

DETERMINACIÓN FOTOQUÍMICA DE CONSTANTES CINÉTICAS DE MONÓMEROS METACRÍLICOS POR FTIR A TIEMPO REAL.

Martha Elena Castañeda Flores⁽¹⁾, Maura Téllez Rosas⁽¹⁾, Roberto Benavides Cantú⁽²⁾

(1) U. A. de C. F.C.Q. Blvd. V. Carranza Esq. J. Cárdenas V. C.P. 25800 Saltillo, Coah., México.
mecast@usquim.uadec.mx

(2) C.I.Q.A. Enrique Reyna H. # 140 C.P. 25100 Saltillo, Coah., México.

RESUMEN

Se polimerizaron los monómeros Metilmetacrilato (MMA) y Alilmetacrilato (AMA) en masa y solución (50/50), utilizando 3 fotoiniciadores diferentes, uno de fragmentación (Ir 819) y dos de abstracción de hidrógeno (2Cltx y 2MTx) a una concentración de 10^{-3} M, usando luz visible como energía de excitación. Las fotopolimerizaciones se llevaron a cabo en bolsas de PP, en un equipo FTIR a tiempo real, e irradiadas con luz visible mediante una fibra óptica. Se determinó el porcentaje de conversión, velocidad de polimerización (R_p) y las constantes cinéticas de propagación y terminación (k_t y k_p). las constantes cinéticas se encuentran en párale MMA en masa son para **2Cltx** k_p (l/mol*s) 7.27E-03, k_t (l/mol*s) 3.42E-02, **2MTx** k_p (l/mol*s) 4.30E-01, k_t (l/mol*s) 2.39E-01, **Ir 819** k_p (l/mol*s) 2.23E-06, k_t (l/mol*s) 2.35E-01 y para AMA en masa **2Cltx** k_p (l/mol*s), 1.53E-06, k_t (l/mol*s) 3.79E-02, **2MTx** k_p (l/mol*s) 6.38E-06, k_t (l/mol*s) 6.38E-01, **Ir 819** k_p (l/mol*s) 1.45E-08, k_t (l/mol*s) 1.69E-02

INTRODUCCIÓN:

La polimerización vía radicales libres se lleva a cabo en tres etapas Iniciación, propagación y terminación. La etapa de iniciación se puede llevar a cabo con diversos tipos de iniciadores, como son térmicos, oxidoreducción o fotoiniciadores.⁽¹⁻³⁾

La función de los fotoiniciadores o fotosensibilizadores es absorber la luz para inducir la polimerización via dos mecanismos. Figura 1

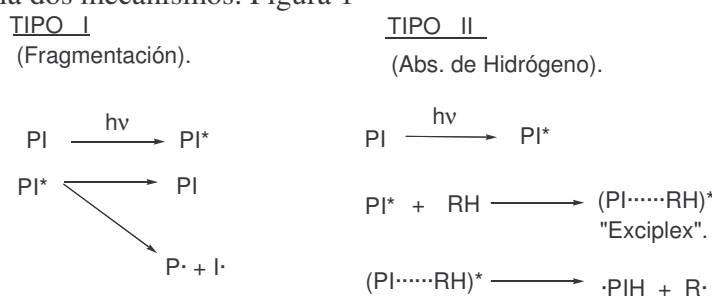


Figura I. Tipos de mecanismos de formación de radicales libres con fotoiniciadores.

PI Fotoiniciador; PI* molécula de PI excitado; I· Radical libre del fragmento de PI; P· Radical libre del otro fragmento de PI; RH molécula donadora de H; (PI·····RH)* complejo de transferencia de carga; ·PIH Radical libre de la molécula del PI de Abstracción de Hidrógeno; R· radical libre de la molécula donadora; hv luz ultravioleta o visible.³

La energía absorbida promueve que la molécula cambie de su estado basal a un estado excitado. Una molécula excitada puede reaccionar o emitir la energía, y regresar a su estado basal. Cuando la molécula excitada se rompe, formando dos radicales, se llama

fotoiniciador. Mientras que sí la energía es transferida a otra molécula por abstracción de Hidrógeno, se llama fotosensibilizador.⁽⁴⁻¹¹⁾⁾

La espectroscopia infrarroja a tiempo real permite coleccionar espectros de una muestra, continuamente en intervalos regulares de tiempo. Esto permite seguir el progreso de una reacción que esté cambiando durante ese tiempo; esto permite que se puedan obtener cinéticas de reacción y determinación de constantes, como k_t y k_p , en el caso de polímeros, debido a que se puede seguir la reacción mediante el seguimiento de bandas características en el espectro infrarrojo.⁽¹²⁾

PARTE EXPERIMENTAL

Se investigaron las polimerizaciones vía radicales libres, utilizando 3 PI uno de Fragmentación Bis-(2,4,6-trimetilbencil)fenilfosfina (Irgacure 819) y dos de Abstracción de hidrógeno 2-clorotioxantona (2Cltx) y 2-metoxitioxantona (2Mtx), a una concentración de 10^{-3} M en el monómero. Los monómeros Metilmetacrilato (MMA), Alilmetacrilato (AMA) fueron polimerizados en masa y solución (50/50) en cloroformo, usando luz visible como energía de excitación, dentro de la cámara portamuestras de un espectrofotómetro infrarrojo Perkin Elmer modelo Spectrum GX con software a tiempo real.

Una cantidad de 0.20 ml de cada muestra se colocó dentro de bolsas de Polipropileno de 1.5 cm. de ancho por 6 cm. de largo, se burbujeó nitrógeno de alta pureza durante 30 segundos, y selladas térmicamente. Finalmente, cada bolsa se ubicó en el espectrofotómetro y se le hizo incidir luz visible a través de una fibra óptica, iniciando la reacción de polimerización durante 5 minutos, al mismo tiempo se activó la lectura de espectros IR. Se coleccionaron 600 infrarrojos para cada muestra, utilizando la banda característica de monómeros vinílicos en 815 cm^{-1}

Con los datos obtenidos, se aplicó la ecuación reportada por Decker and Moussa⁽¹³⁾, calculando el porcentaje de conversión y la velocidad de polimerización (R_p).

$$\%deConversión = \frac{(A_{810})_0 - (A_{810})_t}{(A_{810})_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_p = [M]_0 \frac{(A_{810})_{t_1} - (A_{810})_{t_2}}{t_2 - t_1} \quad (2)$$

Una vez determinada la R_p se procede a calcular las constantes cinéticas por las ecuaciones reportadas por Anseth et al.⁽¹⁴⁾

$$\frac{K_p}{(K_t)^{1/2}} = \frac{R_p}{[M](\phi I_0 \epsilon [A])^{1/2}} \quad (3)$$

$$K_t = \frac{\frac{K_p}{K_t^{1/2}}}{2(t_1 - t_0)} \left[\frac{[M]_{t=t_1}}{R_{p,t=t_1}} - \frac{[M]_{t=t_0}}{R_{p,t=t_0}} \right] \quad (4)$$

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los espectros de FT-IR a tiempo real para las polimerizaciones de los monómeros vinílicos fueron realizada bajo el mismo procedimiento, en la figura 3 se muestra los espectros del MMA con 2Mtx en masa, donde se puede observar el cambio de absorbancia con respecto al tiempo de irradiación en base a la banda vinílica de 815 cm^{-1} .

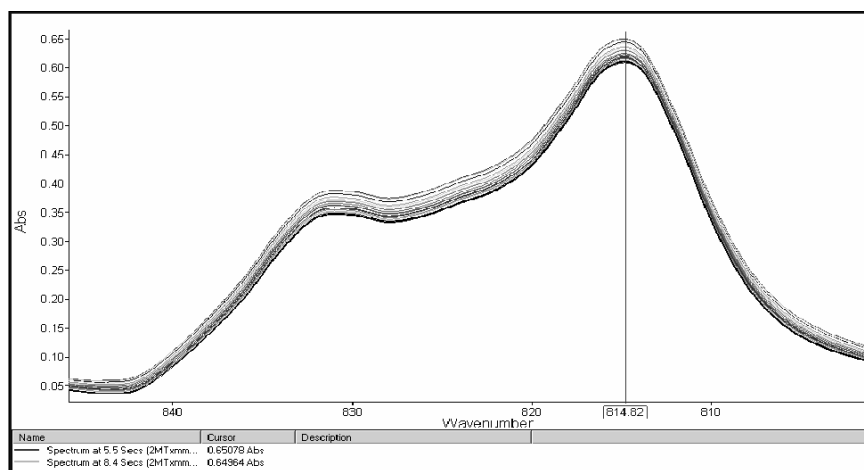


Figura 3 Espectros de FT-IR a tiempo real del MMA con 2Mtx en masa

De los resultados de absorbancia se calculo el porciento de conversión y la velocidad de polimerización de acuerdo con la ecuación reportada de Decker and Moussa⁽¹³⁾. En la figura 4 se reporta el porciento de conversión obtenido, donde el valor de absorbancia inicial es el tiempo cero, con respecto a un determinado tiempo de irradiación. Esto puede indicar que las dobles ligaduras vinílicas van reaccionando para formar el polímero correspondiente.

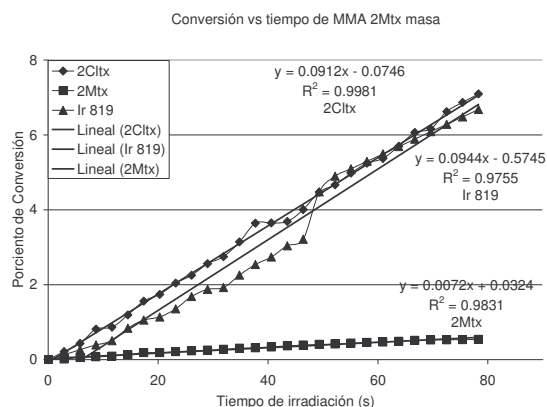


Figura 4 porciento de conversión de MMA en masa con diferentes PI

De los resultados obtenidos se puede decir que el porciento de conversión es más grande para la 2Cltx y el más bajo es para 2Mtx, esto podría indicar que la polimerización con la 2Cltx es más rápida que con los otros PI, ya que forma más pronto los radicales libres para iniciar la polimerización.

De los valores obtenidos de las ecuaciones 1 y 2 se determino las constantes k_p y k_t de los homopolímeros MMA y AMA en masa y solución, utilizando la ecuaciones 3 y 4, en la figura 5 se muestra los valores de las constantes cinéticas

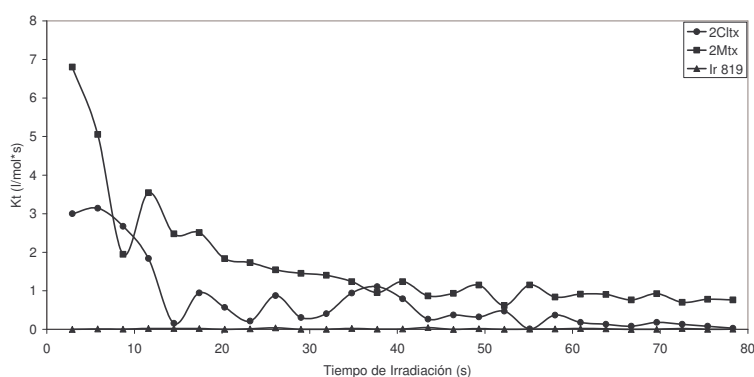


Figura 5 Constantes de terminación del MMA con diferentes PI

Los valores obtenidos de k_p y k_t para los homopolímeros MMA y AMA en masa y solución se muestran en la tabla 1

Tabla 1 Parámetros cinéticos obtenidos por FT-IR a tiempo real.

PI	MMA masa			PI	AMA masa		
	R_p (mol/s*l)	K_p (l/mol*s)	K_t (l/mol*s)		R_p (mol/s*l)	K_p (l/mol*s)	K_t (l/mol*s)
2Cltx	3.29E-03	7.27E-03	3.42E-02	2Cltx	1.33E-03	1.53E-06	3.79E-02
2Mtx	1.95E-03	4.30E-01	2.39E-01	2Mtx	3.68E-05	6.38E-06	6.38E-01
Ir 819	7.61E-05	2.23E-06	2.35E-01	Ir 819	8.01E-05	1.45E-08	1.69E-02
PI	MMA soln			PI	AMA soln		
	R_p (mol/s*l)	K_p (l/mol*s)	K_t (l/mol*s)		R_p (mol/s*l)	K_p (l/mol*s)	K_t (l/mol*s)
2Cltx	4.54E-02	2.90E-02	7.00E-01	2Cltx	3.69E-04	4.74E-08	3.13E-02
2Mtx	6.37E-04	1.19E+00	1.61E+00	2Mtx	1.20E-04	7.10E-08	1.73E-02
Ir 819	1.31E-05	4.17E-09	1.20E-02	Ir 819	2.01E-04	8.05E-09	2.12E-02

Los valores de k_t son mayores que los de k_p esto se puede explicar a que se estén formando cadenas de polímero de bajo peso molecular, aunado a esto están las reacciones de transferencia de cadena y además el efecto transdorff

de acuerdo a los datos obtenidos los valores de k_p y k_t los presentan los polímeros en solución esto se puede explicar a que las moléculas de monómero están más separadas entre si pero pueden reaccionar más fácilmente que en masa ya que tienen mayor movilidad.

Esta técnica permite evaluar mas rápida y eficazmente los parámetros cinéticos de polimerización, comparados con la técnica clásica de gravimetría. Los valores cinéticos

obtenidos no son comparables con ningún dato bibliográfico debido a que no están reportados bajo estas condiciones de polimerización.

CONCLUSIONES.

Las constantes de terminación presentan un orden de magnitud mayor que las constantes de propagación, para los homopolímeros en masa y en solución. Los valores más altos de k_p y k_t los presentan los polímeros obtenidos en solución.

Bibliografía.

- 1 **Odian G.** *Principles of polimerization*, 3rd edition, Wiley interscience N.Y. **1991**
- 2 **Guzman J., and Iglesias M.T.** *Revista de plásticos modernos*.**1992**, 41 **433**.
- 3 **Papas S.P.** *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John wiley & Sons. **1988**, 11 186,
- 4 **Hasimoto K. And Saraiya.** *J.Radiat Curing* **1981**, 8.4.
- 5 **Cox F. And Kemp L.** *Introductory Photochemistry*,. Graw- Hill, London, **1971**
- 6 **Hoden D.A.** *Encyclopedia Polymer Science and Engineering*, Jhon Wiley & Sons. **1988**, 11 126.
- 7 **Peinado C.M.** Derivados monoméricos y poliméricos de la tioxantona “estudio fotoquímico y evaluación de fotoiniciadores de polimerización”. *Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros Madrid* **1990**.
- 8 **Deker C.** U.V. Curing Chemistry, *Radcure Europe* **1987**. 97,8 (7542)
- 9 **Deker C.** *Coat Techol.*, **1987**, 9, 97, (8751), ,
- 10 **Rinby C.B.** DeFaczio C.A. Shaidi., J.K. Trebillas J.C. and Vona J.A. J. *Paint Technol.*, **1974**, 60, 46 (596),
- 11 **Dr. Leslie R. Gatechiar and Don Wostrazky**, CIBA-Geigy Corporation Ardesley N.Y., *Juornal of radiation curing* July,**1983**.
- 12 **Papas S.P.** *Prog Org Coat.*, (**1973/74**), 2,333-47
- 13 **Deker , Khalil Mousa.** *Makromol.chem* **1988.**, 189 2381-2394
- 14 **Kristi S. Anseth, C.M. Wang and C.N. Bowman** *Macromolecules*, **1994**, 27 650-655