

POLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS FUNCIONALIZADOS Y SU ESTUDIO CINÉTICO POR DILATOMETRÍA

J. Percino* y V. M. Chapela

*Centro de Química Universidad Autónoma de Puebla, Complejo de Ciencias ICUAP, Edif. 76, 22 Sur y San. Claudio,
C. P. 72570, Puebla, Puebla, México,* e-mail jpercino@siu.buap.mx, vchapela@siu.buap.mx.*

Abstract- La cinética de polimerización vía radicales libres de los isómeros sales de sodio de *o*- y *p*-metacriloilaminofenilarsonato en medio acuoso se estudiaron utilizando el método de dilatometría. Las polimerizaciones iniciadas con persulfato de potasio se llevaron a cabo a una concentración constante de monómero inicial de 0.50 mol/L y la concentración inicial de iniciador fue de 1.00, 2.00, 5.00, 8.00 y 10.00 ($\times 10^{-3}$ mol/L). Otro conjunto de polimerizaciones se llevaron a cabo a una concentración inicial constante de iniciador 2×10^{-3} mol/L y la concentración inicial de monómero fue de 0.20, 0.30, 0.50, 0.70, y 1.00 (mol/L). Todas las reacciones se llevaron a cabo isotérmicamente a 70 °C. El orden con respecto a iniciador fue consistente con la ecuación de velocidad de una cinética clásica mientras que con respecto al monómero fue mayor a la unidad. El efecto de la temperatura sobre la velocidad de polimerización se estudio también, dando valores de energía de activación de 20.66, 22.68, 23.22 kcal mol⁻¹ K⁻¹, en el intervalo de temperatura de 50-70 °C. Para el caso del monómero ácido *o*-metacriloilaminofenilarsonico se estudio también en el disolvente de DMF y AIBN como iniciador. Los polímeros obtenidos se caracterizaron por H¹RMN e IR.

Introducción

Los polímeros solubles en agua (polielectrolitos) son de gran importancia en la naturaleza y desde el punto de vista científico porque son utilizados como floculantes para purificación de aguas residuales, en la concertación y extracción de metales,^{1,2}. Las propiedades interesantes que caracterizan a los polielectrolitos son los grupos cargados unidos a la cadena³. Nuestro interés en el laboratorio de polímeros en obtener polielectrolitos con el grupo funcional -AsO(OH)₂ (ácido arsónico), se debe a que dicho grupo esta presente en compuestos de bajo peso molecular que se usan en diferentes aplicaciones analíticas⁴. Por ejemplo se encuentra en la estructura de compuestos como el Arsenazo I [ácido 2-(4,5-dihidroxi-2,7-disulfo-3-naftilazo)-fenilarsonico], Arsenazo III [ácido 2,7-bis(2-arsonofenilazo)-1,8-dihidroxi-3,6-naftaleno disulfónico], ácido *o*-arsanílico y derivados del ácido fenilarsonico^{5,6}. Los cuales reaccionan con una variedad de iones de metales para formar quelatos con color a diferente pH.

La polimerización vía radicales libres de monómeros con metacriloilo es una forma conveniente de obtener homopolímeros lineales con el ácido arsónico. Nuestro interés en los estudios cinéticos de monómeros ionógenos es importante porque presentan un comportamiento diferente a los sistemas clásicos⁷⁻⁹. En el presente trabajo se reporta el estudio de polimerización de monómeros funcionalizados monitoreado por el método dilatométrico. Los resultados cinéticos permiten comparar el efecto del disolvente en la polimerización, determinar los órdenes de reacción con respecto a monómero como iniciador, así como la energía de activación *E_a*.

Sección Experimental

Materiales

Iniciadores K₂S₂O₈, EM Science y 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), Alfa Aesar.

Monómeros: Los monómeros *o*- y *p*-MAFA y sus sales de sodio *o*- y *p*-MAFA-Na fueron sintetizados y purificados de acuerdo al método descrito en la literatura¹⁰.

Dilatometría

Los estudios de dilatometría se llevaron a cabo en un dilatómetro de vidrio (volumen de 5.00 mL) equipado con capilar de 13 cm de longitud de acuerdo a la literatura¹¹⁻¹². Se prepararon soluciones con monómero en agua o DMF a una concentración desde 0.20-1.00 mol/L. Se adicionó la cantidad de iniciador AIBN o $K_2S_2O_8$ y la mezcla se adicionó al dilatómetro. El oxígeno se removió burbujando la solución con argón de alta pureza y fue sellado perfectamente. El dilatómetro se colocó en un baño a temperatura constante. Las cinéticas de polimerización se llevaron a cabo a las siguientes condiciones:

Concentración inicial de monómero de 0.50 mol/L y la concentración de iniciador fue de 1.00, 2.00, 5.00, 8.00 y 10.00 ($\times 10^{-3}$ mol/L). Cuando la concentración de iniciador fue constante de 2×10^{-3} mol/L, la concentración de monómero fue de 0.20, 0.30, 0.50, 0.70 y 1.00 mol/L. El seguimiento de la conversión de monómero fue hecho por la contracción del volumen durante la polimerización.

Caracterización.

Los productos de las polimerizaciones fue caracterizados por IR y H'RMN los cuales indicaron que la polimerización se había llevado a cabo¹¹.

Resultados y Discusión

Los resultados cinéticos por dilatometría indicaron que la polimerización de los monómeros *o*- y *p*-MAFA y sus sales de sodio (*o*-MAFA-Na, *p*-MAFA-Na) no polimerizan sin iniciador. La polimerización fue estudiada en un intervalo de concentración de 0.20-1.00 mol/L, utilizando una concentración de iniciador constante de 2.00×10^{-3} mol /L a una temperatura de reacción constante de 70 °C. Las figuras 1-3 muestran la conversión versus tiempo de polimerización. Como se puede observar las curvas presentan la misma tendencia, es decir el aumento de la conversión conforme procede la polimerización y la conversión aumenta con el aumento de la concentración de monómero.

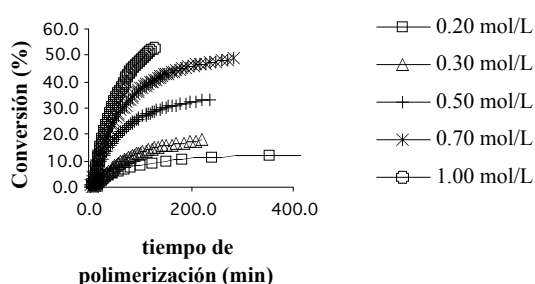


Figura 1. Efecto de la concentración de monómero de *o*-MAFA sobre la velocidad de conversión. $[M]_0 = 0.20-1.00$ mol/L, $[I] = 2 \times 10^{-3}$ mol/L. $T=70$ °C, en DMF

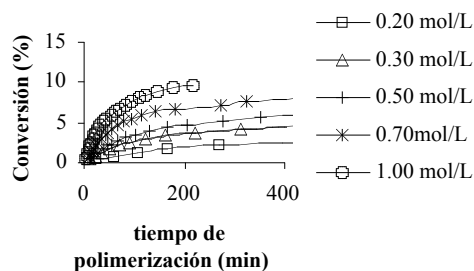


Figura 2. Efecto de la concentración de monómero *o*-MAFA-Na sobre la velocidad de conversión. $[M]_0 = 0.20-1.00$ mol/L, $[I] = 2 \times 10^{-3}$ mol/L, $T=70$ °C, en medio acuoso.

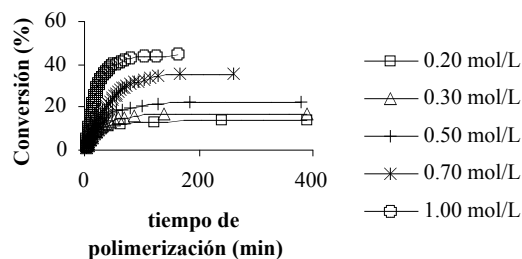


Figura 3. Efecto de la concentración de monómero *p*-MAFA-Na sobre la velocidad de conversión. $[M]_0 = 0.20$ - 1.00 mol/L, $[I] = 2 \times 10^{-3}$ mol/L, $T = 70$ °C, en medio acuoso

Del cálculo de R_p se determinó el orden de reacción con respecto a iniciador; del gráfico del $\ln R_p$ versus $\ln [M]_0$ a una concentración constante de $[I]_0$ y del $\ln R_p$ versus $\ln [I]_0$ a una concentración constante de $[M]_0$ gráficas 4-6

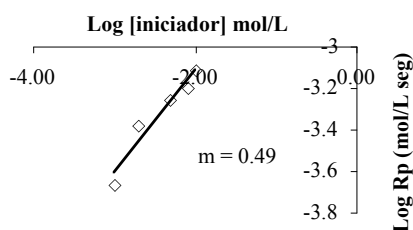


Figura 4. Variación del log R_p versus log $[AIBN]$ a una concentración $[o\text{-MAFA}] = 0.50$ mol/L a 70 °C en DMF

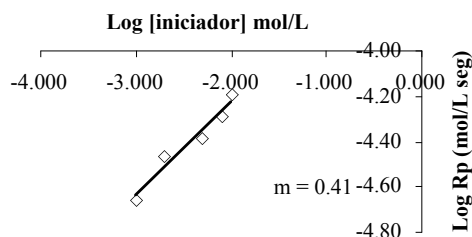


Figura 5. Variación del log R_p versus log $[K_2S_2O_8]$ a una concentración $[o\text{-MAFA-Na}] = 0.50$ mol/L a 70 °C en H_2O .

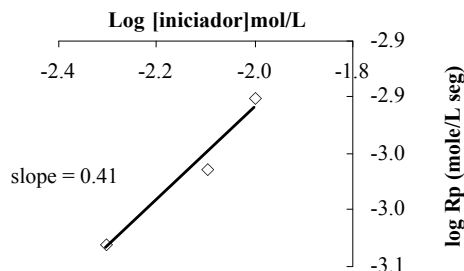


Figura 6. Variación de log R_p versus log $[K_2S_2O_8]$ a una concentración fija de $[p\text{-MAPHA-Na}] = 0.50$ mol/L y 70 °C en H_2O

En la figura 7 se muestra el R_p de velocidad en función de los monómeros

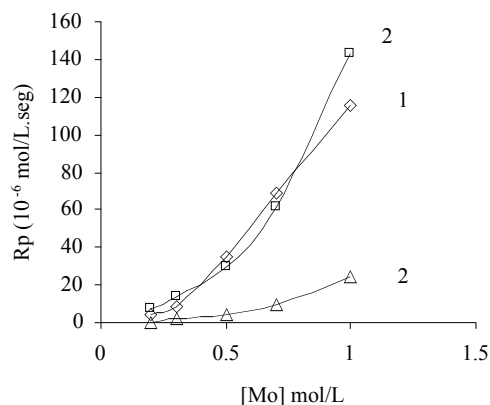


Figura 7. Dependencia de la velocidad de polimerización de *o*-MAFA en función de la concentración de monómero en DMF (1), *p*-MAFA-Na y *o*-MAFA-Na en H_2O (2)

Con el objetivo de determinar la energía de activación, mediciones fueron realizadas a una concentración constante de monómero (0.50 M) e iniciador 2×10^{-3} mol/L, mientras que la temperatura fue en el intervalo de $T = 50-70$ °C. La energía de activación E_a obtenida de la pendiente de las curvas de $\ln k$ versus $1/T$. Los puntos experimentales para o-MAFA y las correspondientes regresiones lineales a la curva se muestra en la figura 8.

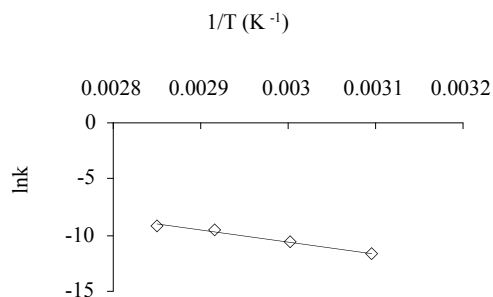


Figura 8 Gráfica del $\ln k$ versus $1/T$ para o-MAFA para obtener los parámetros cinéticos E_a de la reacción.

Los resultados en el presente trabajo muestran claramente la importancia de la dilatometría para seguir las cinéticas de reacción de monómeros aniónicos como el o-MAFA, o-MAFA-Na y p-MAFA-Na en agua como en DMF. Los parámetros cinéticos como velocidad de reacción, ordenes de reacción con respecto a la concentración de monómero y con respecto a la concentración de iniciador puede determinarse fácilmente de las curvas de $\log R_p$ versus $\log [I]$ o $\log [M]$. También los resultados mostraron que R_p en función de la concentración de monómero fue mayor para p-MAFA-Na que para o-MAFA-Na.

Agradecimientos

Agradecemos a CONACYT proyecto número 44237-Y por el apoyo a la investigación.

Referencias

1. E.A. Bekturov, Z.Kh. Bakauova, *Synthetic water-soluble polymer in solution*, Huething & Wepf Verlag, Basel, 1986.
2. Ergozhin, E.E. Tausarova, B.R. *Rastbarimui polielectroliti*, Edited by Akademician of Acad. Sci. Kaz. SSR, Gilim, Alma-Ata, 1991.
3. P. Molyneux "Water-Soluble Synthetic Polymer: Properties and Behavior". Third Printing, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida. 1982; Vol.1 and 2.
4. K.L. Cheng, K. Ueno, T. Imamura, *Handbook of Organic Analytical Reagents*, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1982.
5. V., Petrovsky *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1967, 30, 1727.
6. B. F. Myasoedov, O. P. Elieseve, S. B. Savvin, *Zh. Anal. Khim.* 1971,24, 2172.
7. V.A. Kavanov, V.P. Zubov, U. Semchikov *D. complex-radical polymerization* (in Russian), Moscow. 1987.
8. K. Patel, T Desai, B. Suthar, *Macromol. Chem.* 1985, 186, 1115.
9. E.E. Ergozhin, V.R. Tausarova, R.B. Sarieva, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1987, 8(4) 171.
10. M.J. Percino, V.M. Chapela, R. Gutiérrez-Pérez, A.M. Herrera, *Designed monomers & polymers* 2000, V 3, 2, 123.
11. G. Odian, *Principles of polymerization*, Wiley-Interscience, New-York, 1991.
12. E.V. Kuznetsov, S.M. Dibgin, L.A. Budarina, N.I. Avvakumova, B.F. Kurenkov *Praktikum po khimii yi fiziki polimerov*. Edited by Ximii, Moscow, 1977.