

# Effect of the initiator type in the styrene polymerization

**Ida González y Haydée Oliva**

*Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Zulia  
Apartado 4011A-526. Maracaibo, Venezuela.*

## Abstract

In this work bulk styrene polymerization using mixtures of monofunctional and bifunctional initiators and non isothermal conditions was studied. The effect of global concentration and mixture composition on the reaction rate and the distribution of the molecular weight of the synthesized polymer were analyzed. The use of bifunctional initiators permits to reduction of the reaction cycle without appreciably modifying the molecular weight distribution in comparison with the polymerization using mixtures of monofunctional initiators.

**Key words:** Polystyrene, polymerization, bifunctional, initiators.

## Efecto del tipo de iniciador en la polimerización de estireno

### Resumen

En este trabajo se estudió la polimerización en masa del estireno usando mezclas de iniciadores monofuncionales y bifuncionales y condiciones no isotérmicas. Se analizaron los efectos de concentración global y composición de las mezclas sobre la velocidad de reacción y la distribución de pesos moleculares del polímero sintetizado. El uso de mezclas de iniciadores bifuncionales permite reducir el ciclo de reacción sin modificar apreciablemente la distribución de pesos moleculares, en comparación con la polimerización empleando mezclas de iniciadores monofuncionales.

**Palabras claves:** Poliestireno, polimerización, bifuncionales, iniciadores.

### Introducción

La polimerización del estireno vía radical libre es la más utilizada a nivel industrial. La cinética de esta reacción usando iniciadores monofuncionales se ha estudiado ampliamente y es bien conocida.

Recientemente se ha recomendado el uso de iniciadores bifuncionales tipo peróxido como medio para obtener altos pesos moleculares y altas velocidades de reacción simultáneamente. La otra aplicación de estos iniciadores es la posible preparación de copolímeros de bloque por radicales libres en dos etapas [1].

La presencia de un grupo peróxido adicional complica la cinética de la reacción puesto

que tales grupos se distribuyen repetidamente en las cadenas en crecimiento y en las moléculas de polímero inactivo, las cuales se involucran nuevamente en sucesivas etapas de iniciación, propagación, transferencia al monómero y terminación en el transcurso de la polimerización [2].

Varios autores [2-4], han propuesto modelos cinéticos para la polimerización de estireno por radicales libres con iniciadores bifuncionales simétricos y no simétricos.

Villalobos [3] investigó la cinética de la polimerización de estireno con varios iniciadores bifuncionales disponibles comercialmente. En su estudio demostró que se pueden lograr reducciones del tiempo de polimerización de un 20%

Tabla 1  
Características de los iniciadores monofuncionales y bifuncionales

| Iniciador | Estado  | % Pureza | PM    | T°C                   |                        |
|-----------|---------|----------|-------|-----------------------|------------------------|
|           |         |          |       | t <sub>1/2</sub> =1 h | t <sub>1/2</sub> =10 h |
| BPO       | Sólido  | 78,06    | 242,2 | 91                    | 73                     |
| TBPO      | Líquido | 89,29    | 216,3 | 92                    | 74                     |
| TBPA      | Líquido | 76,18    | 132,0 | 120                   | 102                    |
| L-256     | Líquido | 81,43    | 431,0 | 91                    | 72                     |
| L-118     | Sólido  | 80,45    | 386,4 | 118                   | 100                    |
| L-233-M75 | Líquido | 75,00    | 292,0 | 135                   | 115                    |

a un 75%, utilizando iniciadores bifuncionales, sin afectar significativamente el peso molecular del producto final.

Yoon y Choi [2] estudiaron la cinética de esta polimerización usando el iniciador comercial 2,5 dimetil-2,5 bis (2 etilhexanoil peroxi) hexano (Lupersol 256). En su modelo cinético incluyeron los efectos de formación de birradicales primarios, iniciación térmica y cambio de volumen durante la polimerización. En sus resultados se muestra un buen acuerdo entre las predicciones del modelo y los datos experimentales, en el rango total de temperaturas de reacción y concentración de iniciador estudiadas.

Es una práctica industrial común utilizar un par de iniciadores de polimerización con diferentes características de descomposición para alcanzar mayores niveles de conversión de monómero. En este trabajo, se estudió la polimerización en masa del estireno usando mezclas de dos iniciadores monofuncionales, para propósitos de comparación, mezclas de un iniciador monofuncional y uno bifuncional y mezclas de dos iniciadores bifuncionales. Se analizaron los efectos de concentración global y composición de las mezclas sobre la velocidad de reacción y la distribución de pesos moleculares.

### Procedimiento Experimental

La polimerización de estireno se llevó a cabo en masa variando la concentración global de iniciador de 0.010 mol/l a 0.016 mol/l y manteniendo una relación de iniciador de baja temperatura a iniciador de alta temperatura de 1.5 : 1.

Se usaron los iniciadores bifuncionales comerciales 2,5 dimetil-2,5 bis (2 etilhexanoil peroxi) hexano (L-256), 2,5 dimetil-2,5 bis (benzoiil peroxi) hexano (L-118) y etil 3,3 di (t-butil peroxi) butirato (L-233). Los iniciadores, monofuncionales utilizados fueron: peróxido de benzoiil, terbutilperoxoato y terbutilperacetato. Todos los iniciadores se usaron tal como fueron suministrados por el proveedor, pero se determinó su pureza de acuerdo con la norma ASTM D-2340-82 (Tabla 1).

Las reacciones se llevaron a cabo siguiendo un perfil de temperatura tipo escalón. Los niveles de temperatura se escogieron de acuerdo a las características de descomposición de la mezcla de iniciadores de modo que el tiempo de vida media de éstos fuera de aproximadamente una hora. Las mezclas se seleccionaron combinando iniciadores de baja temperatura de descomposición (90°C) e iniciadores de alta temperatura de descomposición (T ≥ 120°C).

La polimerización del estireno purificado tuvo lugar en ampollas de vidrio de 5 mm (OD) las cuales se purgaron y desgasificaron por ciclos sucesivos de congelamiento-descongelamiento utilizando nitrógeno líquido. Posteriormente, se sumergieron simultáneamente en un baño termostalizado a 90 ± 0.1°C, manteniéndose esta temperatura por un lapso de cuatro horas. Luego, se incrementó la temperatura hasta el segundo nivel a una velocidad de 3°C / min. Cada ampolla se extrajo a intervalos de una hora, enfriándose súbitamente con nitrógeno líquido. El tiempo total de reacción fue de 8 h. El contenido se disolvió en 1,4 dioxano y el polímero se precipitó con metanol en exceso. Las mues-

**Tabla 2**  
Condiciones Experimentales

| Iniciadores       | Con. Total Iniciador (mol / l) | Temperatura                |                |
|-------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------|
|                   |                                | 1 <sup>er</sup> Nivel (°C) | 2do Nivel (°C) |
| BPO - TBPA        | 0.010                          | 90                         | 120            |
| BPO - L - 118     | 0.010                          | 90                         | 120            |
| BPO - L - 233     | 0.010                          | 90                         | 135            |
| TBPO - TBPA       | 0.010                          | 90                         | 120            |
| TBPO - L - 118    | 0.010                          | 90                         | 120            |
| TBPO - L - 233    | 0.010                          | 90                         | 135            |
| L - 256 - TBPA    | 0.010                          | 90                         | 120            |
| L - 256 - L - 118 | 0.010                          | 90                         | 120            |
| L - 256 - L - 233 | 0.010                          | 90                         | 135            |
| BPO - TBPA        | 0.016                          | 90                         | 120            |
| BPO - L - 118     | 0.016                          | 90                         | 120            |
| BPO - L - 233     | 0.016                          | 90                         | 135            |
| TBPO - TBPA       | 0.016                          | 90                         | 120            |
| TBPO - L - 118    | 0.016                          | 90                         | 120            |
| TBPO - L - 233    | 0.016                          | 90                         | 135            |
| L - 256 - TBPA    | 0.016                          | 90                         | 120            |
| L - 256 - L - 118 | 0.016                          | 90                         | 120            |
| L - 256 - L - 233 | 0.016                          | 90                         | 135            |

tras se secaron al vacío y la conversión se determinó gravimétricamente.

La Tabla 2 muestra las condiciones empleadas para cada prueba las cuales fueron ejecutadas aleatoriamente.

La distribución de pesos moleculares se determinó por GPC usando tetrahidrofurano como solvente. Las columnas usadas fueron Zorbax PSM60 y PSM 1000S.

## Resultados y discusión

### Análisis de Varianza

Se llevó a cabo un análisis de varianza con la finalidad de comprobar si las tendencias observadas obedecían a influencias significativas de las variables bajo estudio o podrían ser atribuibles al error experimental. El criterio utilizado se basó en la prueba F con un nivel de significación del 5% .

En la Tabla 3 se muestran los valores calculados para el estadístico F para cada una de las variables investigadas y sus interacciones de orden 2.

El peso molecular promedio en número y en peso, la polidispersidad y la conversión de monómero, resultaron afectadas significativa-

**Tabla 3**  
Análisis de varianza. Valores calculados para el estadístico F

|                                | Y <sub>1</sub> | Y <sub>2</sub> | Y <sub>3</sub> | Y <sub>4</sub> | Grados de libertad |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| X <sub>1</sub>                 | 24.27          | 46.73          | 51.63          | 14.12          | 1                  |
| X <sub>2</sub>                 | 28.97          | 16.56          | 76.19          | 287.50         | 2                  |
| X <sub>3</sub>                 | 4.51           | 3.60           | 17.96          | 22.28          | 2                  |
| X <sub>1</sub> *X <sub>2</sub> | 1.28           | 0.37           | 8.25           | 87.04          | 2                  |
| X <sub>1</sub> *X <sub>3</sub> | 1.54           | 0.99           | 4.55           | 6.74           | 2                  |
| X <sub>2</sub> *X <sub>3</sub> | 1.00           | 0.67           | 2.98           | 3.96           | 4                  |

F<sub>tab</sub> (0.05,1,4) = 7.71 F<sub>tab</sub> (0.05,2,4) = 6.94  
 X<sub>1</sub>: concentración total de iniciador  
 X<sub>2</sub>: tipo de iniciador de baja temperatura  
 X<sub>3</sub>: tipo de iniciador de alta temperatura  
 Y<sub>1</sub>: conversión a t = 4 h  
 Y<sub>2</sub>: peso molecular promedio en número ( $\overline{Mn}$ );  
 Y<sub>3</sub>: peso molecular promedio en peso ( $\overline{Mw}$ )  
 Y<sub>4</sub>: polidispersidad

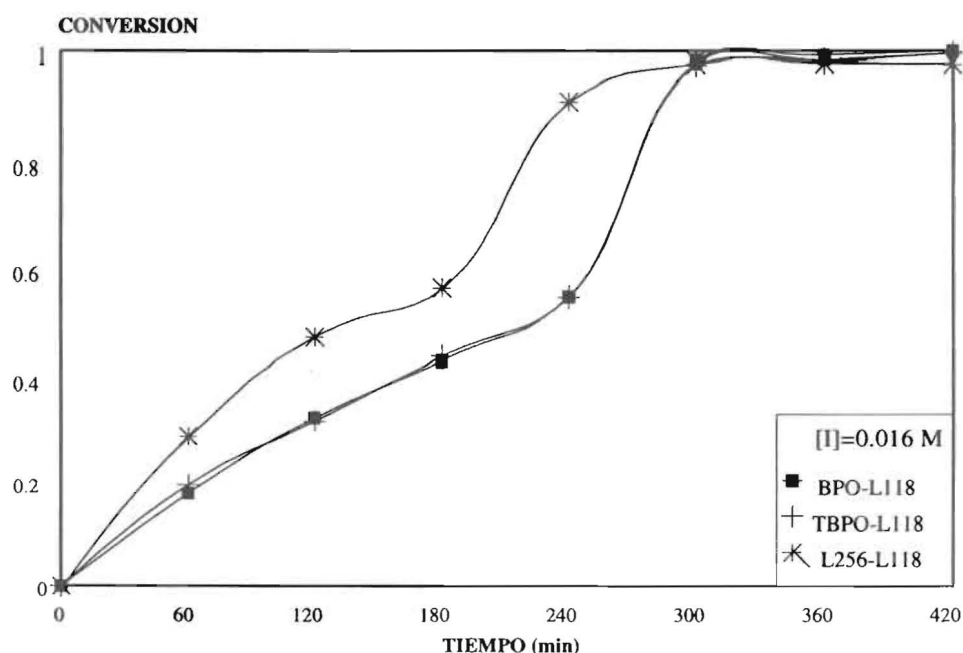


Figura 1. Efecto del tipo de iniciador de baja temperatura sobre la velocidad de reacción.

mente por la concentración total de iniciador y el tipo de iniciador de baja temperatura.

El efecto del iniciador de alta temperatura fue significativo sobre el peso molecular promedio en peso y sobre la polidispersidad. Tal resultado puede deberse al empleo del iniciador bifuncional L-233 el cual, dada su mayor temperatura de descomposición, ocasionó disminuciones apreciables en el peso molecular.

El análisis de varianza muestra que las interacciones entre las variables tienen muy poca influencia sobre la conversión y el peso molecular promedio en número. Sin embargo, la interacción entre la concentración total de iniciador y el tipo de iniciador de baja temperatura tienen un efecto bastante significativo sobre la polidispersidad y en menor grado sobre el peso molecular promedio en peso. Tales resultados corroboran el comportamiento observado experimentalmente.

### Velocidad de reacción

La Figura 1 presenta las curvas conversión vs. tiempo a igual concentración para los diferentes iniciadores de baja temperatura utilizados, usando el mismo iniciador de alta temperatura. El L-256 condujo a velocidades de reacción

observadas superiores, lo cual es atribuible a la mayor concentración neta de grupos peróxido dado el carácter bifuncional de este iniciador.

Asimismo, cuando la concentración global de iniciador fue 0.016 M y se usó el L-256, se registró un cambio pronunciado en la pendiente de la curva conversión vs. tiempo, luego de transcurrir 3 h de reacción ( $\approx 60\%$  de conversión). Este comportamiento podría ser producto de una suma de efectos: autoaceleración o efecto Trommsdorff y reiniciación. Para la polimerización de estireno se ha reportado fuerte influencia del efecto Trommsdorff a conversiones entre 60 y 90%, dependiendo de las condiciones de reacción [4]. Por otra parte, Villalobos *et al* [3] encontraron dos pendientes diferentes en la curva de conversión vs. tiempo para el L-256, a conversiones bajas e intermedias, asignando éstas a la descomposición secuencial de los dos grupos peróxido.

Los iniciadores monofuncionales de baja temperatura empleados, mostraron un desempeño similar en cuanto a velocidad de polimerización, superponiéndose las curvas, conversión vs. tiempo para las concentraciones estudiadas (ver Figura 1). Estos peróxidos, a pesar de las importantes diferencias estructurales, presen-

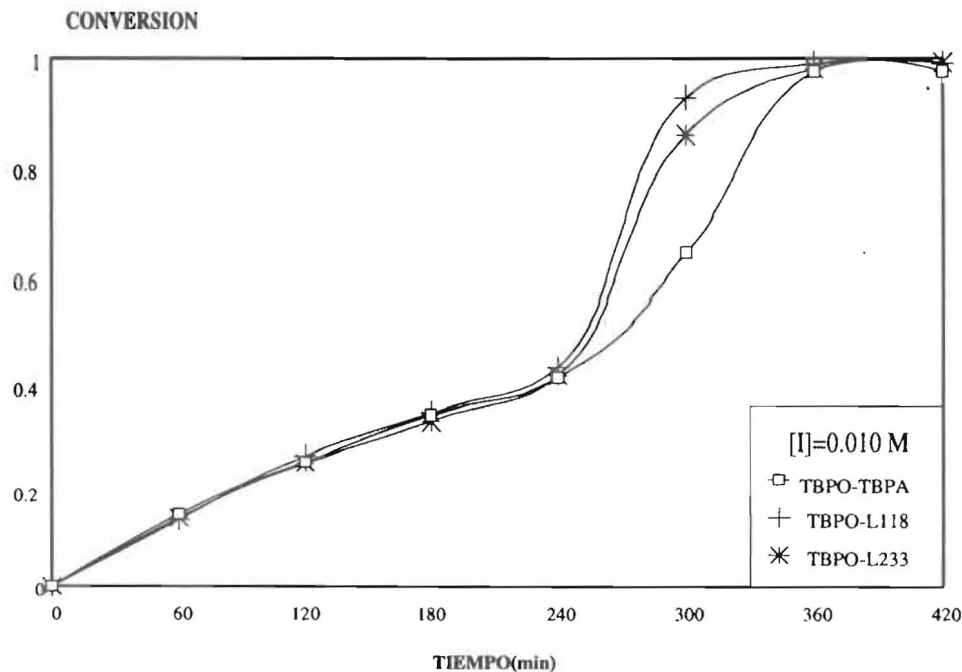


Figura 2. Efecto del tipo de iniciador de alta temperatura sobre la velocidad de reacción.

tan características de descomposición parecidas.

El efecto del tipo de iniciador de alta temperatura fue menos pronunciado. Sin embargo, cuando el iniciador de baja temperatura fue monofuncional y la concentración global de iniciador fue 0.010M, se observó la misma tendencia que en el caso anterior, es decir, mayores velocidades de reacción aparente cuando se usan iniciadores bifuncionales (Figura 2). La influencia de estos iniciadores parece condicionada a la concentración de monómero disponible. Así, cuando se emplea el L-256, no se aprecia ningún efecto del tipo de iniciador de alta temperatura sobre la velocidad de reacción observada, debido a las altas conversiones alcanzadas a bajos tiempos de reacción por la influencia del iniciador bifuncional de baja temperatura.

### Distribución de pesos moleculares

Los resultados de los pesos moleculares reportados corresponden a los polímeros obtenidos a conversión final, luego de 8 horas de reacción.

En la Tabla 4 se observa una disminución en los pesos moleculares para todos los polímeros sintetizados al incrementar la concentración

de iniciador, lo cual es previsible debido a las mayores velocidades de terminación involucradas, como consecuencia de una concentración superior de radicales libres en el medio de reacción.

En la parte superior de la citada tabla se muestran los valores de  $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$  y polidispersidad para los diferentes iniciadores de baja temperatura estudiados.

Los pesos moleculares promedio en número ( $\bar{M}_n$ ) de los polímeros sintetizados con TBPO y L-256 resultaron similares, observándose valores ligeramente menores con el último de estos iniciadores. Por el contrario, para el peso molecular promedio en peso ( $\bar{M}_w$ ) los polímeros obtenidos usando L-256 presentan valores superiores con respecto a los producidos con los iniciadores monofuncionales. Este hecho puede explicarse con base en las reacciones de reiniciación. Como se mencionó anteriormente, las diferentes estabildades térmicas de los grupos peróxido presentes en los iniciadores bifuncionales, conducen a la formación de polímeros en cuya estructura se encuentran grupos peróxidos no descompuestos. Cuando estos grupos se descomponen, se producen macrorradicales que reinician la polimerización generándose especies de gran tamaño molecular. Así, las polidispersidades de los polímeros preparados con el L-256

Tabla 4  
Efecto del tipo de iniciador sobre el peso molecular

| Muestra     | [I]=0.010M                    |                               |      | [I]=0.016M                    |                               |      |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|------|-------------------------------|-------------------------------|------|
|             | $\overline{Mn} \cdot 10^{-3}$ | $\overline{Mw} \cdot 10^{-3}$ | PD   | $\overline{Mn} \cdot 10^{-3}$ | $\overline{Mw} \cdot 10^{-3}$ | PD   |
| BPO-TBPA    | 91.80                         | 256.90                        | 2.80 | 66.10                         | 158.50                        | 2.40 |
| TBPO-TBPA   | 99.40                         | 277.40                        | 2.79 | 88.80                         | 238.70                        | 2.69 |
| L-256-TBPA  | 94.60                         | 282.10                        | 2.98 | 77.50                         | 255.10                        | 3.29 |
| BPO-L-233   | 78.60                         | 201.70                        | 2.57 | 72.30                         | 167.30                        | 2.31 |
| TBPO-L-233  | 91.70                         | 224.10                        | 2.44 | 79.50                         | 198.50                        | 2.50 |
| L-256-L-233 | 86.10                         | 234.80                        | 2.73 | 71.00                         | 238.60                        | 3.36 |
| BPO-L-118   | 79.60                         | 207.40                        | 2.60 | 68.80                         | 165.00                        | 2.41 |
| TBPO-L-118  | 99.60                         | 262.40                        | 2.64 | 80.70                         | 222.00                        | 2.75 |
| L-256-L-118 | 94.00                         | 282.40                        | 3.00 | 78.10                         | 276.30                        | 3.54 |

| Muestra     | [I]=0.010M                    |                               |      | [I]=0.016M                    |                               |      |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|------|-------------------------------|-------------------------------|------|
|             | $\overline{Mn} \cdot 10^{-3}$ | $\overline{Mw} \cdot 10^{-3}$ | PD   | $\overline{Mn} \cdot 10^{-3}$ | $\overline{Mw} \cdot 10^{-3}$ | PD   |
| BPO-TBPA    | 91.80                         | 256.90                        | 2.80 | 66.10                         | 158.50                        | 2.40 |
| BPO-L-233   | 78.60                         | 201.70                        | 2.57 | 72.30                         | 167.30                        | 2.31 |
| BPO-L-118   | 79.60                         | 207.40                        | 2.60 | 68.80                         | 165.00                        | 2.41 |
| TBPO-TBPA   | 99.40                         | 277.40                        | 2.79 | 88.80                         | 238.70                        | 2.69 |
| TBPO-L-233  | 91.70                         | 224.10                        | 2.44 | 79.50                         | 198.50                        | 2.50 |
| TBPO-L-118  | 99.20                         | 262.40                        | 2.64 | 80.70                         | 222.00                        | 2.75 |
| L-256-TBPA  | 94.60                         | 282.10                        | 2.98 | 77.50                         | 255.10                        | 3.29 |
| L-256-L-233 | 86.10                         | 234.80                        | 2.73 | 71.00                         | 238.60                        | 3.36 |
| L-256-L-118 | 94.00                         | 282.40                        | 3.00 | 78.10                         | 276.30                        | 3.54 |

son más altas con relación a las observadas cuando se usaron los iniciadores monofuncionales BPO y TBPO. Estos resultados concuerdan con los reportados por Villalobos *et al* [3].

La explicación anterior es consistente con el ascenso en la polidispersidad detectado al aumentar la concentración de este iniciador, producto de un decrecimiento más marcado en las especies de menor peso molecular ( $\overline{Mn}$ ) y uno menos pronunciado en las de mayor peso molecular ( $\overline{Mw}$ ).

Las velocidades de polimerización similares observadas para los experimentos con BPO y TBPO a iguales concentraciones y los menores

pesos moleculares promedio de los polímeros obtenidos con BPO, parecen indicar la ocurrencia de reacciones de transferencia de cadena con este iniciador.

García y Patel [5] caracterizaron por espectroscopía ultravioleta poliestirenos obtenidos con el peróxido de benzilo como iniciador. Los autores en su trabajo hacen referencia sobre los diferentes grupos terminales a los cuales daría origen el uso de BPO. Los resultados de García apuntan hacia la presencia de más de dos grupos terminales por molécula de polímero, lo cual sería posible a través de reacciones de transfe-



rencia de cadena y/o de descomposición inducida.

En la sección inferior de la Tabla 4 se muestra el efecto que tienen los iniciadores de alta temperatura TBPA, L-118 y L-233 sobre el peso molecular de los polímeros producidos.

Como se mencionó anteriormente, la acción de los iniciadores bifuncionales parece estar condicionada a la concentración de monómero disponible. Así, al comparar el TBPA con el L-118, los cuales poseen características de descomposición similares, no se registraron cambios apreciables en las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros sintetizados con estos iniciadores.

Por otra parte, algunos radicales generados durante la descomposición del L-118 son iguales a los producidos por la descomposición del BPO, por lo cual, en caso de que ocurrieran reacciones de transferencia de cadena que involucran a estos radicales podrían contrarrestar el posible efecto favorable que tienen las reacciones de reiniciación.

Con el iniciador L-233, los pesos moleculares fueron menores debido a la mayor temperatura de operación de este biperóxido. Este hecho influyó, además, en las distribuciones de pesos moleculares puesto que la polidispersidad tiende a disminuir con el incremento en la temperatura (4).

### Conclusiones

1.- El iniciador bifuncional de baja temperatura L-256, aumenta notablemente la velocidad de polimerización en masa del estireno, con respecto a los iniciadores monofuncionales peróxido de benzoylo y terbutilperoxoato, a igual concentración. Adicionalmente, amplía la distribución hacia mayores valores de pesos moleculares, lo cual se refleja en el  $\overline{M}_w$  y en la polidispersidad.

2.- El efecto de la funcionalidad del iniciador de alta temperatura es mucho menos pronunciado que a bajas temperaturas. Con los dos iniciadores bifuncionales investigados (L-118 y L-233-M75) se observaron polimerizaciones más rápidas que con el terbutilperacetato a igual concentración (0.01 M). No obstante, los pesos moleculares fueron similares y en el caso del

L-233-M75, menores, posiblemente debido a las más altas temperaturas de descomposición de este iniciador.

3.- La polidispersidad de los poliestirenos producidos con el iniciador de baja temperatura L-256 incrementa con la concentración de éste, producto de la reducción de las especies de bajo peso molecular ( $\overline{M}_n$ ) y de la poca influencia de la concentración sobre las especies de alto peso molecular ( $\overline{M}_w$ ). Con los iniciadores BPO y TBPO el aumento en la concentración ocasionó disminución de ambos  $\overline{M}_n$  y  $\overline{M}_w$ , razón por la cual no se notó igual tendencia en el comportamiento de la polidispersidad.

4.- El uso del par de iniciadores bifuncionales L-256 - L-118 permitió obtener mayores velocidades de polimerización que los pares monofuncionales BPO - TBPA y TBPO - TBPA y pesos moleculares mucho mayores con respecto al par BPO - TBPA.

### Agradecimiento

Los autores desean agradecer al Departamento de Investigación Aplicada de INDESCA por las determinaciones de los pesos moleculares y a ESTIZULIA por el suministro de la materia prima.

Este trabajo de investigación fue financiado por el Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES).

### Referencias Bibliográficas

1. Ivanchev, S. S., New views on initiation of radical polymerization in homogeneous and heterogeneous systems. Review, Polym. Sci. U.S.S.R., Vol. 20, (1979), 2157.
2. Yoon, W. J., Choi, K. Y., Kinetics of free radical styrene polymerization with the symmetrical bifunctional initiator 2,5-dimethyl-2,5-bis(2-ethylhexanoyl peroxy) hexane, Polymer, Vol. 33, N° 21, (1992), 4582.
3. Villalobos, M. A., Hamielec, A. E., and Wood, P. E., Kinetic model for short cycle bulk styrene polymerization through bifunctional initiators, J. Appl. Poly. Sci., Vol. 42, (1991), 629.

4. Choi, K. Y., Liang, W.R., and Lei, G. D., Kinetics of bulk styrene polymerization catalyzed by symmetrical bifunctional initiators, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 35, (1988), 1547.
5. García, L. H., Patel, R. D., Ultraviolet analysis of benzoyl peroxide initiated styrene po-

lymerizations and copolymerizations, *Macromolecules*, Vol. 17, (1984), 1998,.

Recibido el 25 de Octubre de 1994

En forma revisada el 28 de Junio de 1995