

CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN DE METACRILATOS OBTENIDA MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

A. Hernández García¹, V. M. Carrasco Lázaro¹, J. A. Arcos-Casarrubias^{1*}, H. Vázquez Torres².

¹*División de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Av. Tecnológico s/n esq. Av. Hank González, Col. Valle de Anáhuac, Ecatepec, Edo. De México C.P. 55210.
correo:jaacasarrubias@hotmail.com.*

²*Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa.
Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, México, D.F. C.P. 09340.*

Abstrac. En este trabajo se reporta la cinética de polimerización en masa de metacrilato de metilo, metacrilato de ciclohexilo y metacrilato de laurilo, la cual se obtuvo mediante calorimetría diferencial de barrido operando en su modo estándar. Con esta técnica se logró que todos los experimentos se llevaran a cabo isotérmicamente, aún en el pico correspondiente a la etapa de autoaceleración, con lo cual se consiguió evidenciar el efecto de la difusión sobre la autoaceleración de la polimerización.

Introducción

En el proceso de polimerización mediante radicales libres, los monómeros vinílicos exhiben un comportamiento funesto, conocido como efecto gel o “Trommsdorff”¹, el cual se manifiesta en la autoaceleración de la rapidez de polimerización. En el medio académico se acepta la descripción cualitativa de la autoaceleración característica de la rapidez de polimerización, que postula que ésta se debe al decremento del coeficiente de terminación bimolecular k_t . Este fenómeno se origina de las restricciones impuestas a la movilidad de las cadenas poliméricas, tanto de polímero “muerto” como de radicales libres, debida, en parte, al aumento de la concentración de polímero, concomitante al avance de la reacción.

Por otra parte, no existen modelos que posean la capacidad de predicción y que relacionen la conversión de inicio del efecto gel, x_{crit} , con la temperatura, la concentración de polímero y el peso molecular. Entre las dificultades principales para conseguirlo está el hecho de que la causa del efecto gel no se ha podido aislar. No obstante, los diversos intentos por explicar el efecto gel se dividen en dos categorías: la descripción a través del enmañaramiento de las cadenas y la descripción mediante el concepto volumen libre; sin embargo, ninguna es adecuada para describirlo satisfactoriamente.

Los datos experimentales de la cinética de polimerización^{2,3,4} son escasos y, en la mayoría de las veces, durante el efecto gel no se mantiene la condición isotérmica; por tanto, los resultados están afectados por una alta incertidumbre; en consecuencia, el propósito de este trabajo fue obtener las cinéticas de polimerización de una familia de metacrilatos mediante calorimetría diferencial de barrido, que, en su modo de operación estándar, nos permitió conseguir datos continuos bajo condición isotérmica. De esta forma, las constantes de rapidez de polimerización están mejor evaluadas, y su obtención a diferentes temperaturas permite calcular la energía de activación de dicha polimerización.

Sección Experimental

En los experimentos de la cinética de polimerización se utilizaron los reactivos, materiales y equipos siguientes: metacrilato de metilo, MMA (ALDRICH 99%), metacrilato de ciclohexilo,

CHMA (ALDRICH, 99%) y metacrilato de laurilo, LMA (ALDRICH 96%); 2,2'-Azo-bis-isobutironitrilo, AIBN (AKZO); calorímetro diferencial de barrido (DSC) TA Instruments 2920, charolas y tapas de aluminio herméticas. La purificación de los monómeros se realizó mediante destilación al vacío, con la finalidad de eliminar el inhibidor presente. Los monómeros destilados se mantuvieron en refrigeración a 4°C para evitar su polimerización. El iniciador AIBN se recristalizó de metanol a temperatura del laboratorio.

Seguimiento de la conversión de monómero a polímero

La cinética de polimerización de los monómeros de metacrilato se siguió mediante el registro de la energía térmica liberada en la reacción exotérmica de polimerización, la cual se midió mediante la calorimetría diferencial de barrido en modo estándar (DSC). Primeramente se prepararon las disoluciones de AIBN y monómero a la concentración seleccionada; posteriormente se pesaron aproximadamente 10 mg de muestra en una charolita de aluminio y se selló herméticamente. Se inició el experimento en condición isotérmica a la temperatura especificada, con flujo de N₂ de 50 cc/min, y se registró el calor producido por la reacción.

Resultados y Discusión

La técnica de calorimetría diferencial de barrido permitió realizar experimentos isotérmicos, debido principalmente a dos causas: la masa del monómero que se usa es pequeña, de alrededor de 10 mg, lo que permite disipar la energía térmica con relativa facilidad; la otra, se refiere a las técnicas electrónicas de control del equipo, cuya rapidez de respuesta es inmediata. De este modo, durante todo el tiempo de experimentación, la variación de la temperatura no rebasó 1 °C, aún en el pico correspondiente a la etapa de autoaceleración.

La Figura 1 muestra un termograma típico de la cinética de polimerización obtenido para el metacrilato de metilo, a 40 °C y con 1.0 % en masa de AIBN. Todos los termogramas muestran un pico en el flujo de calor, el cual se asocia al efecto de autoaceleración; además, el período de inducción de la polimerización es tanto menor cuanto mayor es la temperatura del experimento.

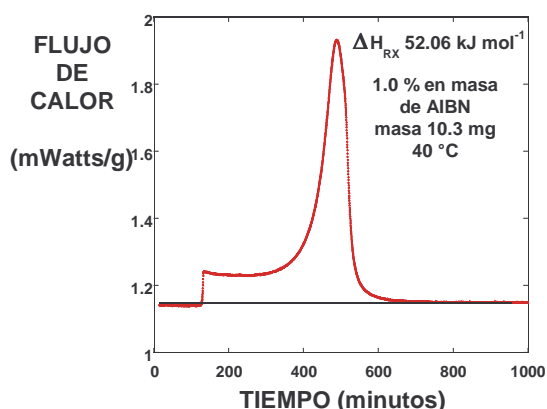


Fig.1. Termograma de la cinética de polimerización de metacrilato de metilo obtenido mediante DSC.

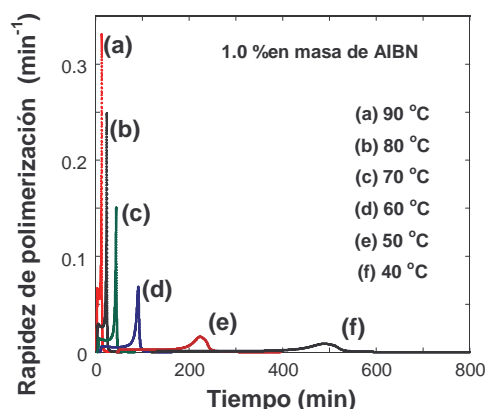


Fig. 2. Gráfica de la rapidez de polimerización en función del tiempo

La rapidez de polimerización r_p es proporcional al calor liberado por la reacción, siendo el calor de reacción molar ΔH_{rx} la constante de proporcionalidad. Éste se evalúa mediante la integración de la curva de la energía liberada por unidad de tiempo y de mol, $\dot{Q}(t)$, contra el tiempo, esto es, el área bajo la curva mostrada en la figura 1.

$$\Delta H_{rx} = \int_0^{\infty} \dot{Q}(t) dt \quad (1)$$

En consecuencia, la rapidez de polimerización está dada por

$$r_p = \frac{\dot{Q}(t)}{\Delta H_{rx}} \quad (2)$$

Entonces, la conversión fraccional de monómero a polímero en función del tiempo $x(t)$ se encuentra mediante la expresión siguiente

$$x(t) = \frac{1}{\Delta H_{rx}} \int_0^t \dot{Q}(t') dt' \quad (3)$$

Los valores obtenidos para ΔH_{rx} en los diferentes experimentos están resumidos en las Tablas 1, 2 y 3. El valor medido, y reportado, a 25 °C es - 62.6 kJ mol⁻¹, y se estimó de los experimentos de MMA, CHMA y LMA realizados a 80 y 90 °C. Este valor concuerda bien con el valor de -57.7 kJ mol⁻¹ informado en el libro de H. Sawada^{5,6,7} para metacrilato de metilo y metacrilato de etilo. Los experimentos con MMA realizados a una temperatura menor dan un valor del calor de reacción menor, debido a que no se llegó a conversión total porque la Tg del polímero producido era mayor que la temperatura del sistema de reacción; es decir que el polímero estaba vítrificado en esas condiciones. Lo anterior se dice con base en la figura 3, en la cual se presentan los termogramas obtenidos a través de una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ del experimento MMA 11, una vez concluido el experimento isotérmico; la curva (a) muestra que había monómero residual que no reaccionó a 40 °C, en tanto que la curva (b) sólo muestra la temperatura de transición vítrea de 104 °C. Los experimentos realizados a 80 y 90 °C no presentaron calor de la reacción residual. En los experimentos de CHMA y LMA realizados a temperaturas más altas, se obtiene un calor de reacción menor, lo cual es aparentemente contradictorio. Es muy posible que esto se deba a que el sistema alcanza a reaccionar un poco durante el calentamiento, necesario para poner al sistema en equilibrio a esas altas temperaturas, antes de iniciar el registro del termograma.

Una vez obtenido el valor de ΔH_{rx} se estimó la rapidez de polimerización mediante la ecuación (2). Los resultados para el MMA se muestran en la figura 2, en donde se aprecia lo siguiente: los experimentos realizados a mayor temperatura no presentan una etapa inicial de rapidez constante, la cual sí es evidente en los experimentos realizados a temperatura baja. Además, el pico característico del efecto gel se presenta a tiempos más cortos y es más agudo; en cambio, este pico es muy amplio en los experimentos de temperatura baja.

Haciendo uso de la ecuación (3) se calculó la conversión fraccional. Los resultados para el MMA con 1 % de AIBN se muestran en la figura (4)

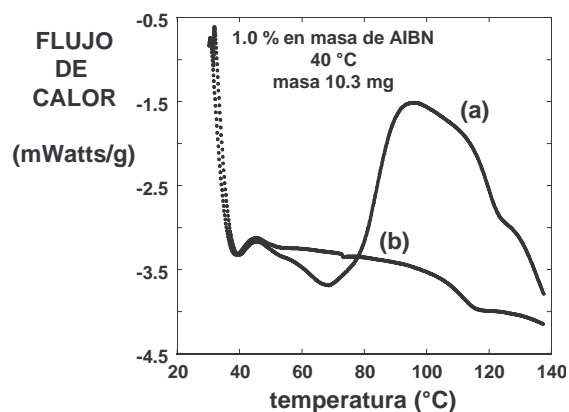


Fig. 3. Grafica de flujo de calor en función del tiempo

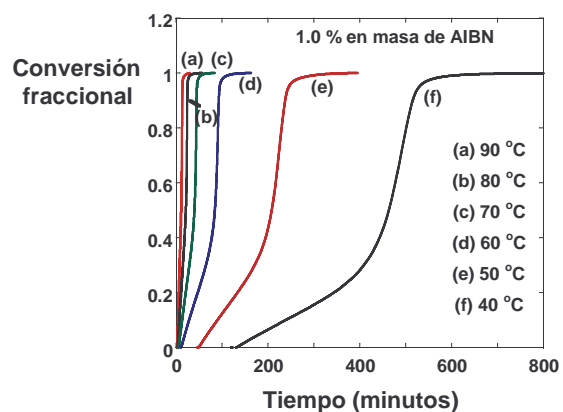


Fig.4. Grafica de conversión porcentual en función del tiempo

Tabla 1. Condiciones de la reacción de polimerización de MMA.

Experimento	Condiciones: %AIBN/Temp.(°C)		Entalpía de reacción (kJ/mol)	Experimento	Condiciones: %AIBN/Temp.(°C)		Entalpía de reacción (kJ/mol)
				MMA11	1	40	52.1
MMA17	0.5	50	52.7	MMA18	1	50	50.1
MMA16	0.5	60	56.5	MMA9	1	60	57.2
MMA4	0.5	70	60.4	MMA6	1	70	58.4
MMA3	0.5	80	62.2	MMA5	1	80	63.2
MMA14	0.5	90	63.5	MMA15	1	90	61.8

Tabla 2. Condiciones de la reacción de polimerización del LMA

Experi- mento	Condiciones %AIBN Temp. (°C)		Entalpía de reacción (kJ/mol)
LMA2	1	80	64.6
LMA1	1	90	61.0
LMA10	1	100	64.4
LMA11	1	110	44.3
LMA12	1	120	43.1
LMA13	1	130	31.0

Tabla 3. Condiciones de la reacción de polimerización del CHMA

Experi- mento	Condiciones %AIBN/Temp.(°C)		Entalpía de reacción (kJ/mol)
CHMA1	1	80	59.6
CHMA2	1	90	62.7
CHMA3	1	100	54.5
CHMA4	1	110	50.7
CHMA5	1	120	53.8
CHMA6	1	130	51.8

CONCLUSIONES.

La calorimetría diferencial de barrido, operando en su modo estándar, permitió obtener datos precisos y continuos de la cinética de reacción de metacrilato de metilo, metacrilato de ciclohexilo y metacrilato de laurilo. Con esta técnica se consiguió que todos los experimentos se realizaran bajo condición isotérmica, con lo cual se logró evidenciar el efecto de la difusión sobre la autoaceleración de la polimerización. A partir de estos resultados se podrá discernir cuál de los diferentes modelos cinéticos describe mejor el efecto gel.

REFERENCIAS.

- (1) Norrish, R.G.W.; Smith, R.R. *Nature*, 1942, 150, 336.
- (2) Gray, K.M.; Hongying Z.; SonBinh, T.N. and Torkelson, M.J., *Macromolecules*, 2003, 36, 5792-5797.
- (3) O'neil, A.G.; Torkelson, M.J., *Macromolecules* 1999, 32, 411-422.
- (4) O'neil, A.G.; Torkelson, M.J., (1996), *Macromolecules*, 29, 7477-7490.
- (5) H. Sawada, *Thermodynamics of polymerization*, Marcel Dekker, Inc., New York & Basel, 1976.
- (6) Warfield, R.W.; Petree; M.C., *J. Polymer Sci.*, A1,1701 (1963)
- (7) Joshi, R.M.; Zowolinki, B.J., en *Vinyl Polymerization* (G.E. Ham, ed.), Vol.1, Dekker, New York, 1967, Cap. 8.