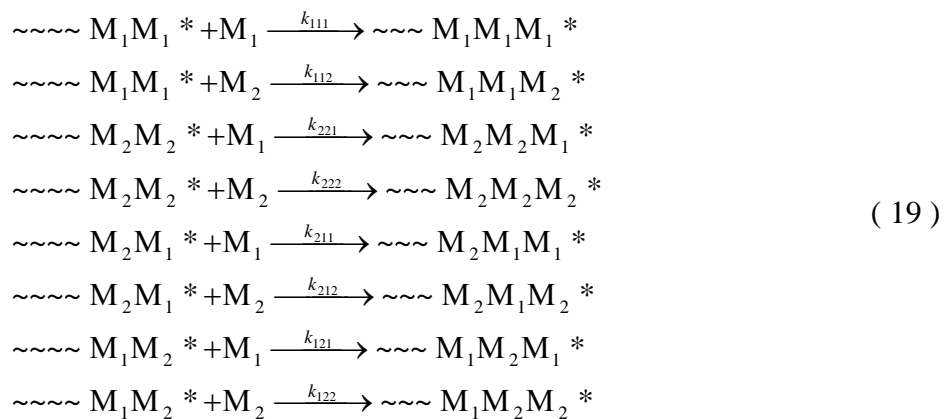
El  $\alpha$ -metilestireno tiene una  $K_p$  ligeramente mayor y una  $K_t$  significativamente más grande que el estireno. En la siguiente tabla se observa el decremento del peso molecular para estos copolímeros, como una función del incremento de  $\alpha$ -metilestireno en la alimentación, correlacionados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

Composición en la alimentación de monómero, %mol $\alpha$ -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  $\alpha$ -metilestireno en la copolimerización al asumir que, cuando tres o más unidades de  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$  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  $\alpha$ -metilestireno es igual a  $61^\circ\text{C}$  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  $\alpha$ -metilestireno y MMA a  $60^\circ\text{C}$  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  $\alpha$ -metilestireno que no puede efectuarse a  $60^\circ\text{C}$  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  $\alpha$ -metilestireno si la depropagación es el fenómeno que ocurre.

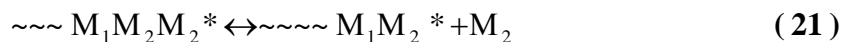
Lowry [1960], trató este fenómeno desde el punto de vista termodinámico. Alteró las composiciones del copolímero en ciertas copolimerizaciones considerando este tratamiento en términos de la tendencia de uno de los monómeros ( $M_2$ ) a depropagarse. Una diferencia esencial entre los tratamientos cinético 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  $M_2$ ,

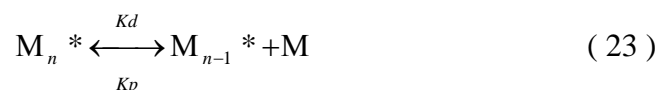


Así  $\sim\sim M_1 M_2^*$  no depropagan en el Caso I, mientras que  $\sim\sim M_1 M_2^*$  ni  $\sim\sim M_1 M_2 M_2^*$  depropagan en el Caso II.

En la polimerización radicalica del estireno/ $\alpha$ -metilestireno se observa un decremento en el contenido de  $\alpha$ -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  $\alpha$ -metilestireno debido a su baja temperatura de "ceiling". El efecto es más grande para la alimentación en la composición del comonómero rico en  $\alpha$ -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  $\alpha$ -metilestireno.