

**ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION TERMICA DEL TRIPEROXIDO DE
DIETILCETONA (TPDEC) EN UN PROCESO DE POLIMERIZACION EN MASA.**

Graciela E. Morales^{(1)*}, J. Cerna⁽¹⁾, G.N. Eyler⁽²⁾, A.I Cañizo⁽²⁾

⁽¹⁾Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo # 140 C.P. 25100 Saltillo Coahuila, México. E-mail: gmorales@polimex.ciqa.mx

⁽²⁾Facultad de Ingeniería, U.N.C.P.B.A, Avda. del Valle 5737 (B7400) Olavarría, Argentina.

INTRODUCCION

La descomposición del triperóxido de dietilcetona (3,3,6,6,9,9,-hexaetil-1,2,4,5,7,8-hexaoxaciononano) (TPDEC) ha sido previamente reportada para procesos de termólisis en solución ⁽¹⁻³⁾. Dichos estudios dan cuenta de la formación de un diradical en la primera etapa de la descomposición, independientemente de la naturaleza del solvente utilizado si bien este último tiene una marcada influencia en las velocidades de descomposición. Así, es de esperarse que en un proceso de polimerización donde el monómero cumple la función del disolvente, éste presente un efecto relevante sobre la descomposición del iniciador, el cual está relacionado con el incremento en la interacción y reactividad del solvente, en este caso, el monómero.

En el presente trabajo se reporta la reacción de descomposición térmica del TPDEC en la polimerización en masa del estireno donde se evaluó el efecto de la concentración del iniciador (0.01, 0.2 y 0.2 mol/L) y de la temperatura (110, 120 y 125°C) sobre la velocidad de descomposición del iniciador.

PARTE EXPERIMENTAL

Los estudios de la descomposición del TPDEC se realizaron a microescala preparando soluciones “stock” de estireno con diferentes concentraciones de iniciador (0.01, 0.02 y 0.2 mol/L) a las cuales se les añadió 0.1% de naftaleno como estándar interno. Se colocaron *ca.* 0.4 g de la solución en microtubos y se calentaron a temperatura constante. Luego de los tiempos preestablecidos, el producto obtenido se precipitó en metanol y se filtró el polímero obtenido. El líquido sobrenadante se analizó por GC.

RESULTADOS

En la Figura 1 se presenta el gráfico de Eyring correspondiente a la descomposición del TPDEC para un proceso de polimerización en masa a cada una de la temperaturas evaluadas. Los valores de

las constantes de descomposición del iniciador a temperaturas comprendidas entre 110-125°C, a una concentración 0.01M, presentan un comportamiento lineal, es decir, el proceso de descomposición en este intervalo de temperaturas sigue una cinética de primer orden. Esto es indicativo de que ocurre la ruptura unimolecular sobre uno de los sitios peroxídicos del iniciador a través de un mecanismo de ruptura secuencial, siendo lineal el proceso *ca.* 74% de descomposición del iniciador. De este modo, el efecto de la temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad (k_{exp}) en el intervalo de temperaturas de 110-125°C, pueden ser representados satisfactoriamente por la ecuación de Arrhenius.

$$\ln k_d = 10.64 - (14\,866)/RT$$

En este mismo intervalo de temperaturas, pueden determinarse los correspondientes parámetros de activación, donde los valores de la entalpía de activación $\Delta H^\# = 14,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ y los de la entropía de activación $\Delta S^\# = 0.34 \text{ u.e.}$ indican un aumento en la interacción de las moléculas de iniciador con el disolvente, en este caso el monómero, lo que se traduce por un lado, en su capacidad para iniciar de manera efectiva la polimerización y por otro, en un aumento en la velocidad de polimerización.

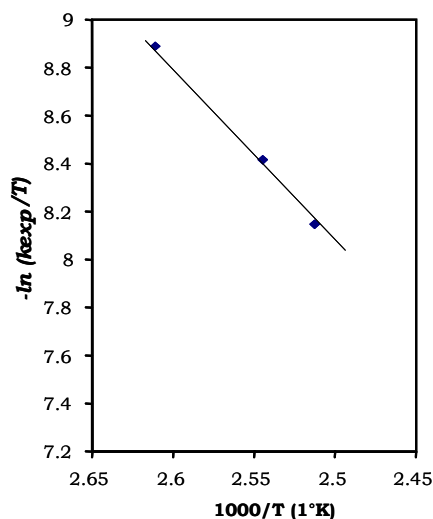


Figura 1. Gráfico de Eyring para la descomposición del TPDEC en masa, a diferentes temperaturas

REFERENCIAS

- 1.- Cerna J.R., Morales G., Eyler G.N., Cañizo A.I. *J. Appl. Polym. Sci.* **83**,1 (2002)
- 2.- Eyler G.N., Cañizo A.I., Alvarez E.E. and Cafferata L.F.R.; *Atualidades*, 312 (1993).
- 3.- Eyler G.N., Cañizo A.I., Alvarez E.E. and Cafferata L.F.R.; *Tetrahedr. Letts.* **34**, 1745-46 (1993).