|  |
| --- |
| *Nota:Esta primera página se utilizará como portada del trabajo y ella deberá incluir el Tópico, el Título, los Autores y las Afiliaciones.* |

Tópico: C12. Materiales poliméricos

Síntesis de nuevas polibenzoxazinas termoestables para aplicaciones en la industria electrónica, aeronáutica y aeroespacial

M Spontón\*a , M. F. Diesera, M. E. Tavernaa, D. Estenoza

aINTEC (CONICET-UNL), Guemes 3450, Santa Fe (3000), Argentina

*Preferencia de presentación: póster*

Tópico: C12. Materiales poliméricos

Síntesis de nuevas polibenzoxazinas termoestables para aplicaciones en la industria electrónica, aeronáutica y aeroespacial

M Spontón\*a , M. F. Diesera, M. E. Tavernaa, D. Estenoza

aINTEC (CONICET-UNL), Guemes 3450, Santa Fe (3000), Argentina

\*Autor correspondiente.m.sponton @santafe-conicet.gov.ar

|  |
| --- |
| A B S T R A C T  *By the combination of properties exhibited. The polybenzoxazinas area a new type of phenolic systems having a wide range of application in the chemical, electrical, aeronautical and aerospace industries. From the industrial point of view, polyfunctional monomers are of interest, because they allow to produce crosslinked materials by ring-opening polymerization. Among the numerous reports on resins special attention have been given to the benzoxazine derived from bisphenol-A (Sponton, et al, 2008, 2012). In this work two new polybenzoxazines Bz-PFA and Bz-FA with acid functionality were developed from of phenol or bisphenol A, ethanolamine, paraformaldehyde and maleic anhydride. The chemical structures were characterized by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Infrared Spectroscopy (FT-IR). The curing reactions were studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and FT-IR. The conventional benzoxazine (Bz-BA) was included in the study for comparison purposes. The results of DSC and FT-IR showed that Bz-FA and Bz-PFA exhibit more of a chemical curing process, the first chemical processes is due to the opening of the oxazine ring, and the second one to the esterification by condensation between acid groups and between acid groups and the phenolic groups. It was observed that, a crosslinked network of ester bonds is produced. Moreover, the acid functional group Bz-FA behaved as cationic initiator of opening of the oxazine ring, exhibiting a curing temperature lower than that of Bz-BA.* |
| *Keywords: Polybenzoxazines, Termosetting, phenolic resins* |
| R E S U M E N  *Por la buena combinación de propiedades que presentan, las polibenzoxazinas están encontrando una creciente aplicación en las industrias química, eléctrica, aeronáutica y aeroespacial. Desde el punto de vista industrial, los monómeros de mayor interés son los polifuncionales porque permiten generar materiales entrecruzados en una posterior polimerización por apertura de anillo. Entre las numerosas resinas desarrolladas hasta el momento, se destacan las benzoxazinas derivadas del bisfenol-A (Sponton, et al; 2008, 2012). En este trabajo se desarrollaron dos nuevas benzoxazinas con funcionalidad ácida la Bz-FA y Bz-PFA a partir de fenol o bisfenol A, etanolamina, paraformaldehído y anhídrido maleico. Las estructuras químicas fueron caracterizadas por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y por Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR). Las reacciones de curado fueron estudiadas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y por FT-IR. La benzoxazina convencional (Bz-BA) fue incluida en el estudio con fines comparativos. Los resultados del DSC y FT-IR mostraron que Bz-FA y Bz-PFA presentan más de un proceso químico de curado. El primer proceso químico se debe a la apertura del anillo de la oxazina, y el segundo podría ser debido a la esterificación por condensación entre grupos ácidos y entre los grupos ácidos y los grupos fenólicos. Se observó que, además de obtener una polibenzoxazina del tipo fenólica, se produjo una red entrecruzada de enlaces ésteres. Por otro lado, el grupo funcional ácido de la Bz-FA se comportó como iniciador catiónico de la apertura del anillo de la oxazina, exhibiendo una temperatura de curado menor que la de Bz-BA.* |
| *Palabras Clave: Polibenzoxazinas, Termoestables, resinas fenólicas* |

Las polibenzoxazinas son nuevos tipos de materiales termoestables fenólicos que exhiben una amplia gama de propiedades interesantes y aplicaciones de alta “performance”.

Las polibenzoxazinas han sido de gran interés debido a sus propiedades mejoradas en comparación con los sistemas fenólicos tradicionales. Se obtienen térmicamente por apertura del anillo 3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (sin catalizador) y no se generan subproductos de condensación [1]. Estas resinas exhiben baja contracción de volumen durante el curado, baja absorción de agua, propiedades eléctricas y mecánicas mejoradas, estabilidad térmica y dimensional y resistencias de llama [2-6].

Sus monómeros se sintetizan por una reacción de tipo Mannich a través de la condensación de fenol, formaldehído y amina primaria en relación molar inicial 1:2:1. Sin embargo, durante su síntesis, paralelamente hay generación de oligómeros. Las cantidades de oligómeros formados están directamente relacionados con las condiciones de reacción. Se ha reportado que la polaridad del disolvente y la basicidad de la amina juegan un papel importante en la síntesis [7,8].

La polimerización térmica de las benzoxazinas proceden por un mecanismo autocatalítico. Los grupos fenoles formados en el inicio del proceso de curado promueven la apertura del anillo de la benzoxazina acelerando el proceso de polimerización debido a su carácter ácido. A pesar de este efecto autocatalítico, por lo general la polimerización de las benzoxazinas requieren altas temperaturas (por encima de 200 º C). En consecuencia, el proceso de polimerización se puede superponer con el inicio de la degradación [1, 11]. En este sentido es de interés reducir la temperatura de curado. En este trabajo se estudió la síntesis y caracterización de dos nuevas benzoxazinas con la incorporación de un grupo funcional ácido en su estructura: Bz-FA (Fig. 1) y Bz-PFA (Fig. 2). Estos monómeros fueron sintetizados a partir de fenol, paraformaldehído, etanolamina funcionalizado con anhídrido maleico (Bz-FA); y bisfenol A, paraformaldehído, etanolamina funcionalizado con anhídrido maleico (Bz-PFA). Los procesos de curado fueron estudiados por FTIR y DSC. Para fines de comparación, también se sintetizó la benzoxazina convencional Bz-BA. El objetivo final es reducir la temperatura de curado de la benzoxaxina convencional sin afectar significativamente las propiedades mecánicas, térmicas y de retardancia a la llama.

1. Materiales y Métodos

*2.1 Síntesis de Bz-BA*

La síntesis de la benzoxazina convencional se llevó a cabo en dos etapas a partir de: bisfenol A, anilina y paraformaldehído en una relación molar 1:2:4. En una primera etapa se obtuvo el 1,3,5-trifenilhexahidro-1,3,5-triazina, y en una segunda etapa la benzoxazina Bz-BA [12].

*2.2 Síntesis de Bz-FA*

En una primera etapa se obtuvo la Bz-OH (Fig. 1(a)). En un reactor de 250 ml provisto de agitación mecánica se mezclaron 5.264 g (0.056 mol) de fenol, 3.41 g (0.056 mol) de etanolamina y 3.36 g (0.112 mol) de paraformaldehido. La reacción se llevó a cabo a 90 ºC durante 4 horas. A fin de minimizar el contenido de oligómeros formados durante la reacción se realizó un proceso de extracción con una solución de hidróxido de sodio. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro y el diclorometano se eliminó a presión reducida. En una segunda etapa para obtener Bz-FA (Fig. 1(b)) se mezclaron 30 ml de cloroformo seco, 10 g (0.06 mol) de Bz-OH y 5.88 (0.06 mol) de anhídrido maleico en un reactor con agitación magnética y en condiciones inertes. La reacción se llevó a cabo a 60 ºC durante 1 h.

***2.3 Síntesis de Bz-PFA***

En una primera etapa se obtuvo la Bz-POH (Fig. 2(a)). Se mezclaron 1,62g (0,054 mol) de paraformaldehído y 1,14g (0,018mol) de etanolamina en un reactor de 250 ml provisto de agitación magnética, y la reacción se llevó a cabo a 60ºC durante 1.15 h. Luego se adicionó 2g (0,009 mol) de bisfenol A disuelto en 5 ml de dioxano, se aumentó la temperatura a 90°C y la reacción finalizó a las 3.5 h. A fin de minimizar el contenido de oligómeros también se realizó una extracción con una solución hidróxido de sodio.

Posteriormente, se sintetizó la Bz-PFA (Fig. 2(b)). En un balón de tres bocas de 50 ml provisto de agitación magnética, refrigerante y en condiciones inertes se disolvió 0,67g (0,0017 mol) de Bz-POH en 10 ml de dioxano seco a 30°C. Luego se incorporó gota a gota con la ayuda de una jeringa, 0,43g (0,004 mol) de anhídrido maleico disuelto en 10 ml de dioxano seco y la reacción finalizó a las 2.5 h. El producto obtenido se filtró a vacío y se secó.

***2.4 Reacción de Entrecruzamiento***

El curado de las Bz-FA y Bz-PFA involucró ciclos de 60 ºC por 1 h., 150 ºC por 1 h. y 200 ºC por 3 h., y la Bz- BA fue curada mediante los siguientes perfiles de temperatura, 180 ºC por 2 h. y 220 ºC por 2 h.

***2.5 Caracterización***

Las estructuras moleculares fueron analizadas por Cromatografía Gaseosa (GC) (Waters ALC-GPC 244 con refractómetro diferencial y sensor UV Detector multidiodo UV-Vis; Waters 990), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) (BRUKER 300) y por Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) (Espectrómetro Perkin Elmer, con accesorios de reflectancia difusa, rango de número de onda 400–4000 cm-1 y resolución 4 cm-1).

Los estudios de curado de los polímeros se llevaron a cabo por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) mediante un analizador térmico Mettler-Toledo DSC821e empleando una rampa de temperatura a 10ºC/min, y por FT-IR.

1. Resultados y Discusión

Con fines comparativos, la benzoxazina convencional (Bz-BA) fue sintetizada y caracterizada. La reacción para la síntesis fue ampliamente estudiada por varios investigadores, debido a su bajo costo y a las buenas propiedades que presenta el material.

Las síntesis de la Bz-FA y Bz-PFA se llevaron a cabo en dos etapas. En la primera etapa, la Bz-OH y Bz-POH fueron sintetizadas siguiendo la reacción de Mannich y los mecanismos generales se muestran en la Fig. 1(a) y Fig. 2(a). Primero, reacciona la amina primaria con el paraformaldehído para formar la N,N-dihidroxietanolamina, que posteriormente reacciona con la posición orto del fenol, liberando una molécula de agua. Finalmente se produce la formación del ciclo junto con la liberación de otra molécula de agua. En las reacciones se obtuvo un rendimiento de 58,5% y 68% para la Bz-OH y la Bz-POH respectivamente. En una segunda etapa de síntesis las reacciones de Bz-OH y Bz-POH con el anhídrido maleico permitieron introducir la funcionalidad ácida en el monómero, denominándose Bz-FA y Bz-PFA respectivamente, dando un rendimientos del 90% aproximadamente en ambos casos (Fig. 1(b) y Fig. 2(b)).

Se verificó la pureza de las estructuras químicas de los productos de la primera y segunda etapa mediante GPC, FT-IR y RMN.

|  |
| --- |
| Gráfico1.tif  **(a)**  **(b)** |

**Figura 1.** Esquema general de síntesis de la Bz-OH (a) y la Bz-FA (b).

Los resultados de la Bz-OH y Bz-POH mostraron la presencia de oligómeros, indicando reacciones paralelas de los monómeros con el fenol de partida. El alto contenido de especies oligoméricas formadas está directamente relacionada a la basicidad de la etanolamina, a la presencia de agua y a la elevada temperatura utilizada que generaron un efecto de iniciación química produciendo la apertura del anillo de la benzoxazina. A efectos de purificar el monómero se realizaron distintos procedimientos de extracción variando el tipo y concentración de álcali o sales. Mediante este método se consigue extraer a la fase acuosa los oligómeros en forma de fenolatos.

En la segunda etapa de reacción la Bz-FA y Bz-PFA mostraron la formación de los monómeros y de una cierta cantidad de especies oligoméricas. Esto puede explicarse por la elevada reactividad que presenta el grupo ácido formado en la segunda etapa de síntesis.

Las condiciones de curado de las benzoxazinas para la obtención de los polímeros fueron determinadas mediante DSC dinámico. En la Fig. 3 se muestran las exotermas de curado de las benzoxazinas Bz-BA, Bz-FA y Bz-PFA.

|  |
| --- |
| esquema 2.tif  **(a)**  **(b)** |

**Figura 2.** Esquema general de la Bz-POH (a) y la Bz-PFA (b).

Puede deducirse que la benzoxazinas con funcionalidad ácida presentan mayor reactividad frente al curado en comparación con la Bz-BA convencional. Como se puede observar, la exoterma de entrecruzamiento de la Bz-BA comienza a 190 °C, mostrando una exoterma de curado típica para las benzoxazinas polifuncionales con un máximo centrado a 240 ºC, siguiendo un mecanismo de iniciación catiónica que da origen a la formación de una red con puentes de Mannich fenólicos. En contraste, la Bz-FA exhibe más de dos procesos químicos de curado. La reacción de apertura del anillo de la oxazina comienza alrededor de 120 ºC con máximos centrados a 150 ºC y a 215 °C. Los diferentes procesos químicos pueden explicarse debido a la reactividad del grupo funcional ácido que se comporta como iniciador catiónico de la apertura del anillo y por la presencia de oligómeros.

El curado de la Bz-PFA también presenta más de un proceso químico de curado. La reacción de apertura del anillo de la oxazina comienza alrededor de 120 ºC con máximos centrados a 170 ºC y a 220 °C. Esto es consecuencia de la reactividad del grupo funcional ácido que se comporta de igual manera que la Bz-FA.

En las Fig. 4(a)-(c) se muestra el progreso de las reacciones de entrecruzamiento por FT-IR de la Bz-BA, Bz-FA y Bz-PFA, respectivamente. Esta técnica permite seguir la evolución de los grupos funcionales involucrados en el proceso químico del curado por mediciones de las variaciones en la absorbancia.

La Bz-BA involucró perfiles de curado de 180ºC por 2 horas y 220 ºC por 2 horas. A las Bz-FA y Bz-PFA se les realizaron diferentes perfiles de curado de 150 ºC por 50 minutos y 200 ºC por 2.10 horas.

|  |
| --- |
| Gráfico1.tif |

**Figure 3.** Exotermas de curado obtenidas por DSC (10ºC/min) de la Bz-BA, Bz-FA y Bz-PFA.

En los espectros de la Bz-BA (Fig. 4(a)) se puede observar la progresiva disminución con el tiempo de las bandas características del anillo de la oxazina a 1490 cm-1, 1228 cm-1 y 937 cm-1 y el aumento de las bandas en 1650 cm-1 y 1190 cm-1 indicando la homopolimerización.

Para la Bz-FA (Figura 4(b)) a medida que transcurre el tiempo de curado se observa una disminución progresiva de las absorbancias a 1211 cm-1 y 903 cm-1 correspondientes a la apertura del anillo de la oxazina y a la formación de una red por puentes de Mannich fenólicos. También se distingue una pequeña disminución de las bandas a 1727 cm-1 y a 1357 cm-1 y un ensanchamiento a 1640 cm-1, que posiblemente se deba a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares del grupo carbonilo (C=O), que debilitan el enlace y provocan un corrimiento a menores números de ondas. Cuando la muestra es sometida a 200 °C durante 2 horas se nota un corrimiento de la banda de 1640 cm-1 y la aparición de una banda a 1650 cm-1, además se observa un ensanchamiento de la absorbancia a 1727 cm-1. Estos resultados pueden estar asociados a la esterificación entre grupos ácidos y entre los grupos ácidos con los grupos fenólicos, y también a enlaces por puentes de hidrógeno (Fig. 5).

En los espectros de la Bz-PFA (Fig. 4(c)) a medida que transcurre el tiempo de curado hay variaciones en las intensidades de las absorbancias, mostrando un proceso químico de curado muy complejo. Se puede observar una progresiva disminución de las bandas a 1501 cm-1, 1276 cm-1 y 950 cm-1 correspondientes a la apertura del anillo de la oxazina. También se nota un ensanchamiento de las bandas a 1728 cm-1, un aumento a 1650 cm-1 y una diminución de las absorbancias a 1610 y a 1386 cm-1. Como se indicó para la Bz-FA estos resultados pueden estar asociados a la esterificación de los grupos ácidos y de los grupos ácidos con los grupos fenólicos y a la formación de enlaces por puentes de hidrógeno (Fig 5).

Dado que las benzoxazinas derivadas de los ácidos carboxílicos han polimerizado a temperaturas significativamente inferiores a la benzoxazina convencional Bz-BA, se consideró conveniente estudiar el efecto que provoca el grupo funcional ácido en la Bz-BA. A tales efectos se prepararon mezclas con diferentes proporciones de la Bz-BA y Bz-FA y de la Bz-BA con la Bz-PFA (Fig. 6). Los resultados se presentan en las Fig. 7, Fig. 8 y en la Tabla 1.

|  |
| --- |
| Gráfico2.tif  **(c)**  **(b)**  **(a)** |

**Figure 4.** Espectros de FT-IR de la reacción de curado de Bz-BA (a), Bz-FA (b) y Bz-PFA (c).

|  |
| --- |
| POLYMERIZACION.tif |

**Figura 5.** Mecanismo general de polimerización de la Bz-BA, Bz-FA y Bz-PFA.

|  |
| --- |
| polimerizacion mezcla.tif |

**Figura 6.** Mecanismo general de curado de la Bz-FA:Bz-BA y Bz-PFA:Bz-BA.

**Tabla 1**. Composición y datos calorimétricos de las diferentes polibenzoxazinas

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Monómeros** | **Relación Molar** | **Tonset (°C)a** | **TMax (°C)b** | **Tg (°C)c** |
| Bz-BA | - | 190 | 245 | 172 |
| Bz-FA | - | 130 | 150; 215 | 125 |
| Bz-PFA | - | 135 | 170; 220 | - |
| Bz-FA:Bz-BA | 1:2 | 100 | 220 | 170 |
| Bz-FA:Bz-BA | 1:1 | 100 | 210 | 149 |
| Bz-FA:Bz-BA | 2:1 | 120 | 210 | 149 |
| Bz-PFA:Bz-BA | 1:2 | 130 | 220 | - |
| Bz-PFA:Bz-BA | 1:1 | 130 | 219 | - |
| Bz-PFA:Bz-BA | 2:1 | 130 | 219 | - |

a Temperatura inicial de la exoterma de entrecruzamiento

b Temperatura del máximo de liberación de calor

cTemperatura de tranción vítrea

En primer lugar se prepararon diferentes sistemas de Bz-BA y Bz-FA como se muestra en la Tabla 1, cuyos resultados de DSC se presentan en la Fig. 7. La temperatura máxima de la exoterma de curado del monómero Bz-BA está centrada a 240 ºC. En el sistema Bz-FA:Bz-BA 1:2 se observa un efecto catalítico, comenzando el curado a 100 °C (Tonset) con una temperatura máxima de curado de 220 °C (Tmax). Para el sistema Bz-FA:Bz-BA 1:1 la Tonset se encuentra a 100 °C y el máximo de la temperatura de curado disminuye a 210 °C. Finalmente para el sistema Bz-FA:Bz-BA 2:1 la Tonset es 120 °C y el máximo de la temperatura de curado es a 210°C.

En los estudios de copolimerización de la Bz-BA y Bz-FA (Fig. 7) se observa el efecto catalítico entre las benzoxazinas, disminuyendo la temperatura de curado. Los resultados obtenidos mediante DSC corroboraron la obtención de una red entrecruzada que está en concordancia con los obtenidos por FT-IR (Fig. 4).

|  |
| --- |
| COPOLIMEROS DELABZ-FA.tif |

**Figura 7.** Exotermas de curado obtenidas por DSC a 10ºC/min de las benzoxazinas: Bz-BA (a) y Bz-FA (b) y de los diferentes sistemas Bz-FA:Bz-BA: 1:2 (c), 1:1 (d) y 2:1(e).

Adicionalmente se prepararon mezclas en idénticas condiciones que las anteriores de la Bz-BA y Bz-PFA (Tabla 1). Los resultados del DSC se presentan en la Fig. 8. En este caso se observa un efecto similar al anterior, aunque menos marcado. Al adicionar el monómero Bz-PFA en una relación de Bz-PFA:Bz-BA 1:2 se observa un efecto catalítico en el curado que comienza a 130 °C (Tonset) y un máximo de curado centrado a 220 °C. Para el sistema Bz-PFA:Bz-BA 1:1 y 2:1 la Tonset se encuentra a 130 °C y el máximo de la temperatura de curado a 219 °C.

|  |
| --- |
| COPOLIMERIZADE LA BZ-PFA.tif |

**Figura 8.** Exotermas de curado obtenidas por DSC a 10ºC/min de Bz-BA(a), Bz-PFA (b) y de los diferentes sistemas Bz-PFA:Bz-BA: 1:2 (c), 1:1 (d) y 2:1(e).

En la Tabla 1 y en la Fig. 9 se muestran los resultados de las temperaturas de transición vítrea (Tg) obtenidas por DSC correspondientes a la Bz-FA y a los copolímeros Bz:FA:Bz-BA. Si se comparan las Tgs de los diferentes sistemas, puede notarse que el polímero que tiene la mayor Tg es el que tiene mayor proporción de Bz-BA. Esto puede explicarse por la mayor funcionalidad que presenta la Bz-BA que produce un mayor grado de entrecruzamiento y, por lo tanto, una disminución de la movilidad segmental en la estructura. La Tg de la Bz-BA no pudo ser observada por esta técnica y está asociada a su reducida movilidad segmental, pero sí pudo ser detectada por Análisis Dinamomecánico, midiéndose una Tg de 172 ºC [12] . Para la Bz-PFA y sus mezclas con la Bz-BA tampoco no se pudo observar la Tg por DSC, indicando también una reducida movilidad segmental. Debido a que el polímero polifuncional (Bz-PFA) mediante la polimerización por apertura del anillo de la oxazina se espera que de un material más entrecruzado que la Bz-FA.

|  |
| --- |
| GRAFICOS DE TGS.tif |

**Figura 9.** Estudios de Tgs por DSC (20ºC/min) de la (b) Bz-FA; y de los diferentes sistemas Bz-FA:Bz-BA: 1:2 (c), 1:1(b) y 2:1(e).

4. Conclusiones

Se sintetizaron dos nuevas benzoxazinas (Bz-FA y la Bz-PFA) que fueron caracterizadas por GPC, FT-IR y 1H-RMN, observándose la existencia del monómero y una cierta proporción de oligómeros.

Las Bz-FA y Bz-PFA exhibieron menores temperaturas de curado que la Bz-BA debido a la reactividad del grupo funcional ácido que a elevadas temperaturas se comporta como iniciador catiónico de la apertura del anillo de la benzoxazina.

Los resultados del DSC y FT-IR mostraron que las dos nuevas benzoxazinas exhiben más de un proceso químico de curado. El primer proceso químico se debe a la apertura del anillo de la oxazina formando una red tridimensional de puentes de Mannich fenólicos y el segundo proceso podría ser debido a la esterificación por condensación entre grupos ácidos y de los grupos ácidos con los grupos fenólicos. Por lo tanto, además de obtener una polibenzoxazina del tipo fenólica, se produjo una red entrecruzada de enlaces ésteres.

Los resultados de las diferentes mezclas preparadas (Bz-FA:Bz-BA y Bz-PFA:Bz-BA) exhibieron que bajas proporciones de las benzoxazinas con funcionalidad ácida producen un efecto importante en la reducción de la temperatura de curado.

Las temperaturas de transición vítrea obtenidas por DSC para los sistemas Bz-FA:Bz-BA presentaron mayor Tg los sistemas que contenían mayor proporción de Bz-BA. Para la Bz-PFA y sus mezclas con la Bz-BA, no pudieron ser observadas las Tgs por DSC, indicando una reducida movilidad segmental.

Referencias

[1] N. N. Ghosh, B. Kiskan, Y. Yagci, Prog Polym Sci, 32 (2007) 1344.

[2] H. Ishida, Y. Rodríguez, Polymer, 36 (1995) 3151.

[3] S. [4] H. Ishida, D.J. Allen, J Polym Sci Phys, 34 (1996) 1019.

[6] X. Ning, H. Ishida, J Polym Sci Part B: Polym Physics, 32 (1994) 921.

[8] H. Ishida, H. Y. Low, Macromolecules, 30 (1997) 1099.

[9] T. Takeichi, T. Agag, J Polym Sci Part A: Polym Chem, 39 (2001) 2633.

[10] J. Jang, H. Yang, J. Mater Sci, 35 (2000) 2297.

[11] R. Andreu, A. Reina, J. C. Ronda, J Polym Sci Part A: Polym Chem, 46 (2008) 3353.

[12] M. Spontón, D. Estenoz, J. C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz, Journal of Applied Polymer Science 126 (2012) 1376.