

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE GELES DE POLI(LAURIL METACRILATO)

Julieta Puig, Cristina E. Hoppe, Roberto J. J. Williams

INTEMA (Universidad Nacional de Mar del Plata- Conicet), J. B. Justo 4302,
7600 Mar del Plata, Argentina

E-mail: puigjulieta@gmail.com

Introducción

La polimerización radicalaria de lauril metacrilato (LMA) ha sido objeto de varios estudios, principalmente cinéticos. [1,2] El producto que se obtiene de esta reacción es, generalmente, un polímero lineal que presenta un cierto grado de entrecruzamiento físico por el autoensamblado de sus cadenas alquílicas pendientes. [3]. Por otra parte, bajo ciertas condiciones, las cadenas lineales obtenidas por polimerización de LMA pueden sufrir un proceso de entrecruzamiento y generar redes. [4,5] La larga cadena alquílica es un sitio susceptible al ataque radicalario (abstracción de radicales H), por lo que durante la reacción puede producirse un aumento de funcionalidad del monómero y la consecuente generación de sistemas entrecruzados. Esto se ha observado usando tanto peróxido de benzoílo (BPO) como azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciadores, aunque en mayor grado para el BPO. Sin embargo, la posibilidad de generar tanto polímeros lineales como redes entrecruzadas controlando las condiciones de polimerización, no ha sido aún explorada y es el objeto del presente trabajo. La posibilidad de obtener polímeros lineales que puedan ser entrecruzados por ciclos térmicos posteriores abre nuevas posibilidades en el diseño de materiales compuestos basados en geles poliméricos.

Experimental

El poli(lauril metacrilato) (PLMA) se obtuvo por polimerización radicalaria en masa, utilizando 2 % en peso de peróxido de benzoílo como iniciador. Se utiliza reología (Anton Paar rheometer, Physica MCR-301), espectroscopía infrarroja (FTIR, Nicolet 6700) y calorimetría diferencial de barrido (DSC, Perkin-Elmer Pyris 1) para analizar la evolución del sistema reactivo y el comportamiento viscoelástico de los materiales obtenidos.

Resultados y Discusión

La Figura 1a muestra un termograma DSC de la polimerización a 80°C. Luego de un tiempo de inducción la velocidad pasa por un máximo, disminuye hasta un plateau y luego sufre una caída hasta un valor casi nulo al cabo de aproximadamente 70 minutos. Una rampa posterior de calentamiento muestra un pico residual de reacción (Figura 1b). De ambos calores se estima que la conversión luego de 70 min a 80 °C fue de 94 %. El calor de reacción, calculado como la suma de los calores isotérmico y dinámico, fue de 53,5 KJ/mol, en concordancia con valores de la bibliografía [1]. Espectros FTIR mostraron conversión completa del monómero luego de este ciclo térmico.

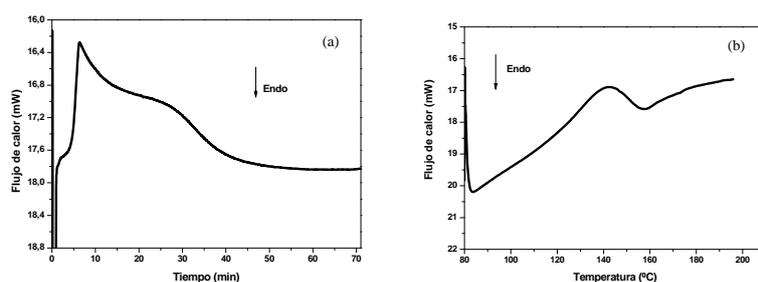


Figura 1. Termogramas obtenidos por DSC para la polimerización de LMA a) barrido isotérmico a 80 °C y b) barrido dinámico posterior a 10 °C/min

Sobre materiales sometidos a diferentes ciclos térmicos se llevaron a cabo ensayos de solubilidad en tetrahidrofurano (THF). Los mismos mostraron que el polímero obtenido por calentamiento a 80 °C durante menos de 2hs es lineal y se disuelve en THF. Por el contrario, el polímero obtenido por calentamiento durante más de 4hs a 80 °C es entrecruzado y se hincha en THF. Por otro lado, las muestras polimerizadas durante menos tiempo a 80 °C (70 minutos y 100 minutos) pero sometidas a un calentamiento posterior a 100° C durante al menos 1 h también generaron sistemas entrecruzados.

En la Figura 2a se muestra la evolución de los módulos de almacenamiento y pérdida para el sistema reactivo inicial durante un calentamiento prolongado a 80 °C. Se observa un cruce de ambos módulos a las 2,5 hs, lo que indica la formación de un gel, posiblemente producido por reacciones de transferencia de cadena a los grupos laurilo con abstracción de un radical H. La participación de estos radicales en reacciones de iniciación de cadenas activas o terminación por recombinación da lugar al entrecruzamiento de la red. [4,5]

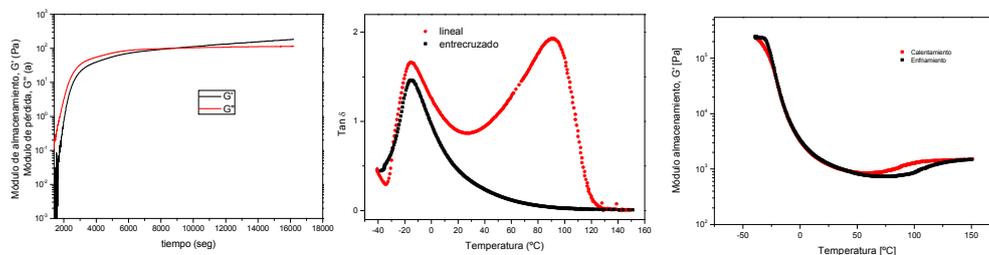


Figura 2. (a) Evolución del módulo de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') del sistema reactivo durante la polimerización a 80 °C (b) Curva de $\tan \delta$ vs Temperatura para el polímero lineal (curva roja) y el polímero entrecruzado (curva negra) (c) Módulo de almacenamiento del polímero entrecruzado en función de la temperatura.

La observación experimental de que el entrecruzamiento se produce a altas conversiones de monómero podría explicarse por una competencia entre reacciones de transferencia al monómero y reacciones de transferencia a los grupos laurilo, siendo las primeras mucho más rápidas que las segundas. Por otra parte, la alta concentración de PLMA favorece la formación de un polímero entrecruzado respecto a una polimerización convencional en solución.

La tangente de pérdidas, $\tan \delta = G''/G'$, indica procesos de relajación que ocurren en el material. La Figura 2b compara los procesos de relajación que ocurren en el PLMA lineal (curva roja) y el PLMA entrecruzado (curva negra). El pico de bajas temperaturas corresponde a la desestructuración de regiones de autoensamblado de

cadena alquílicas [6], y se observa en ambos materiales. El pico de altas temperaturas corresponde al flujo del polímero y se observa, naturalmente, sólo en el polímero lineal. Este pico se observa sólo en el primer barrido ya que el calentamiento produce el simultáneo entrecruzamiento irreversible del material. Calentamientos y enfriamientos sucesivos no cambian el comportamiento reológico del polímero entrecruzado (Figura 2c). Se observa que el módulo elástico del polímero entrecruzado aumenta al disminuir la temperatura debido al entrecruzamiento físico adicional producido por el autoensamblado de cadenas alquílicas.

Conclusiones

Controlando el tiempo y la temperatura de la polimerización de LMA en masa, se obtuvieron tanto polímeros lineales como redes entrecruzadas. Esto permite obtener geles de PLMA de naturaleza anfifílica, por la presencia simultánea de grupos polares hidrofílicos y cadenas alquílicas hidrofóbicas. Se está analizando la posibilidad de usar estos geles para incluir parafinas y generar materiales para almacenamiento de energía por cambio de fase.

Referencias

- [1] Soulé E. R., Borrajo J, Williams R. J. J., *Macromolecules*, **2004**, 37, 1551-1557.
- [2] Radičević R. Ž. , Stojiljković D. M., Budinski-Simendić J. K., *J. Therm. Anal. Calorim*, **2000**, 90, 243–247
- [3] Hempel E., Huth H. , Beiner M., *Thermochim. Acta*, 2003, 403, 105-114.
- [4]Lazár M., Hrčková L., Fiedlerová A., Borsig E., *Macromol. Mater. Eng.*, **2000**, 283, 88–92.
- [5] Lazár M, Hrčková L., Borsig E., *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*,**2002**, 39:5, 365-377.
- [6] Beiner M., Schröter K., Hempel E., Reissig S., Donth E., *Macromolecules*, **1999** , 32, 6278-6282.