

## **Reviewing an old process I: Kinetic study for process improvement of diethylene glycol bis (allyl carbonate) (DADC) polymerization with dicyclohexyl per carbonate CHPC to obtain optics ophthalmic lenses.**

**Harold Rivas León<sup>1</sup>, Tsai Garcia<sup>2</sup>, Zaida Aguila<sup>3</sup>, Edison Bittencourt<sup>4</sup> Jose Trochmann<sup>5</sup>**

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, harold@feq.unicamp.br

<sup>2</sup> Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, tsaigarcia@feq.unicamp.br

<sup>3</sup> Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, zaguila@feq.unicamp.br

<sup>4</sup> Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, e\_bittencourt@uol.com.br

<sup>5</sup> Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, jl.trochmann@gmail.com

### RESUMEN

Uno de los polímeros más usados en la fabricación de lentes oftálmicas es obtenido del dietilenoglicol bis carbonato de alila (CR39). Los principales procesos de cura que envuelven este monómero son bastante elaborados y demorados, esto eleva significativamente los costos de producción, estos procesos permiten poco control del mismo y la producción presenta, consecuentemente, alto índice de rechazo. Estos procesos son generalmente basados en la iniciación térmica y necesitan de 60-72 horas para que ocurra la cura isotérmica y de 18-22 horas cuando se usa una tasa gradual de aumento de temperatura. En este trabajo fue desarrollado una metodología matemática de optimización de la cura térmica del CR39 utilizando el peroxicarbonato de dicitclohexila (CHPC), con auxilio del método de Borchart-Daniels para calcular las principales constantes que caracterizan la cinética en el proceso de polimerización estudiado. Se determinaron las principales propiedades ópticas, mecánicas y térmicas de las lentes obtenidas, como son el índice de refracción, número de Abbe, transmitancia, resistencia al impacto, dureza superficial y resistencia al calor. A partir de los resultados de este estudio se redujo el tiempo de cura del CR39 para 7 horas cuando se utiliza 4% de CHPC como termo-iniciador y para 3,5 horas en el caso de utilizar una concentración mayor del iniciador térmico manteniendo buenas propiedades los materiales obtenidos.

Palabras Llaves: Termo-polimerización, Cinética de polimerización, CR39, DADC, CHPC

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha aumentado considerablemente la utilización de materiales poliméricos en la fabricación de dispositivos ópticos. En 2000 según reporta la MacPrado<sup>1</sup> aproximadamente 50% de las lentes fabricadas eran de materiales poliméricos y en el año 2006 esta cifra llegó al 90% . Uno de los polímeros mas usados en la fabricación de lentes oftálmicas es obtenido a través de la polimerización del dietilenoglicol bis-carbonato de alila (DADC) (CR39® da PPG o Nouryset® da Akzo Nobel). Esta masiva aceptación entre los fabricantes se justifica por las excelentes propiedades ópticas, mecánicas y térmicas obtenidas con la polimerización térmica de este monómero.<sup>(2)</sup>

La industria de lentes oftálmicas usa generalmente procesos de producción basados en la cura térmica, los cuales son demorados, elaborados lo que contribuye a elevar significativamente los costos de producción y dificultan el control del proceso. Esto conlleva a la obtención de altos índices de lentes defectuosas.<sup>1</sup>

Cuando la polimerización ocurre a temperatura constante el tiempo de procesamiento es de 60-72 horas<sup>3</sup>, en el caso de utilización de tasas crecientes de calentamiento, en proceso no isotérmico, los tiempos de polimerización son considerablemente menores que en el caso isotérmico, aún así relativamente demorado en este caso está entre 14-22 horas.<sup>2, 4, 5, 6</sup> Fue realizado un estudio de la cinética de reacción para acompañar el desempeño de la utilización del DADC como termo-iniciador y el peroxi dicarbonato de dicitclohexila (CHPC). Las principales constantes cinéticas que caracterizan la polimerización fueron determinadas por medio del método de Borchart - Daniels<sup>7</sup> y de técnicas de Calorimetría Exploratoria de Barrido(DSC)

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Preparación de las Lentes

Las formulaciones del monómero DADC y 4% del iniciador CHPC fueron homogenizadas con a través de agitación mecánica por espacio de 30 minutos y filtradas al vacío por 30 minutos para eliminar la presencia de aire en la resina reactiva. Los moldes de las lentes oftálmicas son formados por dos piezas de vidrio de superficie endurecida, unidas por una junta flexible generando una cavidad interior con la forma geométrica de la lente.

### Cura térmica

La termo polimerización fue realizada calentando los moldes en baño de agua de 5L con agitación y control de temperatura, iniciando a temperatura de 40 °C con niveles de temperatura y tiempos constantes intercalados por rampas de calentamiento de 5 °C/minuto en procesos con duración entre 20 - 75 horas.

#### Índice de refracción y Número de Abbe

El índice de refracción fue medido utilizando un refractómetro de Abbe y se empleó la norma ASTM D542-95 y el Número de Abbe calculado.

#### Transmitancia

Fue determinada la transmitancia de las lentes para longitudes de onda entre 400 y 700nm en un Espectrofotómetro Lambda serie 1645 según la metodología de la norma ASTM D1003-92.

#### Dureza Shore D

Las medidas de dureza shore D fueron realizadas en un durómetro modelo Microtest 720-SB siguiendo la norma ASTM D2240-95.

#### Resistencia al Impacto

La resistencia al impacto fue medida en un equipamiento modelo AIC-1 de la EMIC por el método IZOD sin rasgo utilizando un péndulo de 0,5J como describe la norma ASTM D256-93a.

#### Resistencia al Calor

Como medida de resistencia al calor fue calculada la Temperatura de Ablandamiento de Vicat (TAV) conforme está descrito en la norma ASTM D1525-95 aplicando el ensayo 1 (fuerza de 10N) y velocidad B (tasa de aumento de temperatura de 120°C/hora).

#### Determinaciones Cinéticas

Las determinaciones cinéticas fueron realizadas utilizando un Sistema de Análisis Térmica modelo DSC 2920 de la TA Instrument, provocando la cura de las muestras entre 10 y 20 mg de la mezcla reactiva por calentamiento iniciado a temperatura ambiente hasta alcanzar los 200°C, con tasa de 20°C/minuto. Con la utilización método de Borchart – Daniela fueron determinadas la energía de activación ( $E_a$ ), el orden de la reacción ( $m$ ) y el factor pre-exponencial ( $Z$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinaciones cinéticas: Método de Borchart y Daniels.

La velocidad de polimerización de una reacción promovida por el calor puede ser determinada a partir del inverso de la velocidad de consumo del monómero y puede ser expresada en función de la fracción de conversión ( $\alpha$ ) como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(t)[1 - \alpha]^m \quad (1)$$

donde  $d\alpha/dt$  - velocidad de la reacción (1/s);

$k(t)$  - constante de velocidad que depende de la temperatura (1/s); e

$m$  – orden de la reacción.

La constante de velocidad acompaña el comportamiento de Arrhenius según la Ecuación 2.

$$k(t) = Z e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

donde Z - factor pre-exponencial de Arrhenius (1/s);

$E_a$ - energía de activación (mol/JK);

R - constante de los gases (8,314 J/mol); e

T - temperatura (K).

Sustituyendo la Ecuación 2 en 1 y aplicando el logaritmo natural queda:

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln Z - \frac{E_a}{RT} + m \ln k[1 - \alpha] \quad (3)$$

La ecuación 3 es resuelta por regresión lineal múltiple donde los parámetros básicos  $da/dt$  y  $\alpha$  son obtenidos por medio de experimentos simples de DSC donde una muestra del monómero con una concentración conocida de el termo iniciador es calentada en tasas entre 1 y 20°C/minuto, la entalpía de reacción de polimerización es monitoreada para tiempo y temperatura pre-determinada. Aplicando el método de Borchard - Daniels y utilizando los resultados obtenidos en estos experimentos se calcularon los valores de  $m$ ,  $E_a$  y Z que caracterizan la reacción de polimerización. La Tabla I muestra los valores obtenidos para estos parámetros con iniciador térmico CHPC en las concentraciones de 4 y 6% de DADC como monómero.

Tabla I: Resultados de los valores de la energía de activación, factor pre-exponencial de Arrhenius y orden de reacción de la polimerización del DADC con 4 y 6% de CHPC.

Parámetros	4% de CHPC		6% de CHPC	
	Valor	Error	Valor	Error
$E_a$ (mol/J °K)	126365	903	136562	637
Z(1/s)	$3,441 \times 10^{15}$	$0,007 \times 10^{15}$	$1.172 \times 10^{17}$	$0,006 \times 10^{17}$
$m$	1,94	0,08	0.877	0,017
$r^2$	0,999837		0,999968	

Integrando la expresión de la velocidad de la Ecuación 1 se obtuvieron las expresiones para calcular la fracción de conversión en función del tiempo, Ecuación 4 y el tiempo necesario para alcanzar una fracción de conversión determinada por la Ecuación 5.

$$\alpha(t) = 1 - \left[ \frac{1}{k(m-1)t + 1} \right]^{\frac{1}{m-1}} \quad (4)$$

$$t(\alpha) = \frac{1}{k(m-1)[1-\alpha]^{m-1}} - \frac{1}{k(m-1)} \quad (5)$$

La Figura 1 muestra que la polimerización isotérmica del DADC a temperaturas entre 40 y 80 °C obtenidas a partir de la Ecuación 4, donde el valor de  $k$  es calculado de la Ecuación 2 utilizando los valores de  $E_a$  y  $Z$  de la Tabla I.

Las polimerizaciones isotérmicas que transcurren en temperaturas inferiores a 50 °C son lentas, en los dos casos, alcanzan menos de 50% después de 20 horas de calentamiento. Como es esperado, las polimerizaciones con mayor cantidad de iniciador son las más rápidas.

Con ayuda de las Ecuaciones 4 y 5 fue calculada la fracción de conversión para procesos de polimerización pre-definidos, donde fijando la temperatura inicial, el tiempo de calentamiento en cada nivel de temperatura, la rampa de calentamiento entre los niveles y la temperatura final. La Tabla II muestra los valores de la fracción de conversión calculadas para las curas iniciadas a 40 y 50 °C, con intervalos de 5 y/o 10 °C y calentamiento por intervalos de tiempo que varían entre 20 y 75 minutos para una temperatura final de 80 °C con 4 y 6 % en peso del termo iniciador respectivamente. Estas mismas condiciones fueron empleadas para la obtención de mas lentes oftálmicas destinadas a la realización de otros ensayos.

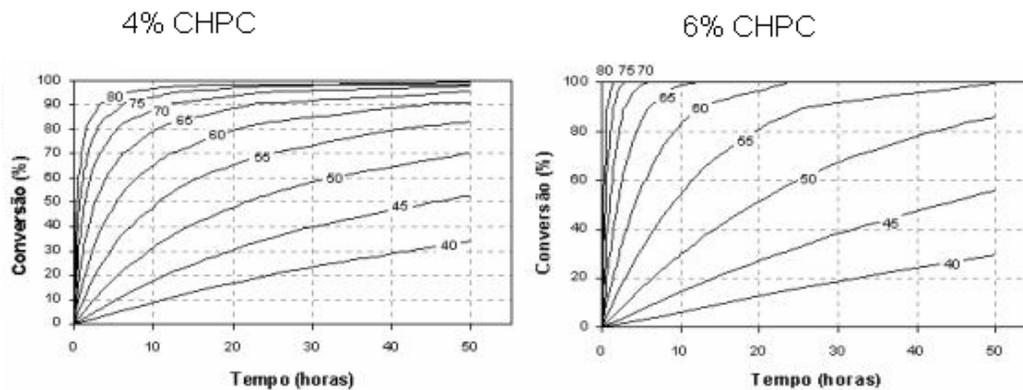


Figura 1

Figura 1; Polimerización isotérmica del DADC con 4 y 6% de CHPC para temperaturas de 40 hasta 80 °C

Tabla II: Valores calculados para la fracción de conversión  $\alpha$  y la dureza Shore D

Diferencia entre	Tiempo en	Temperatura inicial (°C)	
		40	50

niveles(°C)	cada nivel (minutos)	Tiempo de cura (minutos)	Fracción de conversión calculada (%)	Dureza Shore D	Tiempo de cura (minutos)	Fracción de conversión calculada (%)	Dureza Shore D
5	20	180	64	70	140	63	69
	30	270	73	72	210	73	73
	45	405	80	74	320	80	75
	60	540	84	80	420	84	80
	75	675	87	80	525	87	79
10	20	100	53	62	75	53	61
	30	150	63	68	120	63	67
	45	225	72	70	180	72	70
	60	300	78	73	240	78	73
	75	375	81	74	300	81	73
Error Experimental			1	1,3		1	1,3

En este trabajo fueron consideradas durezas adecuadas aquellas superiores a 75 unidades para el uso en lentes oftálmicas. En este caso los resultados especialmente deseados están entre 75 y 85 unidades.

Analizando la Tabla II es posible verificar que para un mismo tiempo de calentamiento en los niveles y rampas de calentamiento las fracciones de conversión calculados teóricamente son coincidentes con los resultados de dureza de los materiales polimerizados en las mismas condiciones a las descritas para los cálculos teóricos. La única diferencia en estos casos, es la temperatura inicial y por tanto el tiempo total de polimerización. Esta pequeña diferencia es esperada por los resultados de la Figura 1, en las temperaturas de 40 y 45°C la reacción es lenta en comparación con la muestra polimerizadas a temperaturas mayores, lo que permitirá el uso de una temperatura inicial de 50°C sin afectar la dureza, con la reducción de dos niveles de temperatura en relación al proceso iniciado a 40°C, resultando una disminución del tiempo de procesamiento.

Sin considerar las otras propiedades que caracterizan estos materiales, podemos concluir que el proceso de polimerización del DADC con 4% de CHPC puede ser iniciado a 50°C, con niveles de temperaturas separados 5°C y calentamiento de 60 minutos para cada uno, con un tiempo total 540 minutos (6 horas).

La tabla III muestra los valores de la fracción de conversión calculados y la dureza Shore D para muestras utilizando 6% del iniciador. Todos los materiales fueron sometidos a un pos tratamiento antes de realizar las medidas de dureza Shore D.

Tabla III: Valores calculados de la fracción de conversión y de la dureza Shore D para polimerización del DADC con 6% de CHPC.

Diferencia entre niveles (°C)	Tiempo en cada nivel (minutos)	Temperatura inicial (°C)					
		40			50		
		Tiempo de cura (minutos)	Fracción de conversión calculada (%)	Dureza Shore D	Tiempo de cura (minutos)	Fracción de conversión calculada (%)	Dureza Shore D
5	20	180	85	-	140	85	77

	30	270	95	-	<b>210</b>	<b>95</b>	<b>79</b>
	45	<b>405</b>	<b>99</b>	<b>79</b>	<b>320</b>	<b>99</b>	<b>82</b>
	60	540	99	-	<b>420</b>	<b>99</b>	<b>82</b>
10	20	100	70	-	75	70	75
	30	150	95	-	120	85	76
	45	225	98	-	<b>180</b>	<b>95</b>	<b>79</b>
	60	300	99		240	98	80
Error			1	1,3		1	1,3

Como no existe diferencias entre los valores de la fracción de conversión calculados para las curas iniciadas a 40 y 50 °C

A partir de los resultados obtenidos de la dureza referenciados en la Tabla III, la polimerización puede ser realizada, con 6% de iniciador, partiendo de 50 °C, con niveles separados de 10 °C y tiempos de calentamiento de 45 minutos para cada uno, el tiempo total es de 180 minutos (3 horas).

La determinación de las principales propiedades mecánicas (resistencia a la penetración, dureza y resistencia al impacto), ópticas (transmitancia, índice de refracción y número de Abbe) y las térmicas (resistencia al calor) son necesarias para realizar una caracterización completa de las muestras y evaluar su uso adecuado para ser usados como lentes oftálmicas.

La Tabla IV muestra las principales propiedades de los materiales obtenidos con DADC para 4 y 6% de CHPC las condiciones descritas en la Tablas II y III, para las muestras con durezas superior a 75 unidades.

Tabla IV: Propiedades de los materiales obtenidos en la cura del CR39 con 4 e 6% de CHPC.

Temperatura Inicial (°C)	Diferencia entre niveles (°C)	Tiempo en cada nivel (minutos)	Dureza Shore D	Resistencia al calor TAV (°C)	Resistencia al Impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	Transmitancia (%)	Índice refracción	Número de Abbe
<b>4% de CHPC</b>								
40	5	60	80	328	20,7	92,9	1,4983	54,9
50	5	45	76	323	21,6	93,6	1,5010	52,1
		60	80	328	18,8	93,3	1,4928	52,7
		75	79	319	19,8	93,1	1,500	52,2
<b>6% de CHPC</b>								
40	5	45	79	325	20,7	92,9	1,4980	54,9
50	5	20	77	328	23,5	92,5	1,4970	55,5
		30	79	326	21,6	93,1	1,4949	52,3

		45	82	323	20.7	93.6	1.5010	52.1
		60	82	328	21.6	93.3	1.4928	52.7
	10	20	75	302	25.4	92.4	1.4905	56.2
		30	76	300	24.4	93.6	1.4920	55.7
		45	79	315	20.7	92.8	1.4900	55.7
		60	80	303	18.8	92.7	1.4925	53.6
Valor de la literatura <sup>2</sup>		79-82	-	18-22	92-93	1,49-1.50	50-60	

En los laboratorios ópticos las lentes son sometidas a operaciones de corte y acabamiento de las superficies, "surfacing" que provoca aumento de su temperatura, por lo que las lentes deben resistir a temperaturas entre 100 y 150 °C. Las lentes obtenidas con dureza superior a 75 unidades presentaran resultados de TAV superior a los 300 °C., que es la temperatura máxima que el cuerpo se comporta como un sólido rígido.

Una de las principales ventajas del uso de estos materiales poliméricos sobre el vidrio en la fabricación de las lentes oftálmicas es la resistencia al impacto, la fragmentación ocurre en fragmentos mayores proporcionando mayor seguridad. Los valores de TA obtenidos se encuentran entre 18 y 24 kJ/m<sup>2</sup>, que está dentro del rango de valores reportados por la literatura <sup>2</sup>, y mayor que la del vidrio, entre 13 y 15 kJ/m<sup>2</sup>.

Las principales propiedades ópticas (transmitancia, índice de refracción y número de Abbe) presentaran valores dentro de los intervalos reportados por la literatura. <sup>2</sup>

## CONCLUSIONES

Fueron determinadas las principales constantes cinéticas correspondientes a la polimerización termo iniciada del DADC con 4 y 6 % de CHPC, la energía de activación, el factor pre-exponencial de Arrhenius y el orden de la reacción. Con estos variables fue posible calcular las constantes del proceso a diferentes temperaturas.

Con los parámetros obtenidos en el estudio cinético desarrollado, fue factible verificar la posibilidad de optimización del proceso de polimerización térmica del DADC con 4 y 6 % de CHPC disminuyendo el tiempo total del proceso de 14 a 22 horas, reportado en literatura, para 6 horas.

Los materiales aquí obtenido presentan excelentes propiedades mecánicas (dureza superficial, resistencia al impacto), ópticas (transmitancia, índice de refracción y número de Abbe) y térmicas (resistencia al calor) lo que permite su utilización en la fabricación de lentes oftálmicas, con cualidad igual o superior a las obtenidas en los procesos industriales.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la FAPESP por el apoyo financiero dado en forma de beca de estudios de maestría.

Al Prof. Dr. Carlos Costa del Laboratorio de Óptica del Instituto de Física Gleb Wataghin de la UNICAMP.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MacPrado, disponible en [www.macprado.com.br](http://www.macprado.com.br), Acceso el 21 de janeiro de 2000.
2. Akzo Nobel, Technical Bulletin RCD 97.175.01 (1997) 1-15.
3. W.R. Dial, W.E. Bissinger, B.J. DeWitt and F. Strain, *Ind.Eng. Chem.* V47, No 12 (1955) 2447-2451.
4. A.O. Hungerford and P.J. Mullane, *USPatent* 3.038.210 (1962).
5. R. Grandperret, *USPatent* 3.222.432, *Appl.No.* 764067 (1965).
6. P. Baiocchi and G.G. Giani, *USPatent* 4.260.564, *Appl.No.* 67.060 (1981).
7. H.J. Bochard and F.J. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 41-46.
8. Trochmann, J. L. *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2000.
9. León, H. R. *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2002.
10. H. R. León J. L. Trochmann\* e E. Bittencourt, Reviewing an old process II: Kinetic study for process improvement of diethylene glycol bis (allyl carbonate) (DADC) polymerization with dicyclohexyl per carbonate CHPC to obtain optics ophthalmic lenses, submetido a publicação 2006.