

38
201



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

REACCIONES DE RAMIFICACION ENTRE TMA Y
GLICERINA/PENTAERITRITOL

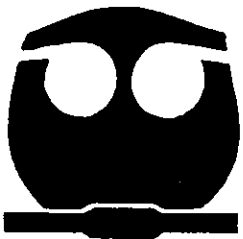
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

ADRIANA GUTIERREZ TINTOR



MEXICO, D. F.

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

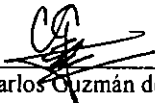
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

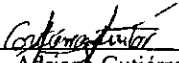
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente Prof. Helio Flores Ramírez
Vocal Prof. Carlos Guzmán de las Casas
Secretario Prof. Octavio Manero Brito
1er. Suplente Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado
2o. Suplente Prof. José Alejandro R. Vega Sánchez

El trabajo se desarrolló en el laboratorio de Polímeros, Facultad de Química,
UNAM.


M.en C. Carlos Guzmán de las Casas
Asesor del tema


Adriana Gutiérrez Tintor.
Sustentante

A quienes son lo más valioso en mi vida...
Mi familia

Doy gracias por tener la oportunidad de cumplir una de mis metas...

* A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química.

* A mis profesores, en especial a mi asesor M. en C. Carlos Guzmán de las Casas.

Nomenclatura

A:	constante de Arrhenius
Ar:	grupo arilo
b:	ordenada al origen
C:	concentración
Ea:	energía de activación
fi:	funcionalidad del componente i
Glic.	glicerina
K y α :	constantes de la ecuación de Mark-Houwink
k:	constante de rapidez
M:	relación $[\text{OH}]/[\text{COOH}]$
m:	pendiente de la ecuación
mi:	masa del componente i
Ni:	moles del componente i
p:	conversión según ecuación Carothers
Pe.	pentaeritritol
R:	grupo alquilo
r:	rapidez de reacción
r^2 :	coeficiente de correlación
T:	temperatura
t:	tiempo de flujo
TMA:	anhídrido trimelítico
V:	volumen
x:	conversión
#A:	numero ácido
ϕ :	benceno
f:	funcionalidad promedio
M:	peso molecular promedio
η :	viscosidad de la disolución
η_o :	viscosidad del disolvente
η_r :	viscosidad relativa
η_{red} :	viscosidad reducida
η_{sp} :	viscosidad específica
$[\eta]$:	viscosidad intrínseca

Índice

Nomenclatura	
Resumen	
I.	Objetivos 1
II.	Antecedentes 2
	A. Resinas alquidálicas 2
	A.1.Principales componentes 3
	A.2.Naturaleza química 4
	A.3.Síntesis 7
	A.4.Sistemas para reducir la emisión de disolventes 10
	B. Número ácido y número de hidroxilo 11
	C. Funcionalidad 12
	D. Viscosimetría 15
III.	Metodología 18
	A. Técnica general 18
	B. Técnica de determinación del número ácido de materiales orgánicos para recubrimientos 22
	C. Técnica para determinación del número de hidroxilo para polioles 24
	D. Técnica experimental de viscosimetría 25
IV.	Resultados experimentales 28
V.	Análisis de resultados 48
VI.	Conclusiones 71
VII.	Bibliografía 74
	Apéndice A i

RESUMEN.

Reacciones de ramificación entre Anhídrido trimelítico y Glicerina/Pentaeritritol.

La preparación de resinas alquidálicas es un proceso de esterificación que es llevado a cabo en reactores donde los ácidos policarboxílicos y polioles reaccionan con aceites o ácidos grasos, además de posibles modificadores. Actualmente, la mayoría de las resinas alquidálicas requieren de disolventes orgánicos para su utilización en la industria y, debido a que estos disolventes son agentes contaminantes de la atmósfera, se ha desarrollado la elaboración de resinas que no requieran disolventes orgánicos, es decir, resinas alquidálicas base agua.

Dentro de este trabajo de tesis, se estudió el comportamiento (cinética) de la reacción de ramificación en el polímero a base de anhídrido trimelítico-glicerina-pentaeritritol, de igual forma se buscó como correlacionar sus características, funcionalidad y desempeño potencial. Para realizar dicho estudio se consideró conveniente controlar alguna de las variables que tuviera un efecto considerable sobre el producto de la reacción.

Por tal motivo se realizaron una serie de experimentos, para determinar cuáles eran las condiciones óptimas de la reacción, antes de introducir la variable de dosificación.

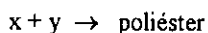
P/A	T
0.5	120
2.5	180

Donde: P/A relación de reactivos, en este caso glicerina/anhídrido trimelítico, se trabajó en un intervalo entre 0.5 y 2.5.

T temperatura, se trabajó en un intervalo entre 120°C y 180°C.

Una vez seleccionadas las variables P/A, T, (en este caso no se utilizó un catalizador externo debido a que este tipo de reacciones pueden catalizarse a sí mismas); en la segunda parte del proyecto, considerando éstas como constantes, se introdujo la variable de la dosificación de alguno de los reactivos con respecto al tiempo.

Considerando al anhídrido trimelítico (grupos carboxilos) como el reactivo "x", a la concentración de grupos hidroxilos del pentaeritritol/glicerina como el reactivo "y" y a su producto un poliéster, tendremos, por ejemplo:



Cantidad "x"	Cantidad "y"
x	0.2 y
x	0.4y
x	0.6y

La adición del reactivo "y" se hizo con respecto al tiempo, ya que no se obtiene el mismo grado de ramificación si agregamos por ejemplo, la mitad de "y" al inicio o si se va agregando en cantidades iguales durante media hora hasta llegar a la mitad de "y".

En este caso, se trabajó con cantidades estequiométricas, así como en exceso a los grupos hidroxilos, debido a que se buscaba obtener un polímero rico en hidroxilos y, las adiciones de los reactivos se hicieron a los 25 minutos (aproximadamente) para los grupos COOH , mientras que para los grupos OH fue a los 45 minutos.

Posteriormente se realizaron pruebas de viscosimetría a los productos obtenidos, para poder compararlos entre sí.

I. OBJETIVOS

- Conocer la cinética de la reacción de ramificación del polímero a base de anhídrido trimelítico y pentaeritritol-glicerina.
- Determinar puntos de adición idóneos tanto del anhídrido trimelítico como del pentaeritritol.
- Caracterizar los productos de la reacción de ramificación del polímero a base de anhídrido trimelítico y pentaeritritol-glicerina.
- Plantear características, funcionalidad y desempeño.
- Plantear posible reacción del producto con un ácido graso.

II. ANTECEDENTES.

A. RESINAS ALQUIDÁLICAS.

Las resinas alquidáticas son definidas como el producto de reacción entre un poliol y un ácido policarboxílico y son, obviamente, poliésteres pero por razones históricas no son llamadas por el nombre genérico. Actualmente la definición que ha tenido mayor aceptación es la de que las resinas alquidáticas son poliésteres modificados con ácidos grasos (monobásicos). (3)

El término alquidal proviene de la palabra en inglés "alkyd" que a su vez se creó considerando la sílaba "al" de alcohol y "kid" de la última sílaba de acid (ácido), introduciendo la letra k por cuestión de fonética. Sin embargo, en México, a este tipo de resinas se les conoce como resinas alquidáticas o alcídicas. (13).

Desde que las resinas alquidáticas fueron introducidas al ámbito industrial como tales, han demostrado un consistente crecimiento anual. Actualmente, las resinas alquidáticas exceden en importancia a todas las demás resinas sintéticas para recubrimientos ya que abarcan, aproximadamente, la mitad de todas las resinas utilizadas en la industria de pinturas.

La reacción de las resinas alquidáticas es reconocida por ser la más versátil de todas, las hasta ahora conocidas, en el campo de las resinas; ninguna otra resina proporciona por sí misma mayor variación interna o mayor modificación (útil) al combinarse física o químicamente con otros polímeros.

Sustancias comúnmente utilizadas para modificar resinas alquidálicas.
(Referencia 1)

Modificación física Mezclado con:	Modificación química Reacciones químicas con:
Nitrocelulosa	Estireno
Urea-formaldehído	Resinas fenólicas
Melamina-formaldehído	Silicones
Hule clorado	Formaldehído
Parafina clorada	Isocianatos

Las resinas alquidálicas son, a menudo, además modificadas con otros materiales tales como la brea, resinas epóxicas para obtener ciertas características deseadas.

A.1. Principales componentes.

Ácido graso y aceite. Usualmente se considera como aceites a las grasas líquidas. Las grasas constituyen una de las reservas alimenticias importantes del organismo; se pueden extraer, tanto del tipo animal como vegetal, para obtener sustancias como aceite de maíz, de coco, de semilla de algodón, de palma; grasa de tocino, mantequilla, etc. Desde el punto de vista químico, las grasas son ésteres carboxílicos que derivan de un solo alcohol, el glicerol, y se conocen como glicéridos, así cada grasa se compone de glicéridos que derivan de muchos ácidos carboxílicos diferentes.

Los ácidos grasos son ácidos orgánicos de cadena larga que poseen desde 4 a 24 átomos de carbono, (siendo los más comunes los de 12 hasta 18 átomos de carbono) tienen un solo grupo carboxilo y una "cola" prolongada no polar hidrocarbonada, que confiere a la mayor parte de los lípidos su naturaleza de insolubles en el agua y su aspecto y consistencia grasosa u oleaginosa. (17)

Los ácidos monobásicos (un solo grupo carboxilo) modifican las propiedades de las resinas de dos maneras:

- Por la capacidad de controlar la funcionalidad y, en consecuencia, el crecimiento del polímero.
- Por la naturaleza de sus propiedades físicas y químicas inherentes.

La mayoría de los ácidos monobásicos usados en resinas alquidálicas son los derivados de aceites naturales ya que proveen una mezcla de glicéridos y ácidos grasos de variados grados de insaturación y longitud de cadena. El grado y naturaleza de la insaturación en los ácidos grasos determina la susceptibilidad de un aceite secante para absorber oxígeno y entrecruzarse para formar una película sólida. Es decir, cuando los ácidos grasos presentes en la resina son derivados de aceites secantes o semisecantes, la resina alquidálica puede llevar a cabo la auto-oxidación a temperatura ambiente, el oxígeno ataca la parte insaturada de la molécula del ácido graso.

Un aceite secante es aquel con un alto contenido en glicéridos que derivan de ácidos de cadena larga con dos o tres enlaces dobles (ácidos insaturados). Este tipo de aceites puede experimentar hidrólisis cuando reaccionan con ácidos o con bases. (3)

Poliol. Los alcoholes son compuestos de fórmula general ROH, donde R es cualquier grupo alquilo, incluso sustituido. El grupo puede ser de cadena abierta o cíclico; puede contener un doble enlace, un átomo de halógeno, un anillo aromático o grupos hidróxilo adicionales. Cuando el grupo hidróxilo aparece repetido en una molécula en carbonos distintos se tienen los polioles. (17)

El glicerol es el componente más usado en las resinas alquidálicas, seguido de cerca por el pentaeritritol. La diferencia entre ambos radica en su funcionalidad; el pentaeritritol, por ejemplo, forma resinas más complejas con anhídrido ftálico ($C_6H_4(CO_2)O$) que el glicerol; su reactividad puede ser reducida con el remplazo parcial con varios glicoles o con el uso de proporciones mayores de ácidos grasos. La alta funcionalidad del pentaeritritol ($C_5H_{12}O_4$) es especialmente útil en resinas que contienen 60% o más de ácidos grasos ya que proporciona una mayor viscosidad, un secado más rápido, mayor dureza, mejor retención de brillo y mejor resistencia al agua que las resinas basadas en glicerol ($C_3H_8O_3$) y que contienen una cantidad equivalente de ácido graso.

Otros polioles usados en la elaboración de resinas alquidálicas pero en mucho menores cantidades que el glicerol ($C_3H_8O_3$) y el pentaeritritol ($C_5H_{12}O_4$) son el sorbitol ($[CH_2OH(CHOH)_2]_2$), trimetilol-propano ($C_6H_{14}O_3$), dipentaeritritol ($C_{10}H_{22}O_7$), dietilénglicol ($C_4H_{10}O_3$). (1)

En general, si se tiene una molécula con mayor libertad de rotación, se obtendrá una resina con características determinadas, como por ejemplo: una mayor distancia entre los grupos hidroxilos, mayor suavidad y mayor flexibilidad; por lo tanto, el dietilénglicol ($C_4H_{10}O_3$) da una resina más suave y más flexible que el etilénglicol ($C_2H_6O_2$). La porción no hidroxilica del poliol también afecta las propiedades de la resina; la cadena hidrocarbonada en el trimetilol-propano ($C_6H_{14}O_3$) guía a las resinas alquidálicas para que sean más solubles en disolventes hidrocarbonados, más flexibles y con una mayor resistencia al agua y a los álcalis que las resinas con glicerol ($C_3H_8O_3$). (3)

Ácidos policarboxílicos.

Los ácidos carboxílicos contienen al grupo carboxilo



—C—OH, unido a un grupo alquilo (RCOOH), o bien a un grupo arilo (ArCOOH). Los ácidos policarboxílicos contienen más de un grupo carboxilo en su molécula. (17)

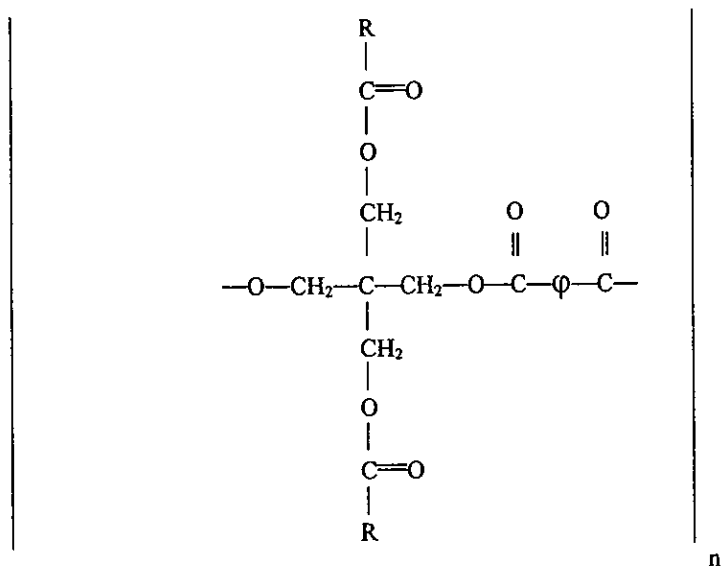
El más importante ácido policarboxílico para resinas alquidáticas es el ácido ftálico ($C_6H_4(CO_2H)_2$), el cual es producido y usado en la forma de su anhídrido; esto es debido a su bajo costo y a las excelentes propiedades que imparte a los polímeros. El anhídrido ftálico ($C_6H_4(CO_2)O$) puede formar intra-ésteres cíclicos, la formación de éstos significa que el anhídrido sufre una reducción considerable en su funcionalidad.

En los últimos años el ácido isoftálico ($C_6H_4(CO_2H)_2$) (isómero meta del ácido ftálico) ha llegado a ser muy utilizado como complemento y en algunos casos a sustituir totalmente al anhídrido ftálico ($C_6H_4(CO_2)O$). Este material, a diferencia del anhídrido ftálico ($C_6H_4(CO_2)O$), no puede formar estructuras cíclicas intramoleculares por lo cual se obtienen resinas de alto peso molecular y alta viscosidad. Aunque la funcionalidad de estos isómeros es teóricamente la misma, el anhídrido ftálico ($C_6H_4(CO_2)O$) con sus grupos carboxílicos en la posición orto puede formar intra-ésteres. En general, cuando las resinas alquidáticas están adecuadamente formuladas, además de estar basadas en el ácido isoftálico, tienen mejor secado y películas más flexibles que sus análogos con anhídrido ftálico. Los ácidos dicarboxílicos, maleico ($HOOCCH=CHCOOH$) y fumárico ($HOOCCH=CHCOOH$), también poseen funcionalidad adicional por el doble enlace, lo cual los hace capaces de formar aductos con los ácidos insaturados en los aceites secantes. Debido a que estos ácidos dicarboxílicos reaccionan con la insaturación de los ácidos grasos, incrementan la funcionalidad total del sistema. Otros ácidos dicarboxílicos usados en resinas alquidáticas para impartir propiedades especiales son el ácido adípico ($HOOC(CH_2)_4COOH$), ácido sebácico, anhídrido tetracloroftálico. (3)

A.2. Naturaleza química.

Teóricamente cualquier ácido policarboxílico o poliol podría producir una resina alquidática; sin embargo, desde los puntos de vista de proceso, rendimiento y precio, sólo pocos materiales han tenido aceptación para aplicaciones industriales.

Una resina alquídica típica tiene la siguiente estructura:



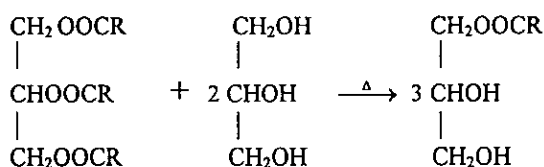
donde R es la cadena del ácido graso; ϕ es el benceno.

La obtención de resinas alquídicas se realiza por medio de una esterificación, la cual libera una molécula simple durante la unión molecular; por esta razón, se considera que estas resinas se forman por medio de una reacción de condensación con la eliminación de agua. (7)

A.3. Síntesis.

Existen cuatro métodos básicos para sintetizar resinas alquídicas: (3)

- a) Método de ácidos grasos. Es la esterificación simultánea y directa de todos los ingredientes –ácidos grasos, poliol y ácidos dicarboxílicos– lo que proporciona mayor libertad de formulación debido a que se puede utilizar cualquier poliol o, incluso, una mezcla de éstos. Además se pueden utilizar ácidos monobásicos que no sean, precisamente, glicéridos como los ácidos grasos de aceite de pino, ácido pelargónico, ácido 2-etil-hexanoico, etc.
- b) Método de alcoholísis. Una mezcla de un aceite, un poliol y un diácido o anhídrido parecería un punto de inicio razonable para producir una resina alquidámica; sin embargo, si la mezcla es calentada, el poliol reacciona solamente con el componente dibásico obteniendo una mezcla heterogénea inservible. El poliéster es insoluble en la fase aceite y rápidamente forma un poliéster no modificable que gela a un grado bajo de reacción. Esta incompatibilidad es superada, primeramente, utilizando un aceite triglicérido para que reaccione con el glicerol u otro poliol en presencia de un catalizador a temperaturas de 225-250 °C. La reacción de alcoholísis que se lleva a cabo es:

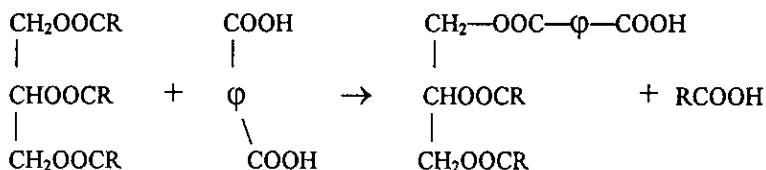


Después, cuando el diácido es adicionado al monoglicérido, se obtiene una resina homogénea soluble. En este método, el más utilizado actualmente, los catalizadores más frecuentemente utilizados en el paso de la alcoholísis son: hidróxido de calcio, carbonato de litio y, sobre todo, catalizadores organometálicos (principalmente de titanio y estaño). Cabe mencionar que anteriormente se utilizaba litargirio (PbO), pero por cuestiones de normatividad ambiental, dejó de utilizarse.

- c) Método ácido graso- aceite. En este método los ácidos grasos, aceite triglicérido, glicerol y anhídrido ftálico— ácidos grasos, aceite, poliol y ácido dicarboxílico, respectivamente— pueden ser procesados juntos a temperaturas normales de reacción

(210-280 °C) y, si los ácidos grasos representan un 60-65% del total de ácidos grasos y aceite entonces se obtiene una resina homogénea.

d) Método de acidólisis. Método menos utilizado comparado con el de alcoholisis. Se lleva a cabo la siguiente reacción:



Su uso está limitado a ácidos policarboxílicos como los ácidos isoftálico y tereftálico los cuales no subliman y son insolubles en el monoglicérido hasta que un grado considerable de esterificación ha ocurrido.

Las resinas alquidálicas tienen buena adhesión y buena compatibilidad con otras resinas. La incorporación de polietilenglicol a una resina alquidálica produce una resina que es fácilmente dispersada en agua.

En años recientes, el término resina sin aceite o libre de aceite se ha introducido para describir a los poliésteres formados por la reacción de ácidos policarboxílicos con polioles en exceso de sus cantidades estequiométricas; estos productos son poliésteres saturados que contienen grupos -OH y -COOH sin reaccionar, son más claras en color que las resinas alquidálicas convencionales debido a que los ácidos grasos insaturados que contribuyen al desarrollo del color no son utilizados. Por otra parte, la ausencia de insaturación elimina el resquebrajamiento posterior de las resinas causado por la oxidación de los dobles enlaces; la eliminación de los ácidos grasos de cadena larga también mejora la resistencia química. Las resinas libres de aceite poseen una relación única entre dureza y flexibilidad la cual hace posible alcanzar valores mayores de dureza a altos valores de impacto.

Por otra parte, las resinas alquidáticas pueden ser producidas de tal forma que sean solubles en agua por formulación de resinas de bajo peso molecular con altas proporciones de grupos -OH y -COOH.

A.4. Sistemas para reducir la emisión de disolventes. (3),(7)

La legislación contra la contaminación ha requerido que la industria de recubrimientos reformule los sistemas de disolventes para limitar las emisiones a la atmósfera de disolventes fotoquímicamente reactivos. Dos propuestas han sido desarrolladas con este propósito: las resinas base agua y resinas de altos sólidos. Comparado a los esmaltes industriales convencionales aplicados al 30% de sólidos, un 70% de sólidos representa un 81% de reducción en el disolvente total requerido.

Recubrimiento de altos sólidos. Los criterios para resinas de altos sólidos son: reactividad controlada, baja viscosidad y baja volatilidad.

La baja viscosidad es necesaria para una buena aplicación y el peso molecular alcanzado debe ocurrir en la película aplicada al sustrato con una volatilidad mínima de los materiales que forman la película.

Las resinas alquidáticas de bajo peso molecular y los poliésteres reactivos saturados se utilizan en los recubrimientos de altos sólidos. Las resinas contienen moléculas de longitudes de cadena mas cortas pero con mayor número de sitios reactivos para la polimerización y de esta forma alcanzar una resistencia química adecuada e integridad de película. Al mismo tiempo, estos polimeros son diseñados con suficiente flexibilidad para compensar la mayor densidad de entrecruzamiento. Esto es usualmente hecho por la incorporación de dioles de cadena más larga para lograr linealidad y el uso de ácidos dibásicos.

Resinas base agua. Para ser clasificadas como resinas base agua por lo menos 80% de la porción volátil debe consistir de agua. Una resina alquidática de bajo peso molecular que

contenga una alta proporción de grupos carboxílicos puede ser soluble en agua por medio de la formación de una sal de amonio.

Un método de obtención de una resina alquidámica soluble en agua es el de incorporar un ácido trifuncional, como lo es el anhídrido trimelítico, a la molécula.

La preparación de la resina comienza con la reacción del poliol, ácido graso y un ácido dicarboxílico hasta un número ácido alto para formar un prepolímero rico en hidroxilos; después, un ácido aromático trifuncional como el anhídrido trimelítico es adicionado al prepolímero y dos de los grupos carboxílicos reaccionan con los grupos hidroxílicos para incrementar el peso molecular. La solubilidad en agua se logra neutralizando al grupo carboxílico, que no reaccionó, con hidróxido de amonio, una amina o una combinación de ambos y así obtener una sal soluble en agua. El polímero aniónico resultante es parcial o completamente soluble en agua, dependiendo del número ácido y/o del diseño del polímero.

Las resinas solubles en agua tienen relativamente bajos pesos moleculares, el control de la viscosidad es una función del peso molecular y el contenido de sólidos es normalmente bajo al momento de la aplicación.

B. Número ácido y número de hidroxilo.

En el análisis de los poliésteres, el número ácido y el número de hidroxilo son características adicionales importantes y nos permiten tener un control sobre la reacción. El progreso de la reacción durante la manufactura de una resina alquidámica es verificado a través de un muestreo periódico en el cual a cada muestra se le determina la viscosidad así como el número ácido. Debido a que la mayoría de las mezclas de reacción de resinas alquidámicas son disoluciones en disolventes hidrocarbonados, las muestras son diluidas en disolventes no volátiles en concentraciones apropiadas, antes de que las determinaciones, mencionadas previamente, sean realizadas. El número ácido es una medida del grado de esterificación y la determinación de la viscosidad indica el incremento del tamaño del polímero así como del peso molecular.

Los procedimientos de muestreo y evaluación deben ser realizados de manera rápida y precisa, ya que un incremento abrupto en la viscosidad indica que la reacción está fuera de control. Por el contrario, si la viscosidad no aumenta consistentemente indica que probablemente la estructura polimérica deseada no se está desarrollando. Por lo tanto, si se presentan dichos patrones se recurrirá a realizar ajustes en la formulación del polímero.

Conociendo de antemano la importancia de estas determinaciones, el número ácido se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar la acidez de un gramo de muestra, base seca. El número de hidroxilo es el número de miligramos de hidróxido de potasio equivalentes al contenido de grupos hidroxilos en un gramo de muestra sin disolvente. ^{(1),(2)}

C. Funcionalidad. ⁽¹²⁾

En 1929, Wallace Carothers descubrió que existía una relación entre la funcionalidad y la formación del polímero, extendió esta idea a la polimerización por reacciones de condensación y definió las condiciones necesarias para que se lleve a cabo una polimerización intermolecular por condensación de dos monómeros bifuncionales para producir polímeros lineales, solubles y fundibles, como los poliésteres a partir de glicoles y ácidos dicarboxílicos. Casi al mismo tiempo, en los laboratorios de General Electric, se descubrió que mientras un polímero bifuncional es fundible y soluble hasta alto grado de esterificación, el uso de un componente trifuncional generará un polímero que gelará mucho antes de completarse la esterificación.

Es decir, una molécula lineal que es definida como una molécula bifuncional (dos sitios reactivos), reacciona para formar cadenas de extensión infinita aunque también puede formar un anillo. Por otro lado, una molécula con funcionalidad de tres, cuatro o más también reaccionará para formar cadenas pero, además, ramificaciones que unirán las cadenas entre sí para crear una red tridimensional polimérica.

Como ejemplo consideremos que, cuando el glicerol y el anhídrido ftálico son mezclados en proporciones iguales al mismo tiempo que son calentados, el número ácido decrece rápidamente mientras el ácido dicarboxílico reacciona con los hidroxilos primarios del glicerol para formar poliésteres lineales de cadena corta con peso molecular moderado. Pero si la reacción prosigue, los hidroxilos secundarios comienzan a reaccionar con las moléculas de anhídrido provocando que las cadenas cortas se unan y formen una red o estructura ramificada más compleja. Aproximadamente, cuando se ha completado 80% de la esterificación, el producto se convierte en un producto no fundible e insoluble en disolventes comunes. En consecuencia, surge el concepto de punto de gel.

El punto de gel teórico, según la teoría de P.J. Flory, se define como un incremento en el peso molecular donde una conversión crítica de la reacción es alcanzada y la formación de infinitos tipos de "redes moleculares", llega a ser probable. El tamaño exacto de las partículas o agregados moleculares es desconocido por esto las llamaremos microgeles.

Estas partículas pueden ser moléculas de gran tamaño o agregados moleculares, que se encuentran dispersas en la zona de peso molecular más bajo del polímero donde permanecen rodeados por la fase continua. Estas partículas coloidales, microgeles, están estabilizadas en suspensión, quizá por un arreglo del tipo micelar de las moléculas más polares o por la formación de una doble capa.

Como consecuencia de esta estabilización, después de la separación de fase, los microgeles tienen baja probabilidad de reaccionar con cada una de las otras, en una relación apreciable y la reacción con moléculas pequeñas de la fase continua se retarda en gran medida debido a esta heterogeneidad de fase. Como la esterificación prosigue, el número de partículas se incrementa pero debido a las posibilidades limitadas de crecimiento de partículas, el tamaño de cada una permanece en dimensiones coloidales.

Finalmente se alcanza un punto donde el número de microgeles llega a ser tan grande que no pueden mantenerse separados por la acción repulsiva de la capa estabilizadora en el volumen restringido de la fase continua. En este momento las partículas flocularán y

podrán reaccionar con otras de tal manera que, estabilizarán la estructura de agregados poco firmes; debido a esto, una inversión de fase ocurre y los microgeles floculados constituyen ahora la fase continua, la cual incluye los fluidos residuales absorbidos dentro de su estructura interna.

Esta inversión de fase causa una brusca ascensión en la viscosidad y la inmovilización del flujo líquido, que es donde la resina se encuentra en el "punto de gel".

La gelación es un fenómeno que se desea no se presente dentro del reactor debido a que la resina se convierte en un material con características plásticas que la hacen casi imposible de manejar.

Por esta razón, W. Carothers derivó una ecuación matemática que trata de pronosticar la extensión de esterificación necesaria para producir gelación en sistemas que contienen ingredientes con más de dos grupos funcionales.

La ecuación de Carothers es la siguiente:

$$p = 2/f$$

Donde:

p = avance de la reacción, conversión

f = funcionalidad promedio (promedio de grupos funcionales por moléculas).

$$f = \frac{\sum f_i \cdot N_i}{\sum N_i}$$

Esta ecuación se basa en las leyes de acción de masas y la suposición de que los pesos moleculares en el punto de gel son infinitos; además, en la utilización de equivalentes estequiométricos. Los resultados que se obtienen a partir de esta ecuación para la reacción entre glicerol y anhídrido ftálico en cantidades estequiométricas, por ejemplo, son: $p=0.83$ u 83%; mientras que experimentalmente, los resultados muestran que la gelación ocurre a $p=79.5-79.6\%$.

D. Viscosimetría.

La viscosimetría de disoluciones poliméricas es el método más frecuentemente utilizado para la caracterización de macromoléculas debido a que es un método rápido y simple, además de proporcionarnos información estructural sobre las moléculas; ésta incluye información sobre el tamaño molecular promedio, parámetros de interacción como los utilizados en la teoría de volumen excluido y, en consecuencia, la calidad de los disolventes. Aunado a esto, también nos ayuda a tener información sobre las estructuras moleculares de disoluciones poliméricas concentradas así como las características de flujo y relajación.

La viscosimetría no es un método absoluto para la determinación del peso molecular debido a que aún no se conoce la relación exacta entre el valor de la viscosidad intrínseca y el peso molecular.

Las técnicas de viscosimetría están basadas en el hecho de que la viscosidad de un líquido al cual se le adiciona una partícula, crece proporcionalmente al volumen de dicha partícula. En series homólogas de polímeros, el volumen de las macromoléculas crece con el peso molecular; por lo tanto, el incremento en la viscosidad debe estar relacionado con el peso molecular.

Así pues, el aumento de viscosidad depende del peso molecular del polímero, de su estructura lineal o ramificada y de sus interacciones con el disolvente.

Si consideramos un sistema polidisperso en un disolvente puro, las partículas poliméricas son grandes con relación a las moléculas del disolvente (aproximadamente 10 veces más), de manera que se puede considerar este último como un medio continuo, pero también suficientemente pequeñas para que el flujo del disolvente alrededor de ellas sea todavía laminar. La presencia del polímero perturba el flujo del disolvente puro, de hecho, ellas constituyen nuevas fronteras sólidas a lo largo de las cuales el disolvente tiene que moverse, lo que implica un trabajo suplementario de las fuerzas de frotamiento y

correlativamente un aumento de la energía disipada en el medio. Este aumento de trabajo depende evidentemente de la naturaleza del líquido y se traduce, desde el punto de vista macroscópico, por una viscosidad de la disolución superior a la del disolvente.

Para evaluar la perturbación ocasionada por las partículas, independientemente del medio dispersante, se define:

Viscosidad relativa: $\eta_r = \eta/\eta_0$

Viscosidad específica: $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_r - 1$

η = viscosidad de la disolución, η_0 = viscosidad del disolvente.

La viscosidad específica es dependiente de la concentración y de las fuerzas de interacción. En disoluciones muy diluidas, las partículas están muy alejadas; es posible considerar la perturbación total como la suma de las contribuciones de cada partícula. Así, el cálculo se reduce a la perturbación debida a una sola partícula colocada dentro de un líquido continuo. Las medidas de viscosidad se realizan en disoluciones relativamente diluidas y es necesario trabajar a diversas concentraciones y extrapolar los resultados a concentración nula (dilución infinita). Debido a esto, se definió:

Viscosidad reducida: $\eta_{red} = \eta_{sp}/C$

Viscosidad intrínseca: $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta - \eta_0)/\eta_0 C$

La viscosidad intrínseca corresponde a la perturbación que sufre el flujo del disolvente puro, debida a una partícula aislada.

Si las disoluciones están concentradas, el estudio del fenómeno se hace mucho más complejo porque la aditividad de las perturbaciones no es válida ya que la presencia de una macromolécula tiene influencia sobre su vecina.

Para medir experimentalmente la viscosidad, nos apoyamos en el fenómeno de flujo en un capilar. Cuando el líquido entra al capilar se acelera y pierde energía potencial por medio de fricciones. Por lo tanto, lo mencionado anteriormente sólo aplica a capilares de longitud infinita y, en consecuencia debe existir una corrección, la cual disminuye si se incrementa el tiempo de flujo e incluso puede omitirse utilizando viscosímetros con capilares suficientemente angostos y largos. Los efectos de tensión superficial también se reducen si se utilizan viscosímetros con niveles suspendidos. De este tipo es el viscosímetro de Ubbelohde que tiene capilares desde 10 a 20 cm de longitud y diámetros internos entre 0.3 y 0.4 mm. Además, cuenta con un depósito en el cual la disolución polimérica puede ser diluida, éste es conectado al final del capilar utilizando un tubo U. La parte final del capilar es venteadada por un tubo adicional por lo que la presión hidrostática es independiente de la cantidad de líquido en el depósito (nivel suspendido). (11)

La viscosidad intrínseca se relaciona con el peso molecular por la ley experimental de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha$$

K y α son constantes función del polímero, del disolvente y de la temperatura.

III. METODOLOGIA.

A. Técnica general.

1.- Determinación de la pureza de los reactivos mediante las técnicas del número ácido para el anhídrido trimelítico y del número de hidroxilo para el pentaeritritol.

2.- Se realizaron pruebas en el reactor (figura 3.1) utilizando agua para verificar el montaje así como la calibración de nuestro equipo, de igual forma estas pruebas ayudaron para que se familiarizase uno con el uso de la mantilla eléctrica.

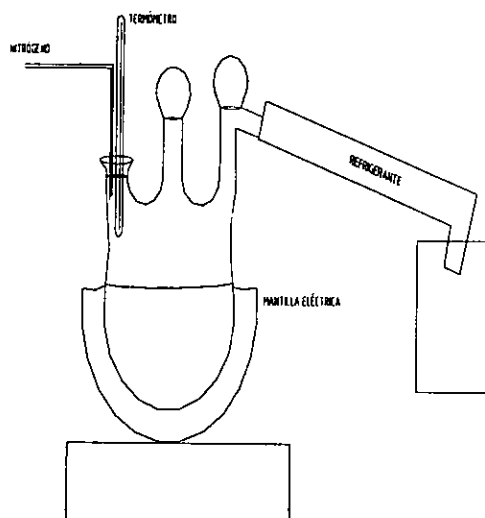


Fig. 3.1. Esquema del equipo utilizado.

3.-Se realizaron pruebas de la reacción entre glicerina y anhídrido trimelítico para conocer el comportamiento de ésta a diferentes temperaturas, así como a diferentes proporciones de los reactivos.

La selección de temperaturas se realizó a partir de las propiedades de cada uno de los reactivos, teniendo como base las temperaturas de fusión y ebullición de los mismos.

De forma análoga la selección de las proporciones de los reactivos se realizó tratando de evitar el punto de gel, considerando como referencia las proporciones estequiométricas.

Tabla 3.1 Condiciones de trabajo para la reacción entre glicerina y anhídrido trimelítico.

Temperatura (°C)	Cantidad (g)	Relación Molar OH/COOH
120	27.94	0.5
130	27.94	0.5
150	27.94	0.5
120	30.00	1.0
130	30.00	1.0
150	30.00	1.0
160	30.00	1.0
150	114.8	2.5
170	114.8	2.5

4.- Se seleccionaron las proporciones y temperaturas óptimas para la reacción. La reacción se desarrollaba mejor a temperaturas elevadas y en cuanto a las proporciones, las mejores eran teniendo en exceso a la glicerina o en relación estequiométrica; esto fue principalmente con respecto al manejo práctico de los reactivos ya que si se manejara al anhídrido trimelítico en exceso, al mezclarse con la glicerina no se disolvería el primero, por lo que se tendría una especie de pasta, que haría más difícil la manipulación de las condiciones de reacción.

5.- Se adicionó el tercer reactivo (pentaeritritol) considerando los siguientes diseños:

Diseño I.

Se trabajó con la relación:

- * TMA: 1 mol
- * Glicerina 1 mol
- * Pentaeritritol 1 mol (adicionado a los 30 min)
- * TMA 0.5 mol (adicionado a los 45 min).

Diseño II.

Relación:

- * TMA 1 mol
- * Glicerina 1.5 mol
- * Pentaeritritol 1 mol (adicionado a los 30 min)
- * TMA 0.5 mol (adicionado a los 45 min)

Diseño III.

Relación:

- * TMA 1 mol
- * Glicerina 2 mol
- * Pentaeritritol 1 mol (adicionado a los 30 min)
- * TMA 0.5 mol (adicionado a los 45 min).

Se seleccionó la temperatura por rendimiento tratando de trabajar a temperaturas mayores para obtener una mayor esterificación, variando el exceso de los grupos hidroxilo que son proporcionados por la glicerina y el pentaeritritol.

Se consideró la proporción a partir de las reacciones realizadas anteriormente seleccionando a la glicerina como el reactivo a modificar debido a que ésta a su vez representaba el medio de la reacción, además de modificar la cantidad de glicerina se adicionó el pentaeritritol para asegurar el exceso de grupos hidroxilo en el producto de reacción y, al mismo tiempo evitar el punto de GEL.

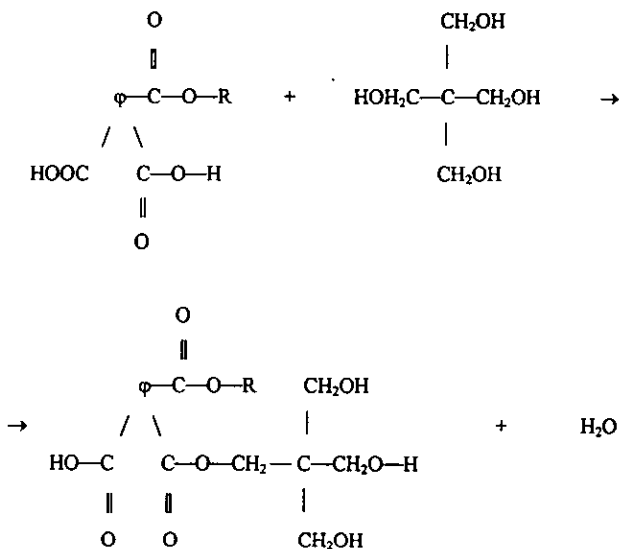


Tabla 3.2. Condiciones de trabajo para la reacción entre glicerina, anhídrido trimelítico y pentaeritritol.

	Cantidad (g)	Relación (Glic/TMA)	Temperatura (°C)
Sin exceso de glicerina	31.57	1/1	150
			160
			170
			180
Exceso de glicerina	36.681	1.5/1	150
			160
			170
			180
Exceso de glicerina	41.792	2/1	150
			160
			170
			180

6.- Se determinaron las viscosidades intrínsecas para tener una idea del peso molecular del producto y relacionar variables como el volumen hidrodinámico, conversión, tiempo y peso molecular.

B. Técnica de determinación del número ácido de materiales orgánicos para recubrimientos. (Estándar ASTM D 1639-90)

Esta técnica es utilizada para determinar la acidez presente en la porción no volátil de aceites, ciertas resinas, barnices y pinturas, por medio de la reacción con una disolución álcali estándar. Además, la técnica proporciona un conveniente método de control de proceso en la fabricación de ciertas resinas y pinturas.

Reactivos y disolventes.

- Pureza de los reactivos. En todas las pruebas deben ser utilizados reactivos grado químico, a menos que se indique otra cosa.
- Disolución indicadora de fenolftaleína. Disolver 1 g de fenolftaleína en 100 ml de metanol, etanol o isopropanol.
- Disolución alcohólica de hidróxido de potasio. Disolver 5.6 g de hidróxido de potasio en un litro de metanol. Si es necesario, estandarizar la disolución con la disolución de fenolftaleína para obtener 1 ml = 5.6 mg KOH. (National Institute of Standards and Technology of standard potassium hydrogen phtalate Standard Reference No. 84).
- Mezcla neutra de disolvente. Mezclar partes iguales en volumen de isopropanol y tolueno industrial. Neutralizar la mezcla utilizando la disolución 0.1 N KOH y la de fenolftaleína hasta que el color rosa persista durante un minuto.

Procedimiento.

- Pesar en un matraz Erlenmeyer la cantidad de muestra a analizar, que se especifica en la siguiente tabla:

Número ácido esperado (mgKOH/g muestra)	Masa aproximada (g)	Rango de precisión(mg)
0-5	20	50
5-15	10	50
15-30	5	50
30-100	2.5	1
Más de 100	1	1

- Adicionar 100 ml de la mezcla neutra de disolvente. Mezclar hasta que toda la muestra esté disuelta, calentar si es necesario. Enfriar a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), antes de realizar la titulación. Agregar 1ml de la disolución indicadora y titular con la disolución 0.1 N KOH hasta llegar al punto de equivalencia, en el cual el color rosa persiste durante 30 segundos (V).
- Realizar una segunda determinación con una segunda muestra.
- En caso de que el material a determinar contenga disolvente, determinar la porción no volátil de acuerdo a las técnicas D1259, D1644.

Cálculos

Calcular el número ácido A de la siguiente manera:

$$A = VK/S*N$$

Donde:

V= volumen de disolución de KOH requerido para la titulación de la muestra, ml.

K= masa de KOH por mililitro de disolución de KOH,g.

S= Masa de la muestra, g.

N= contenido no volátil de la muestra expresado en decimales.

Deben considerarse los siguientes criterios para justificar la validez de resultados:

- a) Resultados por duplicado obtenidos por el mismo operados deben ser considerados sospechosos si difieren entre sí más de 10%.
- b) Dos resultados obtenidos por operadores en dos diferentes laboratorios deben ser considerados sospechosos si difieren entre sí más de 20%.

C. Técnica para determinación del número de hidroxilo para polioles. (Estándar ASTM D 4274-88)

Equipo

Frascos, resistentes al calor, de aproximadamente 350 ml.

Bureta de 50 ml, graduaciones de 0.1 ml.

Baño de agua que contenga suficiente agua como para cubrir el líquido que contienen las botellas.

Reactivos

- Anhídrido acético.
- Reactivo de acetilación. Mezclar 127 ml de anhídrido acético con 1000 ml de piridina; preparar el reactivo diariamente y mantenerlo en una botella de color oscuro.
- Disolución indicadora de fenolftaleína. Disolver 1 g de fenolftaleína en 100 ml de piridina.
- Piridina que contenga entre 0.30% y 0.45% de agua. Si es necesario adicionar agua, puede considerarse la siguiente ecuación:

$$\text{Agua a adicionar (ml)} = 4.0 - 9 A \quad A = \text{porcentaje de agua en la piridina.}$$

- Hidróxido de sodio, disolución estándar. Preparar una disolución 0.5 N de hidróxido de sodio. Registrar la temperatura a la cual se realiza la estandarización; el factor de expansión térmica de esta disolución es 0.00014. Para el cálculo del contenido de hidroxilo, la normalidad de la disolución debe ser corregida por la temperatura a la cual se realiza la determinación:

$$N_{t_2} = N_{t_1} + (t_1 - t_2) F$$

Donde:

N_{t_1} = normalidad cuando es estandarizada la disolución,

N_{t_2} = normalidad durante el análisis de las muestras,

t_1 = temperatura de la disolución durante la estandarización, °C,

t_2 = temperatura de la disolución durante el análisis de las muestras, °C,

F = factor de corrección para la expansión térmica de la disolución.

Procedimiento.

- Adicionar 20 ml del reactivo de acetilación a las botellas que se utilizarán como blanco y muestras (por duplicado). Realizar el mismo tiempo de adición en cada una.
- Determinar el peso de las muestras como sigue:

$$\text{Peso muestra} = (561 * 0.98) / \text{número de hidroxilo aproximado}$$
- Disolver completamente la muestra en la botella. Sellar cada botella y colocarlas lo más cerca posible una de la otra en el baño de agua a $98 (\pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$ durante 2 horas. Mantener siempre el nivel del agua del baño suficientemente alto como para cubrir el nivel del líquido en las botellas.
- Retirar las botellas del baño y enfriarlas a temperatura ambiente.
- Cuidadosamente lavar el líquido en las paredes de la botella utilizando de 20 a 30 ml de agua.
- Agregar 1 ml de la disolución indicadora de fenolftaleína y titular inmediatamente con la disolución 0.5 N de hidróxido de sodio hasta alcanzar el punto de equivalencia, donde el color rosa persistirá por 15 segundos. Agitar durante la titulación. Registrar el volumen utilizado así como la temperatura de la disolución de hidróxido de sodio.

Cálculos

Calcular el número de hidroxilo en miligramos de KOH por gramo de muestra como sigue:

$$\text{Número de hidroxilo} = [(B-A) N * 56.1] / W$$

Donde:

A = NaOH requerida para la titulación de la muestra, ml,

B = NaOH requerida para la titulación del blanco, ml,

N = normalidad de la disolución de NaOH,

W = muestra utilizada, g.

D. Técnica experimental de viscosimetría.

Las pruebas de viscosidad se realizan en viscosímetros capilares del tipo Ubbelohde (figura 3.2) sumergidos en baños a temperatura perfectamente controlada. El tiempo de flujo se mide mediante un cronómetro y, la selección del capilar adecuado se basa en que éste garantice un tiempo entre las dos marcas mayor a 60 segundos para el disolvente.

Es muy importante conservar la temperatura del baño con variaciones máximas de 0.05°C y asegurarse que el viscosímetro esté colocado en forma totalmente vertical.

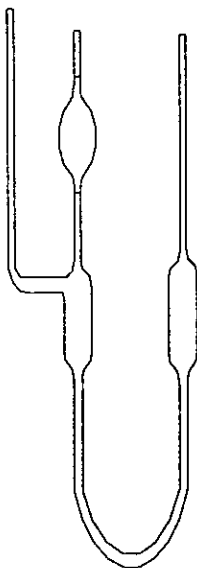


Fig.3.2. Viscosímetro de Ubbelohde.

La forma de realizar las medidas es la siguiente:

Se pesan 0.25 g de la muestra en un matraz aforado de 50 ml, se agregan aproximadamente 25 ml del disolvente, se somete a agitación hasta disolución completa, se afora a la marca con disolvente y a esta disolución se le denomina "C". Es recomendable filtrar la disolución "C" antes de aforar, con objeto de eliminar cualquier material extraño que no se haya disuelto. Adicionamos 10 ml del disolvente puro al viscosímetro para leer el tiempo de flujo en segundos (t_0), este valor permite asegurarse que el viscosímetro está perfectamente limpio y la temperatura está bien ajustada ya que siempre debe dar el mismo valor. Posteriormente, sin eliminar el disolvente del viscosímetro, se adicionan 2ml de la disolución "C" y se toma la lectura del tiempo. Nuevamente adicionamos 2 ml de la disolución "C" sin eliminar la disolución del viscosímetro. Tomamos la lectura del tiempo

y realizamos así sucesivamente otras lecturas, adicionando 2 ml cada vez de la disolución "C", hasta completar cinco. Las lecturas que se harán son de disoluciones en orden creciente de concentración; además para cada lectura se debe permitir que la temperatura de la disolución se iguale a la del baño.

Cada una de las disoluciones incluyendo el disolvente se hace subir por medio de una pera de hule a través del bulbo del viscosímetro hasta que rebase la marca y se toma el tiempo de flujo. Se repite la operación hasta obtener lecturas constantes con el cronómetro, la diferencia en lecturas no debe ser mayor de 0.2 a 0.4 segundos.

Expresión de los resultados.

Sea η_0 la viscosidad del disolvente,

η la viscosidad de la disolución de concentración c,

por lo tanto:

$$\eta_{sp}/C = (\eta - \eta_0) / \eta_0 C$$

y de acuerdo con la teoría:

$$\eta_{sp}/C = (t - t_0) / t_0 C$$

t y t_0 son los tiempos de flujo observados para la disolución y el disolvente, respectivamente.

Con los valores obtenidos se realiza una gráfica, la cual tendrá en el eje de las abscisas, los valores de concentración y en el de las ordenadas, los valores de η_{sp}/C . Los puntos encontrados deben alinear sobre una recta que, se extrapola a $C=0$ cuyo valor representa la viscosidad intrínseca.

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Los datos experimentales que se obtuvieron siguiendo la metodología señalada con anterioridad se presentan en forma de tablas, así como figuras donde se trazaron las gráficas correspondientes.

Tabla 4.1. Resultados de la reacción entre glicerina y anhídrido trimelítico.

Temperatura (°C)	Cantidad (g)	Relación OH/COOH	Tiempo (min)	#Acido inicial	#Acido final	Conversión (p)
120	27.94	0.5	130	706.70	507.23	0.282
130	27.94	0.5	105	706.70	469.53	0.335
150	27.94	0.5	80	706.70	469.53	0.469
120	30.00	1.0	120	592.176	397.74	0.328
130	30.00	1.0	120	592.176	366.27	0.381
150	30.00	1.0	115	592.176	317.464	0.464
160	30.00	1.0	90	592.176	210.413	0.645
150	114.8	2.5	145	394.36	147.7	0.63
170	114.8	2.5	185	394.36	21.2	0.94
170*	114.8	2.5	60	394.36	92.52	0.765

*Durante esta reacción se presentó un aumento de temperatura no controlado, por lo cual se realizó una segunda medición.

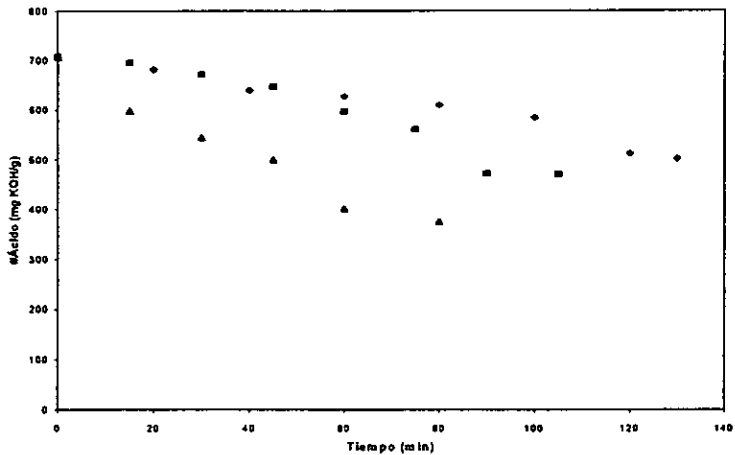


Fig. 3.1. Comportamiento de la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina en una relación 1:0.5, a las temperaturas de 120°C (◇), 130°C (⊠), 150°C (Δ).

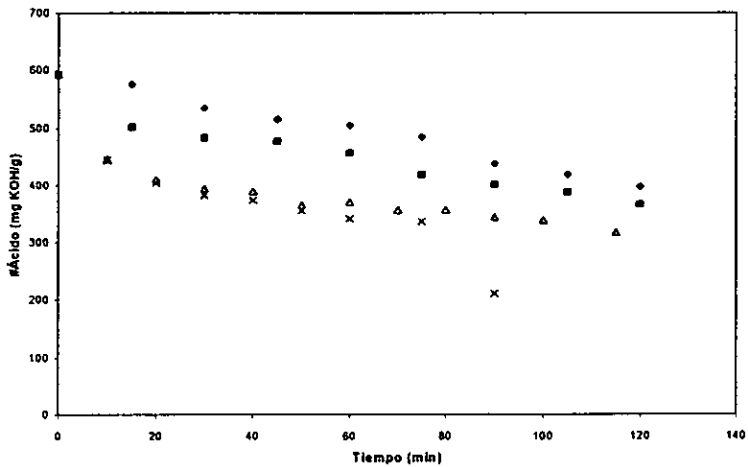


Fig. 3.2. Comportamiento de la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina en una relación 1:1, a las temperaturas de 120°C (◇), 130°C (⊠), 150°C (Δ), 160°C (X).

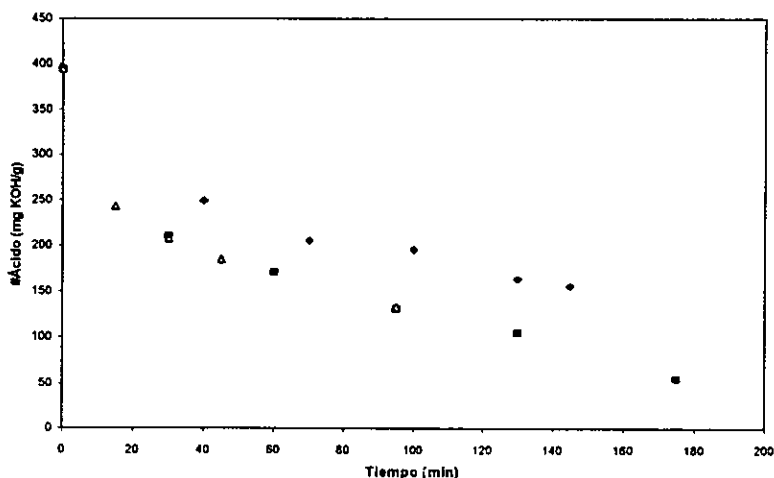


Figura 3.3. Comportamiento de la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina en una relación de 1:2.5, a las temperaturas de 150°C (◇), a 170°C (Δ) y 170°C* (⊠).

Observaciones.

A la temperatura de 120°C, la adición de TMA fue lenta y en consecuencia se realizó en dos tiempos; Esto se debe a que la disolución del TMA en la glicerina no es rápida así que se agregó la mitad del TMA en un tiempo y después de aproximadamente minuto y medio se adicionó el TMA restante. Aún realizando lo anterior, el TMA no se disolvió por completo, lo que provocó que se trabajara con una mezcla de aspecto lodoso muy viscosa. Por ende, la toma de muestras fue más difícil de realizar, también cabe mencionar que las proporciones contribuyeron a la obtención de estos resultados.

Nuevamente, a temperatura de 130°C, la adición de TMA se realizó en dos tiempos de igual forma que se realizó a temperatura de 120°C. Una vez agregado todo el TMA, se observa que no se ha disuelto por completo por lo que se trabajó con una mezcla espesa, que en cierto momento requirió de una mayor agitación; sin embargo, al avanzar la reacción el TMA no disuelto, comenzó a disolverse y también comenzó a observarse una mezcla de

color amarillo, pero de viscosidad elevada. Esta mezcla al enfriarse se solidificó y tomó una coloración blanca opaca en unas partes y, transparente en otras.

Al cambiar las proporciones, es decir, poner en exceso la glicerina en vez del TMA y trabajar a temperaturas mayores, se espera favorecer las condiciones de trabajo.

Se observó que a mayor temperatura el tiempo de disolución del TMA es menor, por lo que a la temperatura de 150°C, la adición de TMA fue prácticamente continua; además, la mezcla resultante era homogénea, de color amarillo, y algo viscosa la cual al enfriarse se solidificó inmediatamente. El sólido obtenido es quebradizo.

Por lo mencionado anteriormente, la disolución de TMA a temperatura de 170°C fue rápida, se volvió a observar las mismas características de la mezcla que a temperatura de 150°C, es decir, de color amarillenta y viscosa. En esta ocasión, se repitió la reacción a esta temperatura debido a que se alcanzó el punto de gel en la primera corrida. Se alcanzó el punto de gel probablemente porque se presentó un salto térmico (un aumento de temperatura —aproximadamente 20°C— no controlado). A la primera corrida se le denominó 170°C*.

Tabla 4.2. Resultados de la reacción con pentaeritritol.

	Cantidad (g)	Relación Glic/TMA	Temp. (°C)	Tiempo (min)	#Ácido inicial	#Ácido final	p COOH	p OH	Clave
?	31.57	1/1	150	105	592.17	290.69	0.405	0.233	101-A
			160	85		291.14	0.404	0.23	101-B
			170	120		170.77	0.651*	0.433	101-C
			180	35		202.19	0.58	0.391	101-D
⊂	36.681	1.5/1	150	105	509.82	212.07	0.528	0.292	151-A
			160	85		182.83	0.593*	0.331	151-B
			170	50		194.03	0.568	0.302	151-C
			180	25		191.83	0.573	0.316	151-D
⊂	41.792	2/1	150	90	447.47	231.04	0.443	0.205	201-A
			160	90		198.55	0.522	0.244	201-B
			170	60		187.20	0.549	0.259	201-C
			180	30		102.60	0.752*	0.35	201-D

? Sin exceso de glicerina, diseño I

⊂ Exceso de glicerina, diseño II y diseño III, respectivamente.

* La reacción alcanzó el punto de gel.

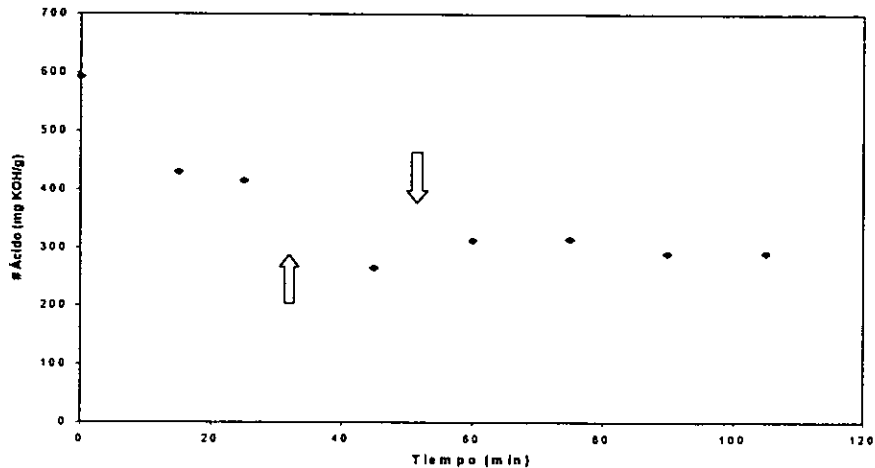


Fig. 3.4. Comportamiento de la reacción entre anhídrido trimelítico, glicerina y pentaeritritol, de acuerdo al diseño I (TMA:1 mol,Glic:1 mol,Pe:1 mol,TMA:0.5 mol), a la temperatura de 150°C; Con las adiciones posteriores (flechas) del Pe y el TMA, respectivamente.

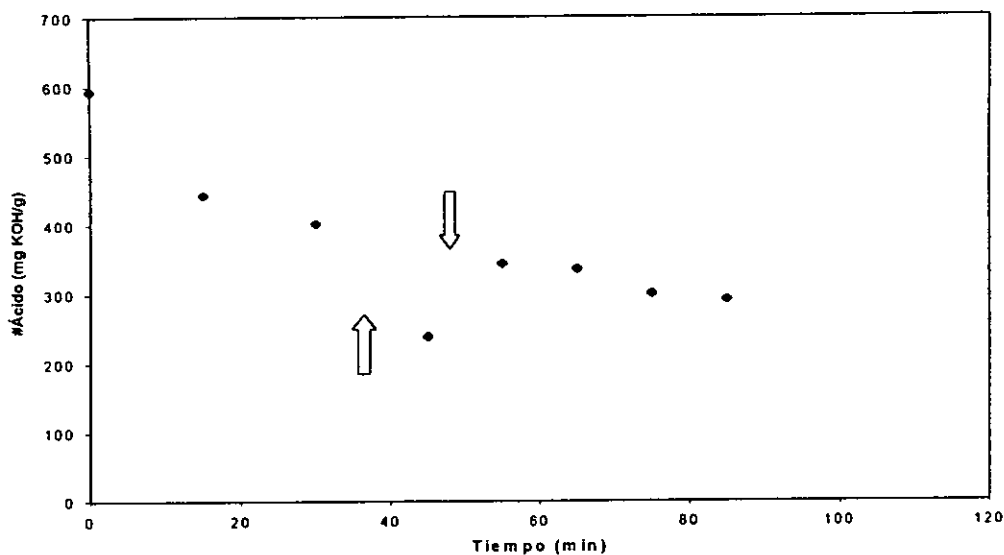


Fig. 3.5. Comportamiento de la reacción entre anhídrido trimelítico, glicerina y pentaeritritol, de acuerdo al diseño I (TMA: 1 mol, Glic: 1 mol, Pe: 1 mol, TMA: 0.5 mol), a la temperatura de 160°C; Con las adiciones posteriores (flechas) del Pe y el TMA, respectivamente.

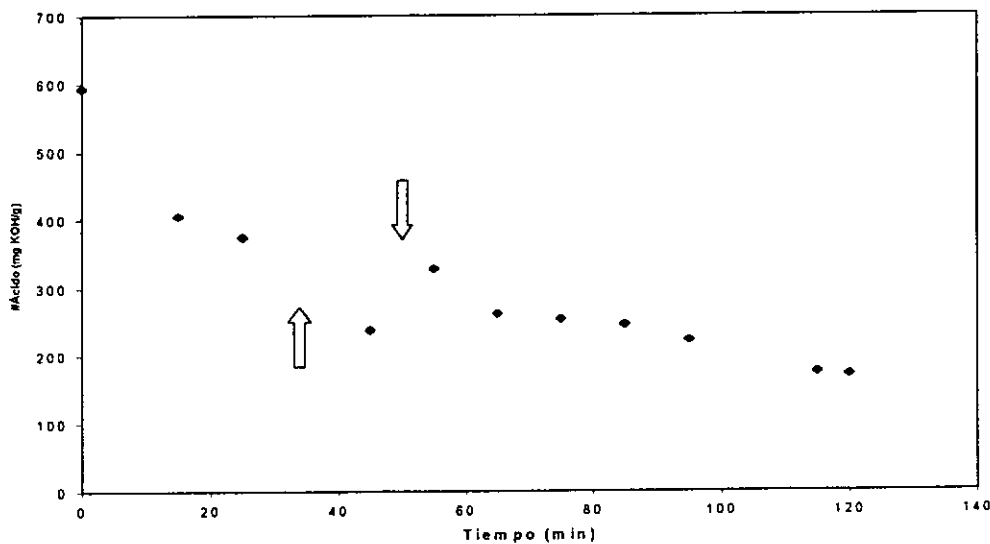


Fig. 3.6. Comportamiento de la reacción entre anhídrido trimelítico, glicerina y pentaeritritol, de acuerdo al diseño I (TMA: 1 mol, Glic: 1 mol, Pe: 1 mol, TMA: 0.5 mol), a la temperatura de 170°C; Con las adiciones posteriores (flechas) del Pe y el TMA, respectivamente.

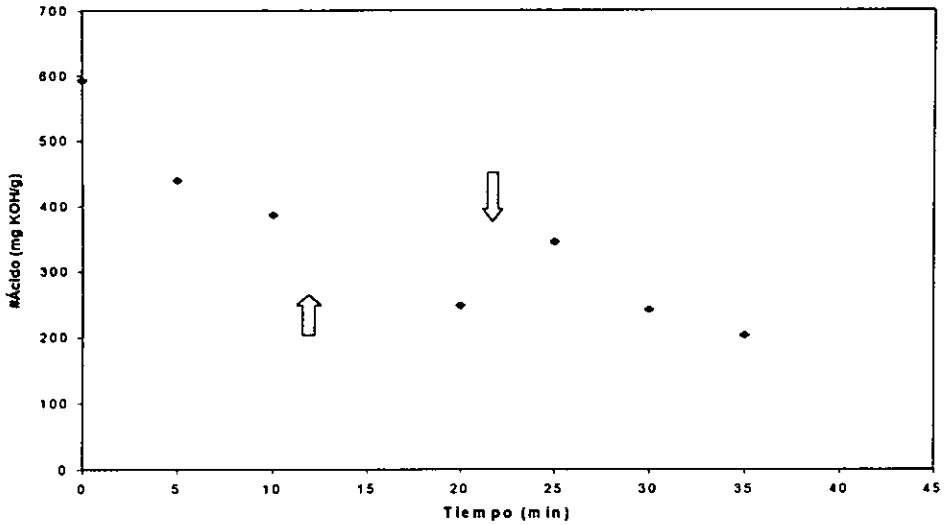


Fig. 3.7. Comportamiento de la reacción entre anhídrido trimelítico, glicerina y pentaeritrol, de acuerdo al diseño I (TMA:1 mol,Glic:1 mol,Pe:1 mol,TMA:0.5 mol), a la temperatura de 180°C; Con las adiciones posteriores (flechas) del Pe y el TMA, respectivamente.

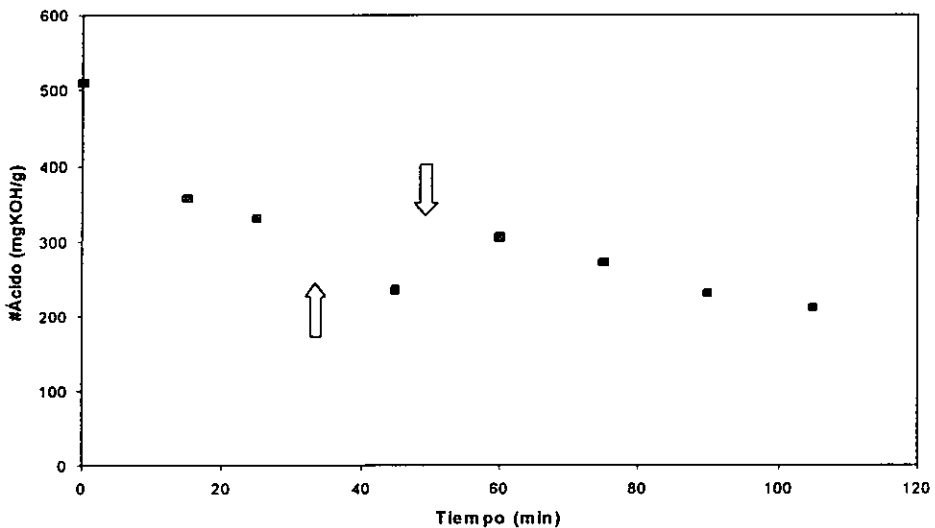


Fig. 3.8. Comportamiento de la reacción entre anhídrido trimelítico, glicerina y pentaeritrol, de acuerdo al diseño II (TMA:1 mol,Glic:1.5 mol,Pe:1 mol,TMA:0.5 mol), a la temperatura de 150°C; Con las adiciones posteriores (flechas) del Pe y el TMA, respectivamente.

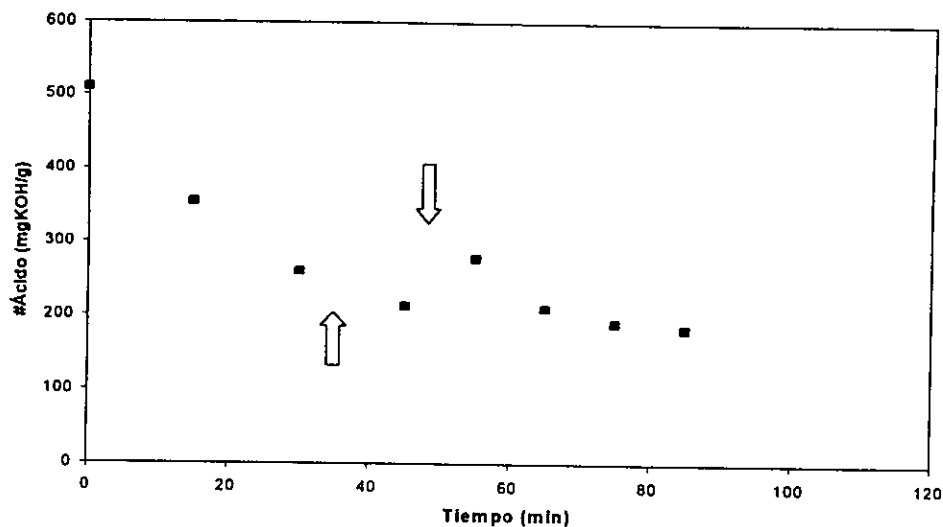


Fig. 3.9. Comportamiento de la reacción entre anhídrido trimelítico, glicerina y pentaeritritol, de acuerdo al diseño II (TMA:1 mol,Glic:1.5 mol,Pe:1 mol,TMA:0.5 mol), a la temperatura de 160°C; Con las adiciones posteriores (flechas) del Pe y el TMA, respectivamente.

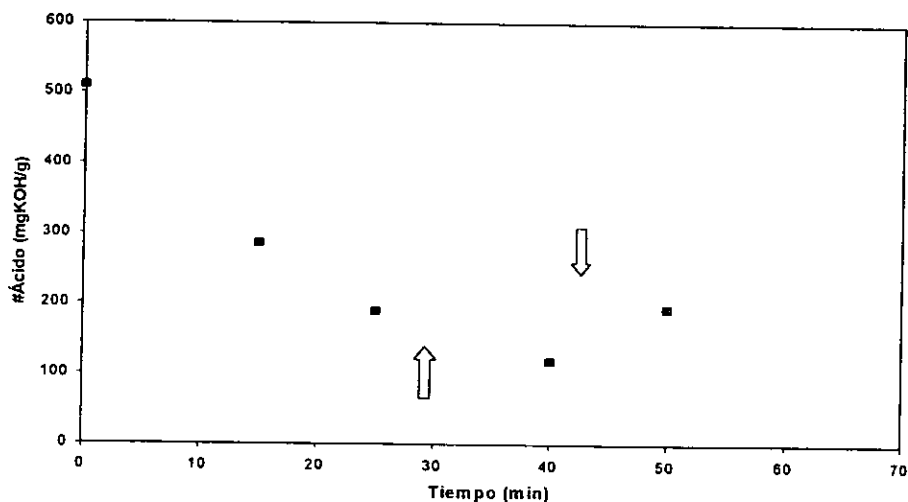


Fig. 3.10. Comportamiento de la reacción entre anhídrido trimelítico, glicerina y pentaeritritol, de acuerdo al diseño II (TMA:1 mol,Glic:1.5 mol,Pe:1 mol,TMA:0.5 mol), a la temperatura de 170°C; Con las adiciones posteriores (flechas) del Pe y el TMA, respectivamente.

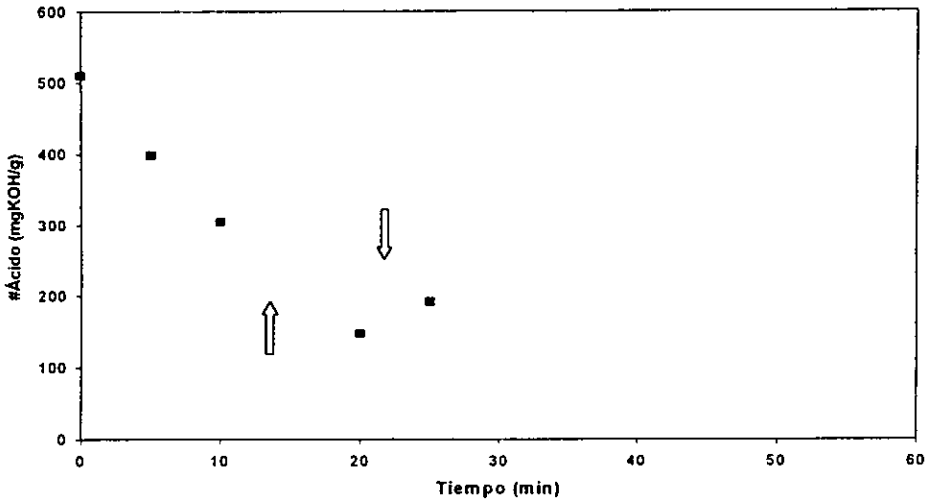


Fig. 3.11. Comportamiento de la reacción entre anhídrido trimelítico, glicerina y pentaeritritol, de acuerdo al diseño II (TMA:1 mol,Glic:1.5 mol,Pe:1 mol,TMA:0.5 mol), a la temperatura de 180°C; Con las adiciones posteriores (flechas) del Pe y el TMA, respectivamente.

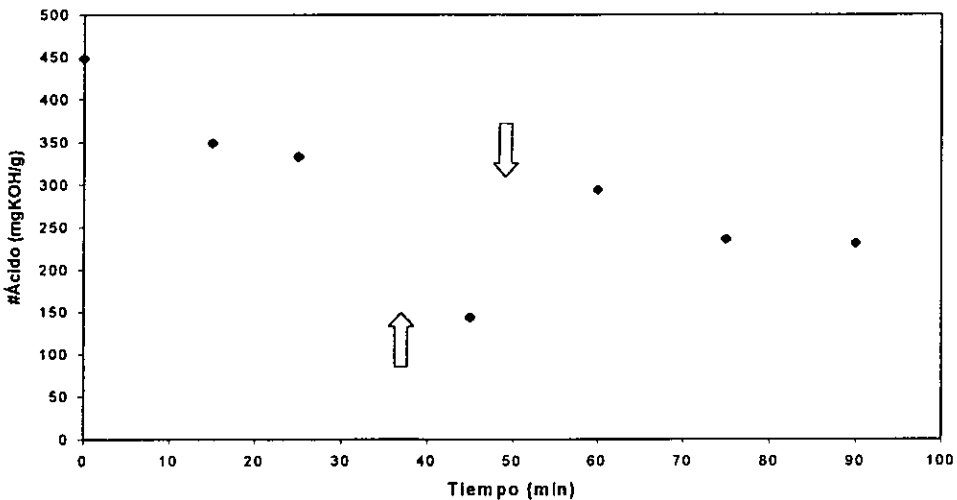


Fig. 3.12. Comportamiento de la reacción entre anhídrido trimelítico, glicerina y pentaeritritol, de acuerdo al diseño III (TMA:1 mol,Glic:2 mol,Pe:1 mol,TMA:0.5 mol), a la temperatura de 150°C; Con las adiciones posteriores (flechas) del Pe y el TMA, respectivamente.

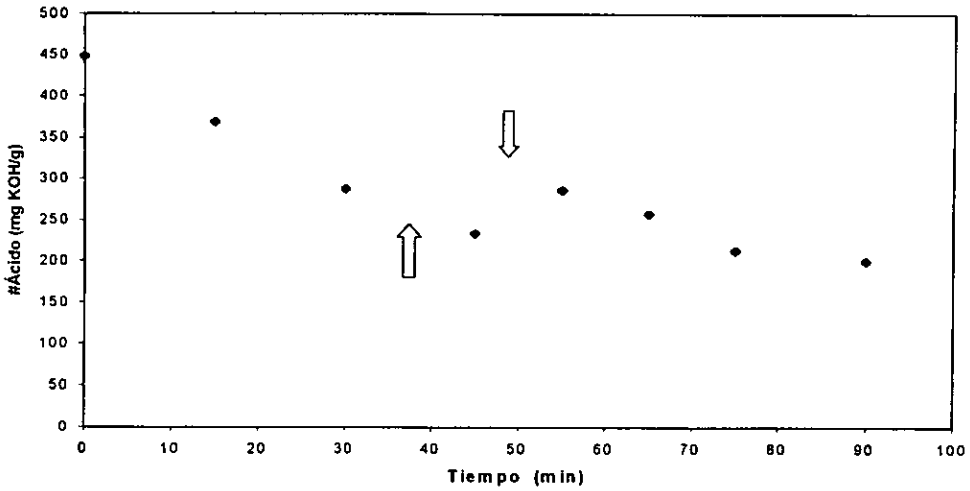


Fig. 3.13. Comportamiento de la reacción entre anhídrido trimelítico, glicerina y pentaeritritol, de acuerdo al diseño III (TMA:1 mol,Glic:2 mol,Pe:1 mol,TMA:0.5 mol), a la temperatura de 160°C; Con las adiciones posteriores (flechas) del Pe y el TMA, respectivamente.

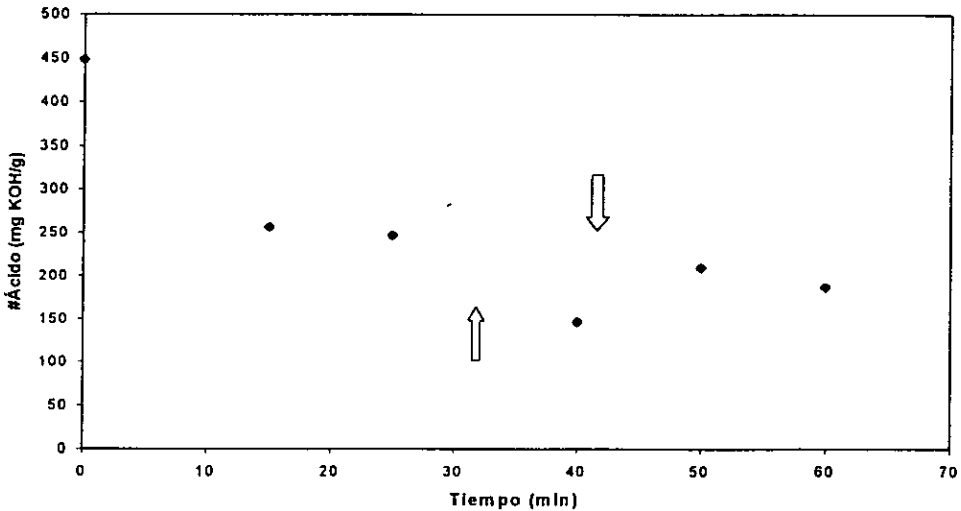


Fig. 3.14. Comportamiento de la reacción entre anhídrido trimelítico, glicerina y pentaeritritol, de acuerdo al diseño III (TMA:1 mol,Glic:2 mol,Pe:1 mol,TMA:0.5 mol), a la temperatura de 170°C; Con las adiciones posteriores (flechas) del Pe y el TMA, respectivamente.

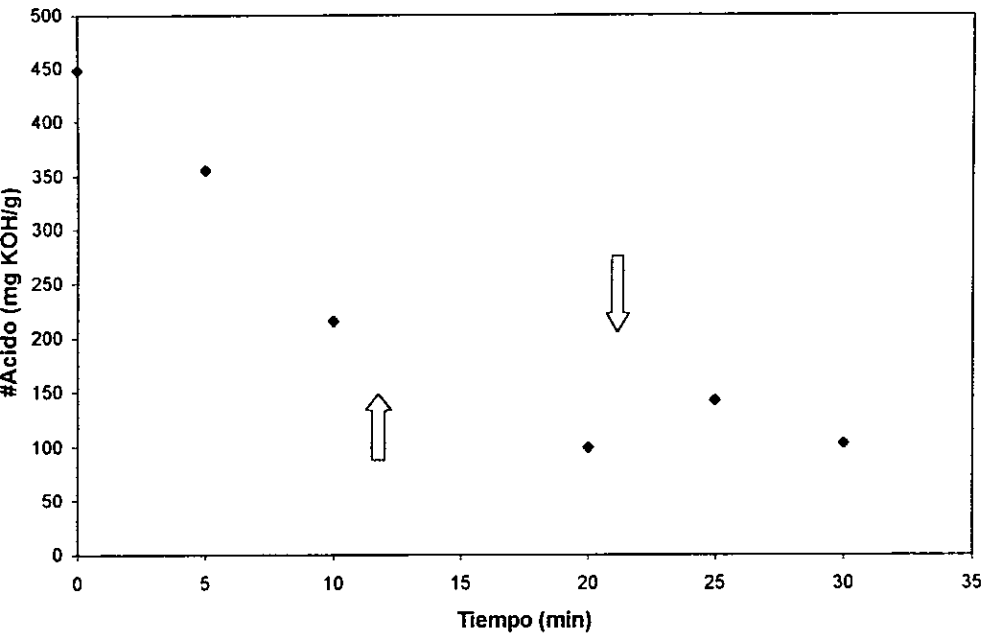


Fig. 3.15. Comportamiento de la reacción entre anhídrido trimelítico, glicerina y pentaeritritol, de acuerdo al diseño III (TMA:1 mol,Glic:2 mol,Pe:1 mol,TMA:0.5 mol), a la temperatura de 180°C; Con las adiciones posteriores (flechas) del Pe y el TMA, respectivamente.

En todas las gráficas anteriores se hace la indicación del momento de la adición tanto del anhídrido trimelítico como del pentaeritritol, así como del valor teórico del número ácido que se tendría inmediatamente después de dicha adición.

Observaciones.

En esta ocasión las condiciones de trabajo fueron favorables debido a que se trabajó a temperaturas elevadas, además se mantuvo siempre en exceso o en proporción estequiométrica a la glicerina.

De manera general, se observó que cuando el TMA y la glicerina estaban en proporciones estequiométricas, a medida que aumentaba la temperatura, la disolución del TMA era más rápida y como consecuencia de ésta, el tiempo de disolución del pentaeritritol era menor. Sin embargo, al adicionar una nueva cantidad de TMA, la disolución ya no era tan rápida aunque seguía siendo afectada por la temperatura de trabajo. La reacción estuvo favorecida por la temperatura por lo que los tiempos de adición de pentaeritritol y TMA que se realizaron para las temperaturas más bajas no eran adecuados para las temperaturas más altas, es decir, los tiempos de adición se realizaron antes de lo que estaba previsto.

También se observó que en los diseños en los que se tenía en exceso a la glicerina, los tiempos de disolución tanto de los reactivos iniciales como los adicionados posteriormente, fueron menores comparados con los obtenidos con cantidades estequiométricas, aunque se observó la misma relación entre estos tiempos y la temperatura.

De manera general, se observó que el poliéster formado aumentaba de viscosidad conforme avanzaba la reacción, su coloración era amarillenta cristalino que al enfriarse formaba una "goma" con la misma coloración pero de consistencia elástica, con excepción de los productos que gelaron que eran sólidos quebradizos. Cabe mencionar que al haber trabajado con una mantilla eléctrica, se trabajó con variaciones de temperatura de $\pm 1^{\circ}\text{C}$, ya que sabemos que la rapidez de la mayoría de las reacciones químicas es altamente sensible a la temperatura.

Tabla 4.3. Resultados de la viscosimetría realizada a 30°C para todas las muestras.

Polimero(clave)	# puntos	b	m	r^2
101-A	5	0.3004	3.004	0.971
101-B	5	0.2744	7.232	0.992
101-C*	4	0.2489	12.201	0.912
101-D	5	0.2811	2.856	0.587
	4	0.2565	3.741	0.803
151-A	5	0.1979	16.047	0.989
151-B*	5	0.1332	43.23	0.957
	4	0.226	36.071	0.999
151-C	--	--	--	--
151-D	5	0.1696	34.48	0.998
201-A	5	0.1665	22.566	0.798
	4	0.281	13.681	0.998
201-B	5	0.3739	1.346	0.972
201-C	5	0.6517	1.569	0.928
	4	0.656	1.234	0.997
201-D*	5	0.4488	0.5996	0.081
	4	0.4306	2.418	0.36

* La reacción alcanzó el punto de gel.

- No se determinó el comportamiento de este producto debido a que no se obtuvo cantidad suficiente, en condiciones óptimas, para obtener resultados confiables.

201-D*. Los valores obtenidos de la regresión lineal no se aceptan como válidos debido a que indican un comportamiento no lineal, el cual probablemente se presenta por la gelación del producto así como una mayor conversión; este comportamiento no se presenta en los demás productos que gelaron.

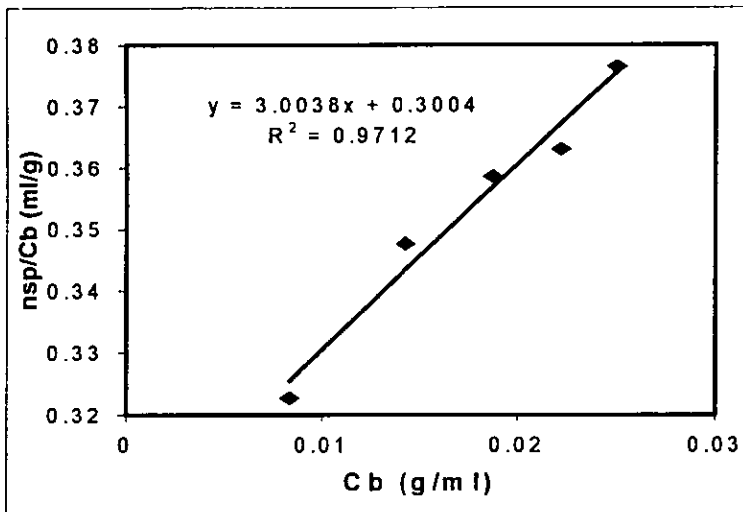


Fig. 3.15. Gráfica para determinar la viscosidad intrínseca del polímero 101-A, a la temperatura de 150°C.

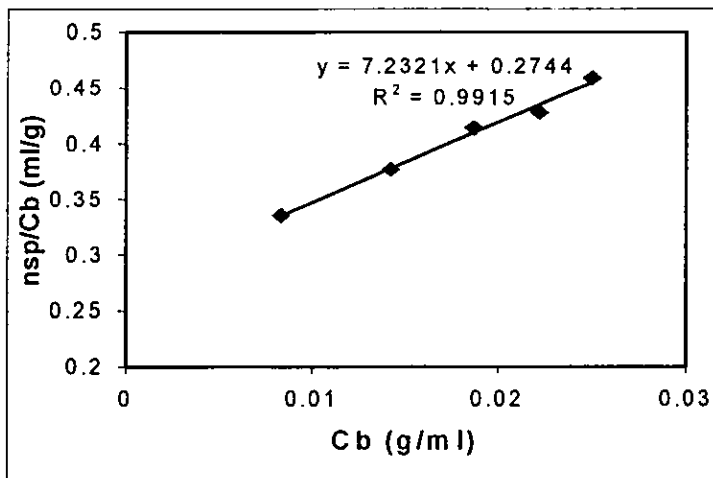


Fig. 3.16. Gráfica para determinar la viscosidad intrínseca del polímero 101-B, a la temperatura de 160°C.

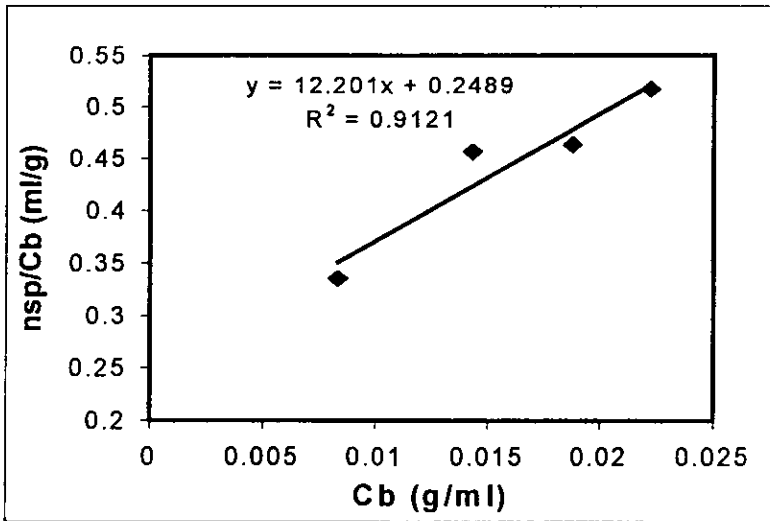


Fig. 3.16. Gráfica para determinar la viscosidad intrínseca del polímero 101-C, a la temperatura de 170°C.

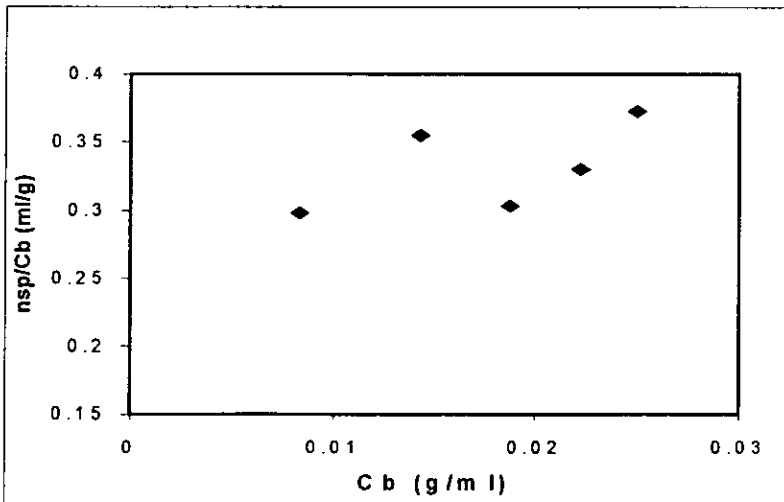


Fig. 3.17. Gráfica para determinar la viscosidad intrínseca del polímero 101-D, a la temperatura de 180°C.

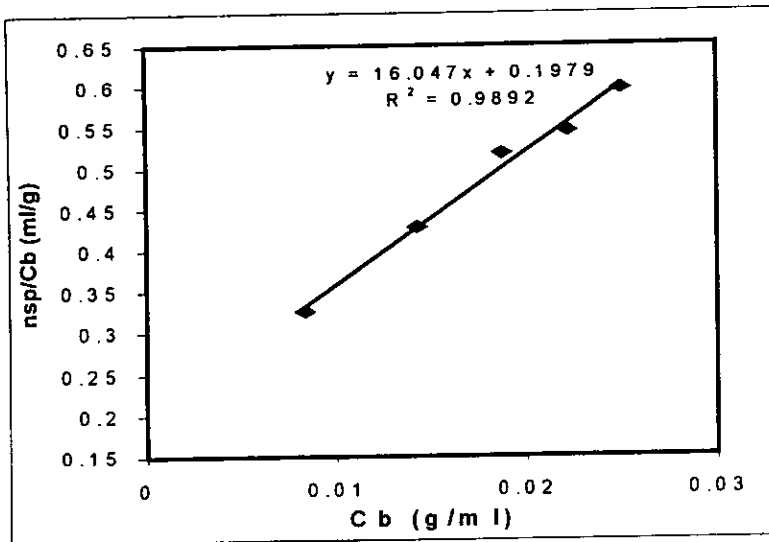


Fig. 3.18. Gráfica para determinar la viscosidad intrínseca del polímero 151-A, a la temperatura de 150°C.

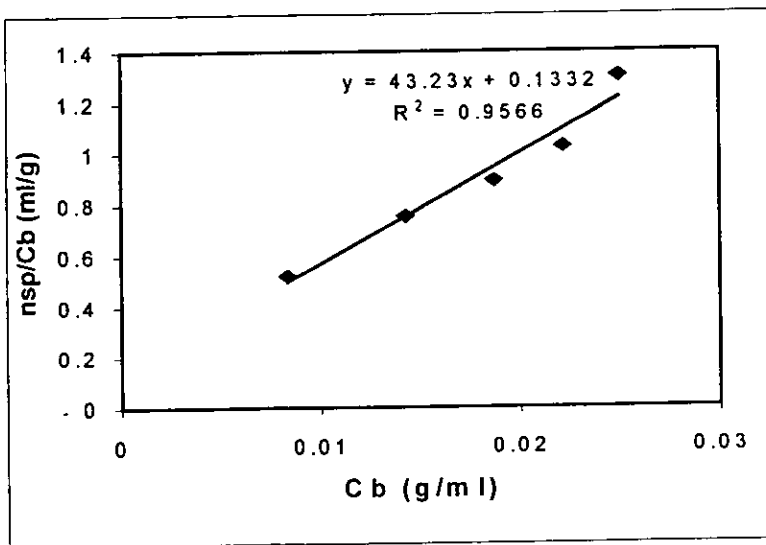


Fig. 3.18. Gráfica para determinar la viscosidad intrínseca del polímero 151-B, a la temperatura de 160°C.

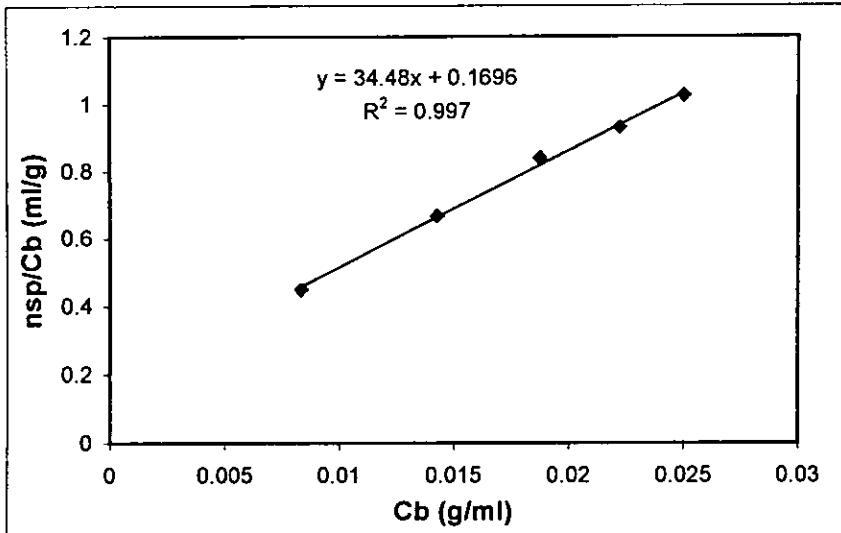


Fig. 3.19. Gráfica para determinar la viscosidad intrínseca del polímero 151-D, a la temperatura de 180°C.

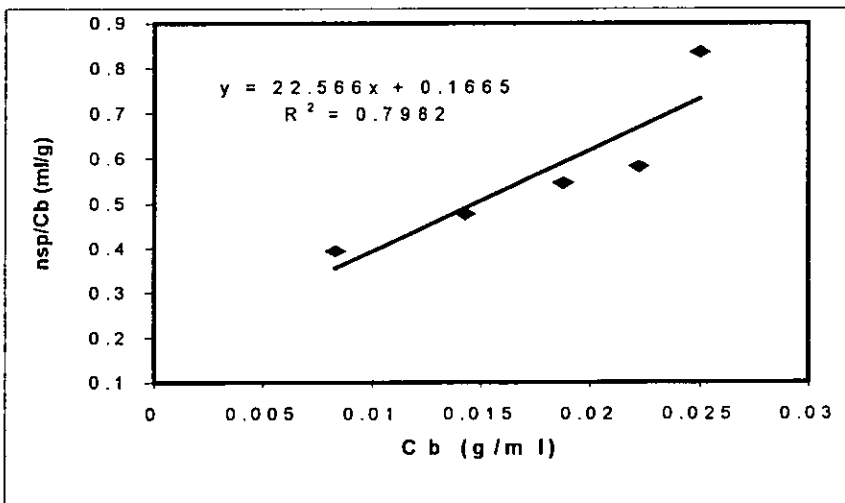


Fig. 3.20. Gráfica para determinar la viscosidad intrínseca del polímero 201-A, a la temperatura de 150°C.

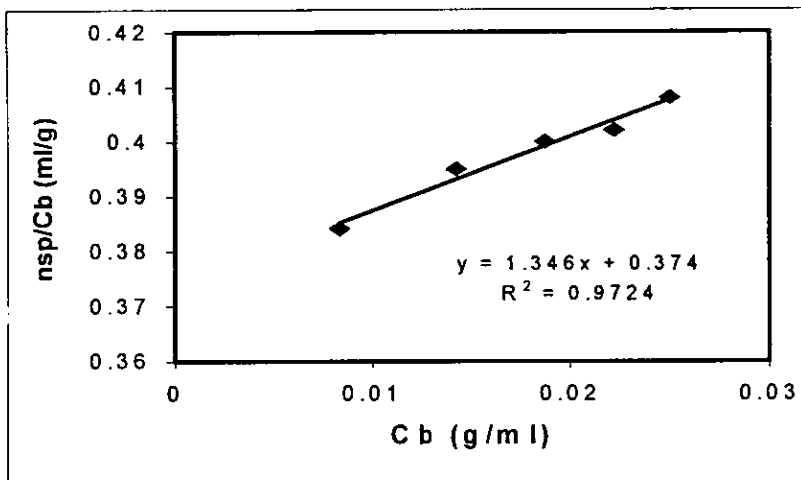


Fig. 3.21. Gráfica para determinar la viscosidad intrínseca del polímero 201-B, a la temperatura de 160°C

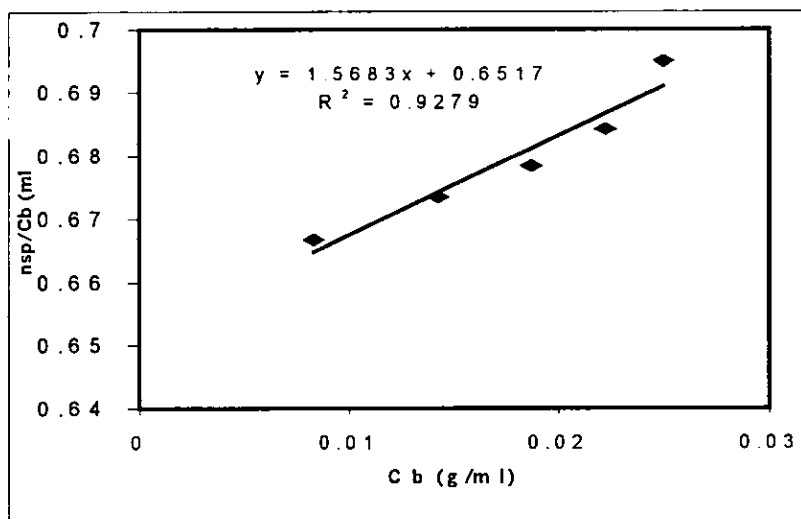


Fig. 3.22. Gráfica para determinar la viscosidad intrínseca del polímero 201-C, a la temperatura de 170°C.

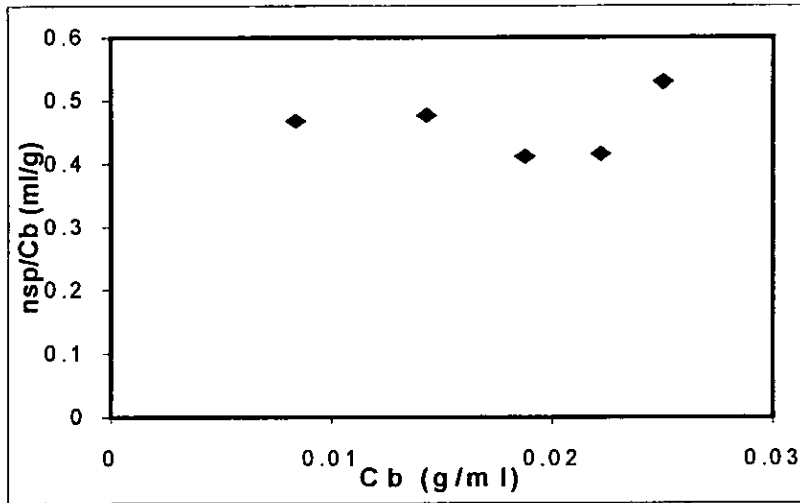


Fig. 3.23. Gráfica para determinar la viscosidad intrínseca del polímero 201-D, a la temperatura de 180°C.

Se puede observar que se hicieron determinaciones para cuatro y cinco puntos en algunos de los productos, lo que se debió a que al considerar cuatro puntos se eliminó el punto que estuviera más alejado del rango permisible o desviación estándar.

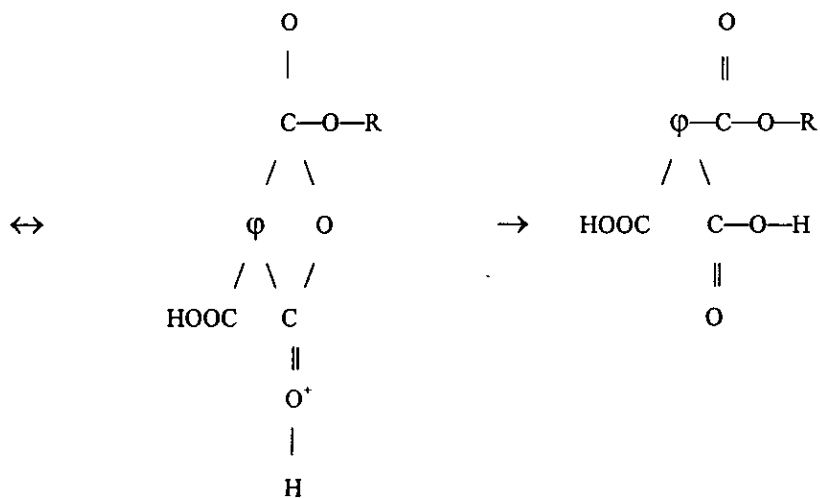
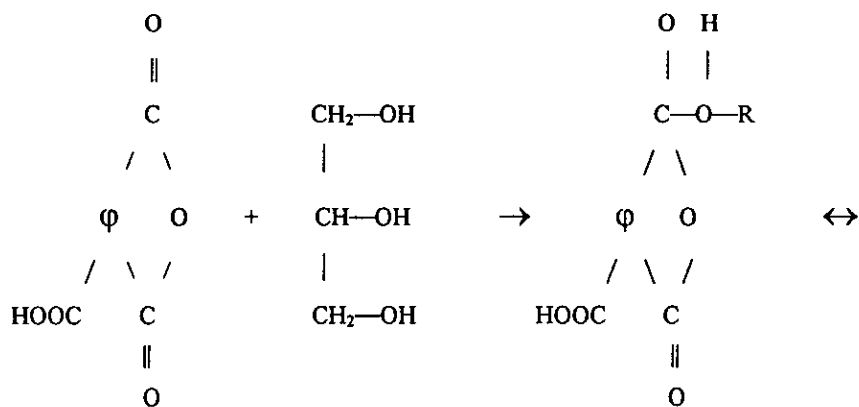
Para realizar la determinación del disolvente con el cual se debía trabajar se buscó que cumpliera con las especificaciones que requiere la técnica, es decir, que disuelva a nuestro polímero y, en nuestro caso, que tenga una concentración mucho mayor que las de las disoluciones con las que se trabajó para evitar interferencias con los grupos COOH del polímero. Por lo tanto, se trabajó con una disolución de sosa al 1% obteniéndose la siguiente relación:

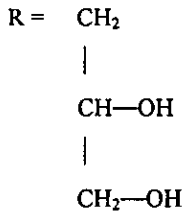
$$\# \text{ equivalentes de NaOH} / \# \text{ equivalentes de TMA} = 115.89$$

Los tiempos de flujo con los que se trabajó son un promedio de tres valores para cada lectura, también se observó que la variación de cada lectura entre los tiempos de flujo para diferentes concentraciones era pequeña.

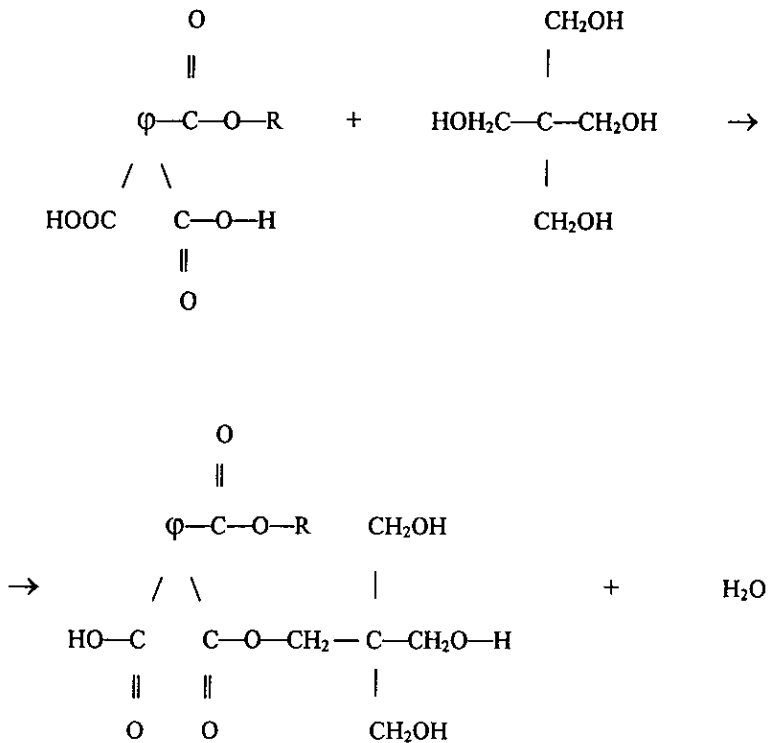
V. ANALISIS DE RESULTADOS.

De acuerdo a la Química Orgánica, el probable mecanismo de reacción que se presenta en esta reacción para el primer hidroxilo es:





En los siguientes pasos de este mecanismo ya se presentaría la formación de una molécula de agua. Además, con la incorporación del pentaeritritol y considerando que reacciona con una molécula de poliéster, se tendría:



En las poliesterificaciones como en muchas otras polimerizaciones, las reacciones que se llevan a cabo son reversibles; es decir que se alcanza un equilibrio cuando aún quedan cantidades apreciables de reactivos; sin embargo, desde el punto de vista práctico; para alcanzar altas conversiones y productos de mayores pesos moleculares, se puede desplazar el equilibrio en la dirección de los productos. En el caso de las poliesterificaciones, esto se logra fácilmente removiendo el agua obtenida como subproducto y, así, aumentar el rendimiento en poliéster. En estas condiciones, se puede considerar a las reacciones como irreversibles con la finalidad de establecer y simplificar la cinética de la reacción de polimerización. La rapidez de reacción es la conversión de los reactivos en productos respecto al tiempo, lo que se relaciona con la probabilidad de que sucedan colisiones o impactos suficientemente energéticos, orientados y efectivos para que se lleve a cabo la reacción.

Por otra parte, la presencia de grupos voluminosos próximos al lugar de la reacción, en el alcohol o en el ácido, disminuye la rapidez de esterificación, es decir que el impedimento estérico afecta la cinética de la reacción sensiblemente aunque es, en principio, independiente del aumento en la viscosidad.

Sin considerar la reversibilidad, la rapidez de reacción se puede expresar como la disminución en la concentración de alguno de los reactivos con respecto al tiempo, o como el aumento en la concentración de los productos. La rapidez de reacción para una polimerización se expresa en términos de las concentraciones de los grupos funcionales de los reactivos, así que se puede decir que la rapidez de polimerización es la rapidez de desaparición de los grupos carboxilos:

$$r = -d[\text{COOH}]/dt = k [\text{COOH}][\text{OH}]$$

Considerando los órdenes de la reacción con respecto a $[\text{COOH}]$ y $[\text{OH}]$ iguales a uno.

Para las reacciones de esterificación, el poliácido actúa como catalizador en ausencia de un ácido fuerte. Por lo tanto, la ecuación anterior puede ser escrita de la siguiente forma:

$$r = -d[\text{COOH}]/dt = k [\text{COOH}]^2[\text{OH}]$$

Considerando la esterificación como una reacción autocatalizada, se tiene una reacción de tercer orden global con una dependencia de segundo orden en la concentración de los grupos carboxilo.

Si las concentraciones de los dos grupos funcionales son muy cercanas a las estequiométricas, la ecuación se simplifica a:

$$r = -d[\text{COOH}]/dt = k [\text{COOH}]^3$$

La cual, también se puede escribir en función de la concentración de los grupos hidroxilo.

En el caso de que las concentraciones no sean las estequiométricas es conveniente utilizar el término de conversión el cual está en función del reactivo limitante (en este caso, $[\text{COOH}]$), de tal manera que la ecuación cambiaría a:

$$r = k [\text{COOH}]^2 [\text{OH}] = k [\text{COOH}]_0^2 (1-x)^2 ([\text{OH}]_0 - x[\text{COOH}]_0)$$

$$\text{definiendo } M = [\text{OH}]_0/[\text{COOH}]_0; \quad M \geq 1 \text{ con } f_{\text{OH}} = f_{\text{COOH}} = 3$$

$$r = k [\text{COOH}]_0^2 (1-x)^2 [\text{COOH}]_0(M - x)$$

$$r = k [\text{COOH}]_0^3 (1-x)^2 (M - x)$$

x = fracción de los grupos funcionales, hidroxilos o carboxilos, que han reaccionado al tiempo $t = (N_{\text{COOH}_0} - N_{\text{COOH}}) / N_{\text{COOH}_0} \approx ([\text{COOH}]_0 - [\text{COOH}]) / [\text{COOH}]_0$.

La primera reacción entre la glicerina y el TMA se realizó para saber como se comportaba la reacción. De los resultados podemos observar que la reacción presenta un comportamiento similar a las diferentes temperaturas, el cual, generalmente, en las poliesterificaciones es de una reacción de tercer orden, como se mencionó anteriormente.

Se realizaron las gráficas de $1/(1-x)$ vs tiempo y $1/\#Acido$ vs tiempo, en las que se considera a la reacción como de segundo orden y en cantidades estequiométricas. Las siguientes gráficas son $1/(1-x)(M-x)$ vs tiempo y $1/(1-x)^2(M-x)$, de las cuales, la primera toma en cuenta la utilización de concentraciones diferentes de los reactivos y la segunda, además de esto, considera la autocatalización.

El manejo de estos datos se realizó con la finalidad de observar la importancia de considerar a nuestra reacción autocatalizada o no, así como también observar el efecto que se tiene al utilizar alguno de los reactivos en exceso. Este efecto, se manifestará directamente en nuestra ecuación de cinética en la variable M.

Los valores reportados están con el mismo orden con el que se trabajó en los resultados y en la metodología, es decir, van en orden creciente de la relación OH/COOH .

Tabla 5.1. Ajuste de la reacción entre glicerina y anhídrido trimelítico considerándola de segundo orden.

Temperatura(°C)	m		b		r^2	
	$1/(1-x)$	$1/\#Acido$	$1/(1-x)$	$1/\#Acido$	\otimes	\oplus
120	3.0351E-3	4.3146E-6	0.9686	1.3726E-3	0.903	0.918
130	5.2810E-3	7.4755E-6	0.9242	1.3078E-3	0.904	0.903
150	0.01137	1.6145E-5	0.9881	1.3970E-3	0.971	0.971
120	4.0722E-3	6.8767E-6	0.971	1.6397E-3	0.971	0.971
130	4.6190E-3	7.8004E-6	1.0529	1.7780E-3	0.968	0.968
150	5.6390E-3	9.5221E-6	1.2429	2.0988E-3	0.835	0.835
160	8.9970E-3	1.5194E-5	1.1909	2.0111E-3	0.845	0.845
150	1.0048E-2	2.5471E-5	1.0975	2.7829E-3	0.975	0.975
170	0.01923	4.8776E-5	1.2114	3.0718E-3	0.959	0.959
170*	0.02048	5.1946E-5	1.0998	2.7887E-3	0.992	0.992

$\otimes 1/(1-x) \oplus 1/\#Acido$

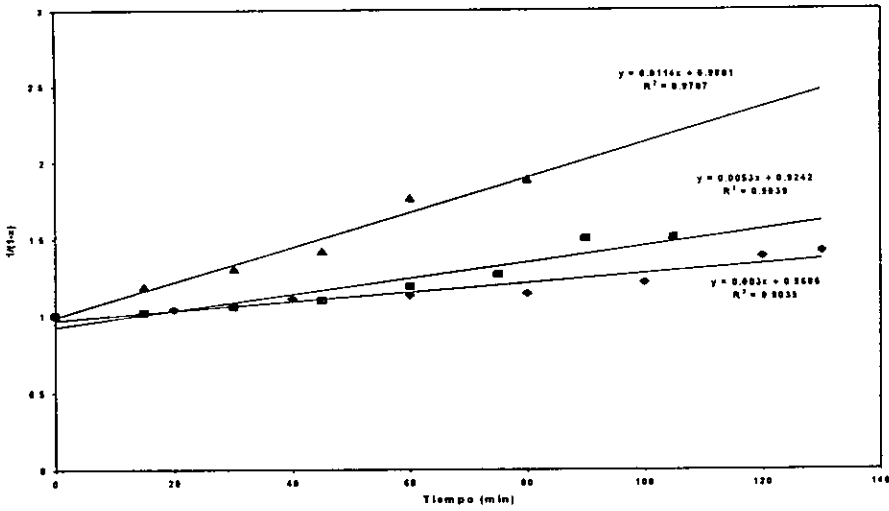


Fig. 5.1. Gráfica que muestra el ajuste de la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina en una relación 1:0.5, considerándola de segundo orden, a las temperaturas de 120°C (\diamond), 130°C (\square) y 150°C (Δ).

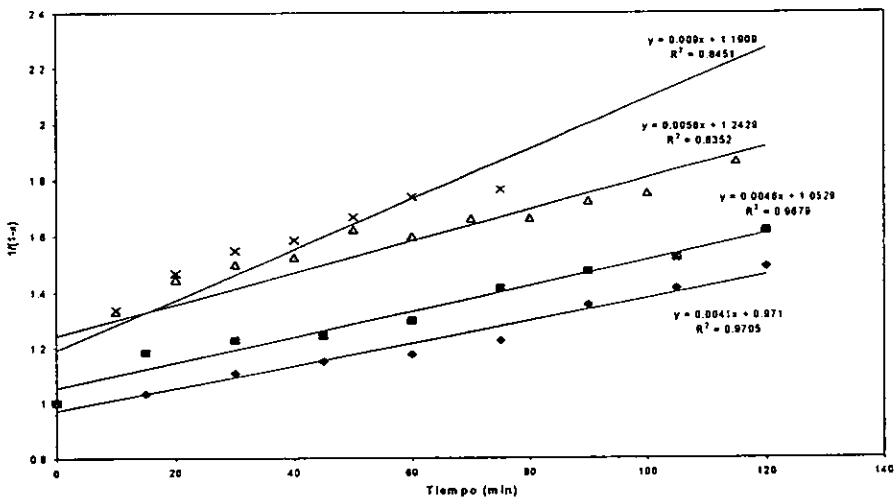


Fig. 5.2. Gráfica que muestra el ajuste de la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina en una relación 1:1, considerándola de segundo orden, a las temperaturas de 120°C (\diamond), 130°C (\square), 150°C (Δ) y 160°C (\times).

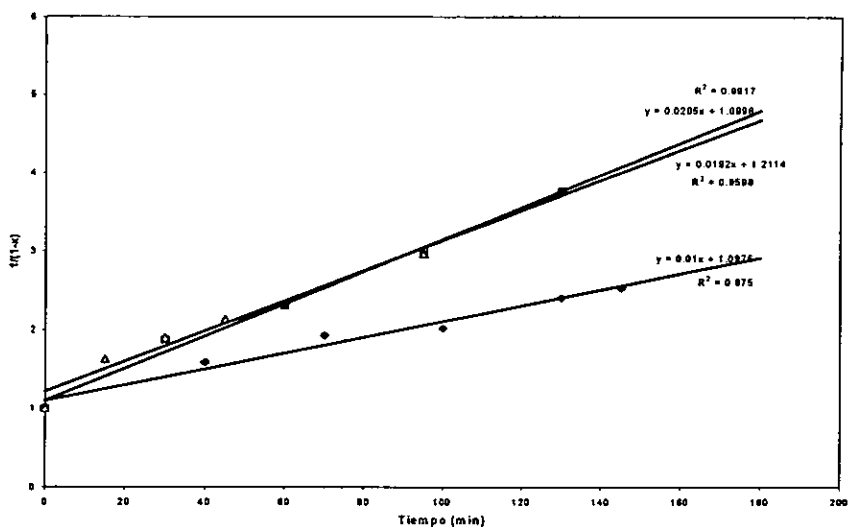


Fig. 5.3. Gráfica que muestra el ajuste de la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina en una relación 1:2.5, considerándola de segundo orden, a las temperaturas de 150°C (♦), 170°C* (□) y 170°C (Δ).

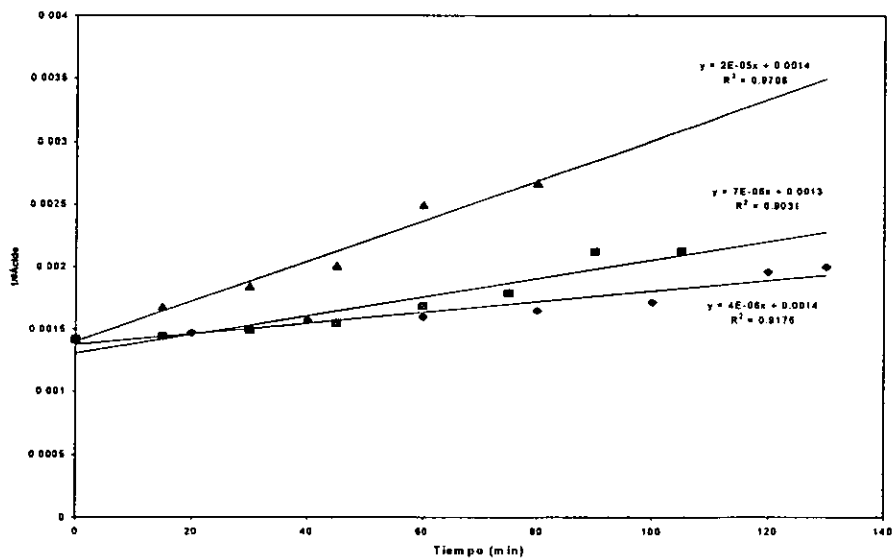


Fig. 5.4. Gráfica que muestra el ajuste de la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina en una relación 1:0.5, considerándola de segundo orden, a las temperaturas de 120°C (♦), 130°C (□) y 150°C (Δ).

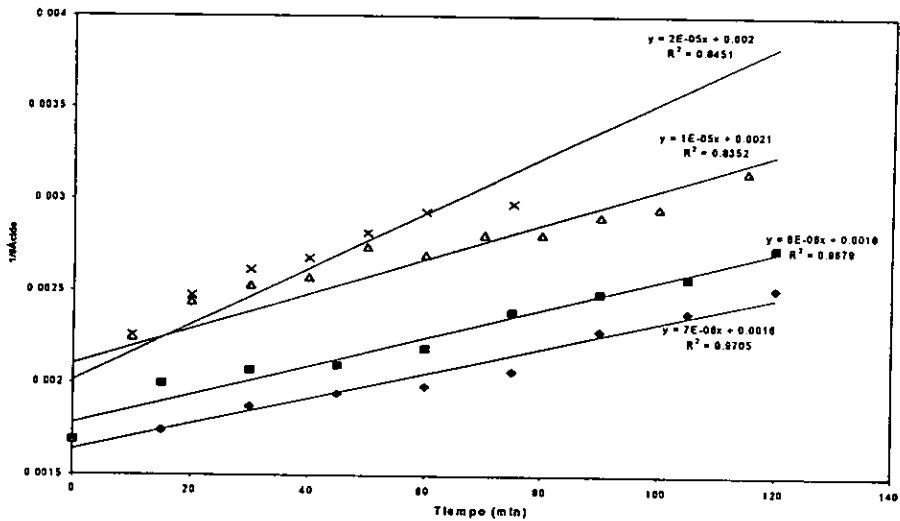


Fig. 5.5. Gráfica que muestra el ajuste de la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina en una relación 1:1, considerándola de segundo orden, a las temperaturas de 120°C (♦), 130°C (□), 150°C (Δ) y 160°C (x).

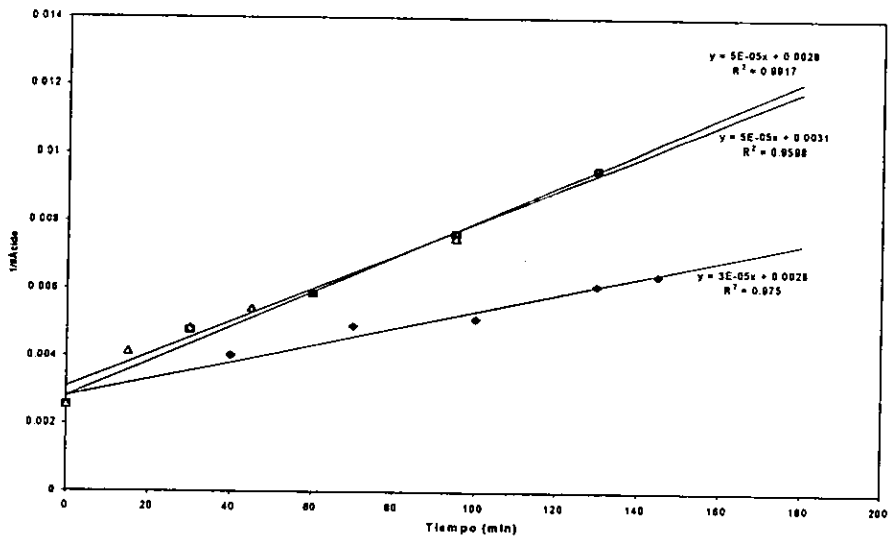


Fig. 5.6. Gráfica que muestra el ajuste de la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina en una relación 1:2.5, considerándola de segundo orden, a las temperaturas de 150°C (♦) y 170°C* (Δ).

Tabla 5.2. Ajuste de la reacción entre glicerina y anhídrido trimelítico considerándola de tercer orden (autocatalizada).

Temperatura(°C)	m		b		r^2	
	$1/(1-x)(M-x)$	$1/(1-x)^2(M-x)$	$1/(1-x)(M-x)$	$1/(1-x)^2(M-x)$	♣	☆
120	2.4043E-3	4.8891E-3	0.4731	0.4311	0.897	0.869
130	4.2190E-3	8.9094E-3	0.4375	0.3532	0.896	0.867
150	9.4281E-3	0.02362	0.4819	0.3753	0.967	0.946
120	1.0051E-2	-	0.8996	-	0.954	-
130	1.2239E-2	-	1.0679	-	0.972	-
150	1.6787E-2	-	1.5361	-	0.894	-
160	2.5861E-2	-	1.4179	-	0.900	-
150	5.4871E-3	0.02051	0.5268	0.2979	0.972	0.962
170	1.0452E-2	0.04452	0.6161	0.4657	0.999	0.994
170*	1.2220E-2	0.06331	0.5092	0.6283	0.992	0.967

♣ $1/(1-x)(M-x)$; ☆ $1/(1-x)^2(M-x)$.

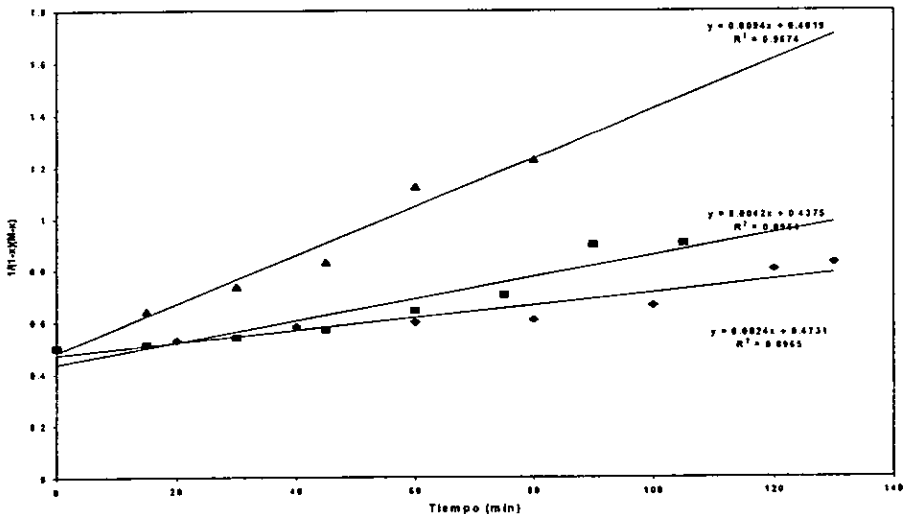


Fig. 5.7. Gráfica que muestra el ajuste de la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina en una relación 1:0.5, considerándola de tercer orden, a las temperaturas de 120°C (♦), 130°C (□) y 150°C (Δ).

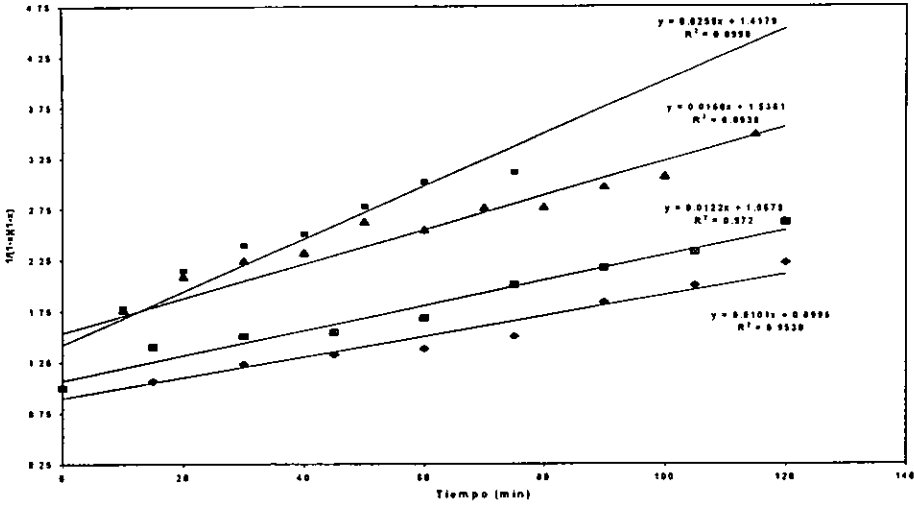


Fig. 5.8. Gráfica que muestra el ajuste de la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina en una relación 1:1, considerándola de tercer orden, a las temperaturas de 120°C (♦), 130°C (◻), 150°C (Δ) y 160°C (x).

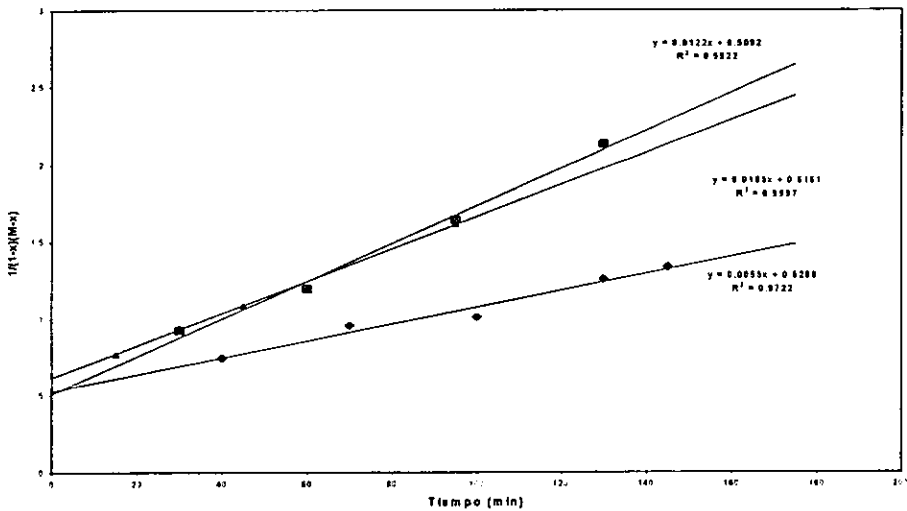


Fig. 5.9. Gráfica que muestra el ajuste de la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina en una relación 1:2.5, considerándola de tercer orden, a las temperaturas de 150°C (♦), 170°C (◻) y 170°C (Δ).

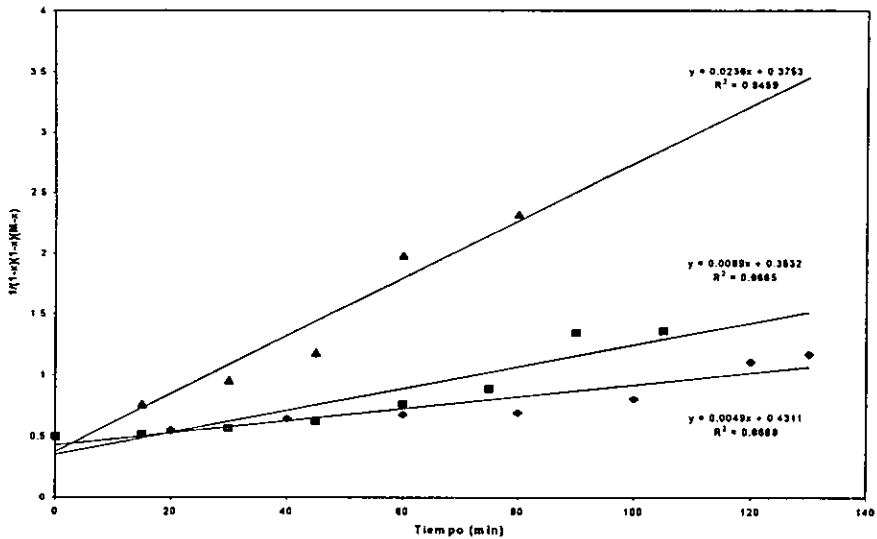


Fig. 5.10. Gráfica que muestra el ajuste de la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina en una relación 1:0.5, considerándola de tercer orden (autocatalizada), a las temperaturas de 120°C (♦), 130°C (□) y 150°C (Δ).

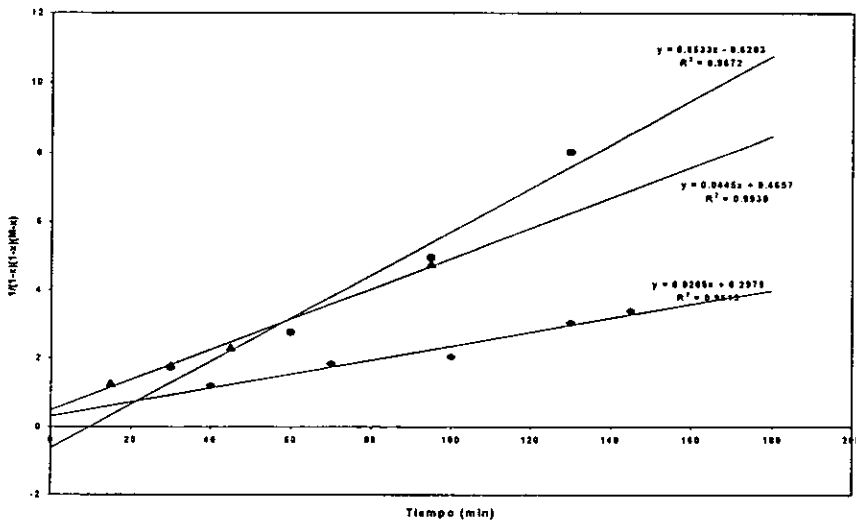


Fig. 5.11. Gráfica que muestra el ajuste de la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina en una relación 1:2.5, considerándola de tercer orden (autocatalizada), a las temperaturas de 150°C (♦), 170°C* (□) y 170°C (Δ).

En las tablas se reportaron los valores de la pendiente (m), la ordenada al origen (b) así como el factor de correlación (r^2). El valor reportado con asterisco para la temperatura de 170°C es el correcto, como se mencionó en las observaciones.

De los resultados reportados en las mismas, se puede observar que sí existe una diferencia considerable entre considerar una reacción de segundo orden y una de tercero, aunque los valores del coeficiente de correlación son relativamente altos, si los comparamos con los obtenidos en las demás correlaciones.

En la tabla 6.2, se observa más claramente el efecto de considerar cantidades no estequiométricas, ya que los valores reportados son muy similares a pesar de que el primer cálculo se realizó considerando una reacción de segundo orden. Esto se debe a que los valores de M no son muy grandes, más bien son aproximados a la unidad, por esta razón, se tendría aproximadamente la siguiente ecuación: $1/(1-x)^2$, lo que indica que se tienen concentraciones de los dos grupos funcionales muy cercanas a las estequiométricas.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede observar que los valores de la pendiente, en todos los casos, aumenta conforme aumenta la temperatura y cabe mencionar que este valor de la pendiente es el que está directamente relacionado con el valor de la rapidez de reacción. Sin embargo, esta tendencia no se observa con los valores de la ordenada al origen, los cuales no deberían verse afectados con la temperatura ya que se relacionan con los datos de concentración iniciales.

Por otra parte, al variar la relación de grupos OH/COOH , sobretodo para la segunda tabla, los valores más altos se obtienen cuando se trabajó con cantidades estequiométricas y los más chicos, cuando se tuvo en exceso al anhídrido trimelítico. A diferencia de estos resultados, la tabla 4 muestra que los valores más altos se obtienen al trabajar con exceso de grupos OH , ya que con la adición de la glicerina, la cual tiene tres grupos OH , dos con la misma reactividad, puede provocar que la reacción se vea favorecida hacia la formación del polímero en menos tiempo.

En las gráficas de los diseños siguientes se observaron dos cambios bruscos en la tendencia de la reacción los cuales se presentaron al momento de las adiciones de pentaeritritol y TMA; por lo tanto la rapidez de reacción es diferente debido a que se cambió la reacción al introducir un nuevo reactivo. El comportamiento de la reacción se puede dividir en tres, debido a que éste se ve afectado al inicio, cuando adicionamos TMA y glicerina; al momento de adicionar el pentaeritritol, el comportamiento de la reacción cambia al variar las concentraciones y, finalmente al adicionar el TMA vuelve a cambiar. El cambio que se observa en la ecuación, para un mismo diseño, se debe primordialmente al cambio en las concentraciones tanto de los grupos [COOH] como de los grupos [OH], lo que se refleja directamente en el valor de M que es la relación de [COOH] y [OH] al inicio de cada etapa. Se determinaron los valores teóricos del número ácido que se obtendrían al momento de adicionar tanto el pentaeritritol como el anhídrido trimelítico, el cálculo de éstos, considera los efectos de dilución y/o concentración de toda la mezcla para cada uno de los reactivos así como el hecho de que se está extrayendo "toda" el agua que se produce, de la siguiente manera:

$$\#Ácido_{(@30min)} = (m_T/m_T + m_{PE \text{ adicionada}}) * \#A_{\text{anterior}}$$

$$\#Ácido_{(@45min)} = (\#A_{\text{anterior}} * m_T) + (\#A_{TMA} * m_{TMA \text{ adicionada}}) / m_T + m_{TMA}$$

m_T : masa total

m_{PE} : masa de pentaeritritol

m_{TMA} : masa de anhídrido trimelítico

$\#A$: número ácido

Tabla 5.3. Valores del número ácido, al momento de las adiciones, para la reacción entre glicerina, anhídrido trimelítico y pentaeritritol.

	Relación Glic/TMA	Temperatura (°C)	#Acido @ 30 min.	# Acido @ 45 min.
DISEÑO I Sin exceso de glicerina	1/1	150	295.131	378.299
		160	270.9496	356.864
		170	252.869*	366.331*
		180	260.998*	364.361*
DISEÑO II Exceso de glicerina	1.5/1	150	235.001	345.541
		160	184.330	325.991
		170	133.531*	248.065*
		180	215.651*	271.246*
DISEÑO III Exceso de glicerina	2/1	150	157.394	318.903
		160	210.488	334.149
		170	181.12*	261.529*
		180	157.824*	221.592*

* A las temperaturas de 170°C y 180°C no se consideraron los mismos tiempos de adición

- A 170°C, los tiempos fueron 25min y 43min, aproximadamente;
- A 180°C, los tiempos fueron 12min y 22min, aproximadamente.

Con los resultados obtenidos de las gráficas anteriores, para las reacciones de anhídrido trimelítico con glicerina, se aplicó la ecuación de Arrhenius; con la finalidad de obtener un estimado del valor de la constante de Arrhenius y de la energía de activación (valores que son importantes en el estudio de la cinética de cualquier reacción):

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

donde: k = constante de rapidez de reacción

A = constante de Arrhenius (# de choques efectivos)

E_a = energía de activación

Si trazamos la gráfica de $\ln k$ vs $1/T$, de acuerdo con la ecuación, se obtendrá:

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A$$

en la cual la pendiente $m = -E_a/R$ y la ordenada al origen $b = \ln A$.

Tabla 5.4. Ajuste de la ecuación de Arrhenius para la reacción entre glicerina y anhídrido trimelítico considerándola de segundo orden.

COOH:OH	m		b		r^2	
	1/(1-x)	1/#Ácido	1/(1-x)	1/#Ácido	⊗	⊕
1:0.5	-7725.1	-7223	12.618	6.0555	0.994	0.994
1:1	-3018.5	-3018.5	2.1242	-4.2595	0.865	0.865
1:2.5	-6242.7	-6248.1	10.152	4.1871	0.998	0.998

⊗ 1/(1-x) ⊕ 1/#Ácido

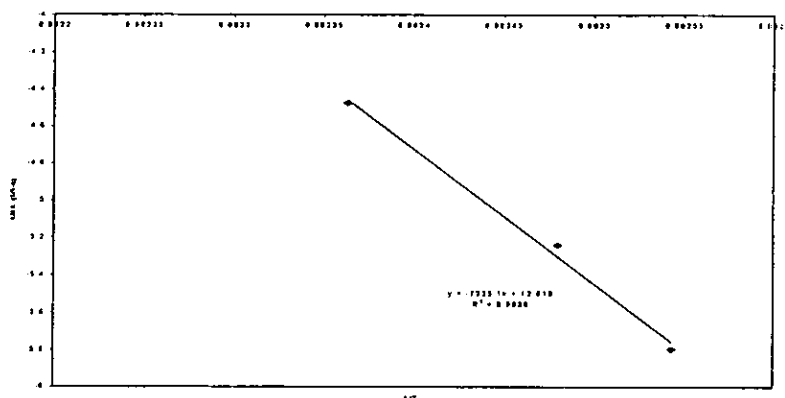


Fig. 5.12. Gráfica para el ajuste de la ecuación de Arrhenius, considerando a la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina, en una relación de 1:0.5, como de segundo orden.

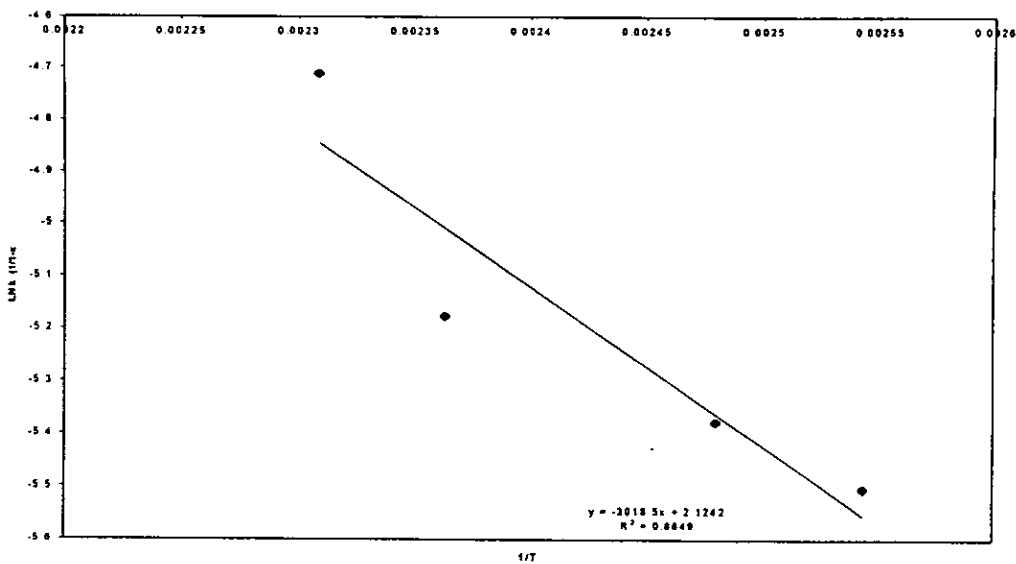


Fig. 5.13. Gráfica para el ajuste de la ecuación de Arrhenius, considerando a la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina, en una relación de 1:1, como de segundo orden.

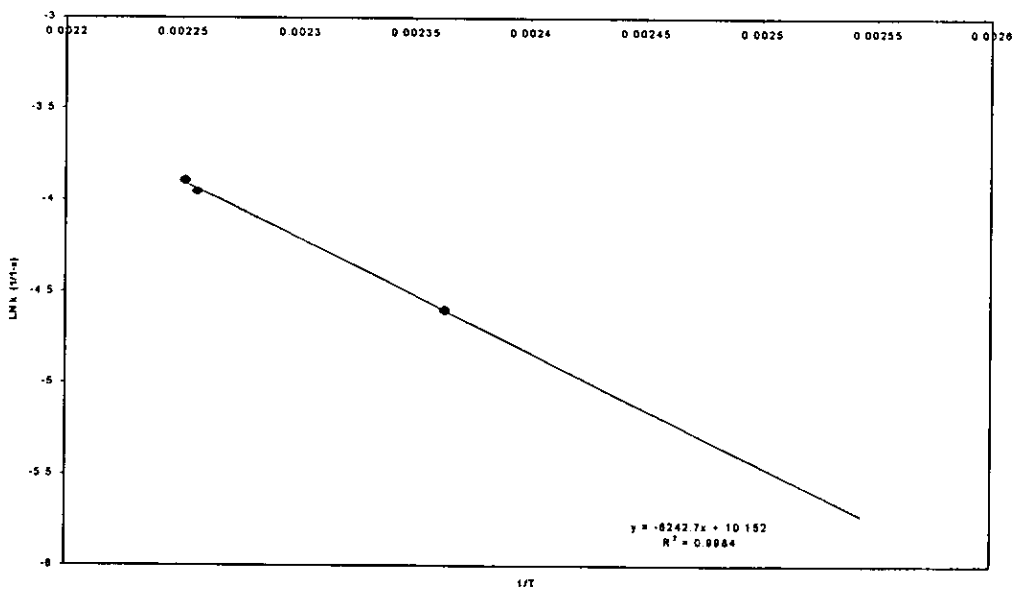


Fig. 5.14. Gráfica para el ajuste de la ecuación de Arrhenius, considerando a la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina, en una relación de 1:2.5, como de segundo orden.

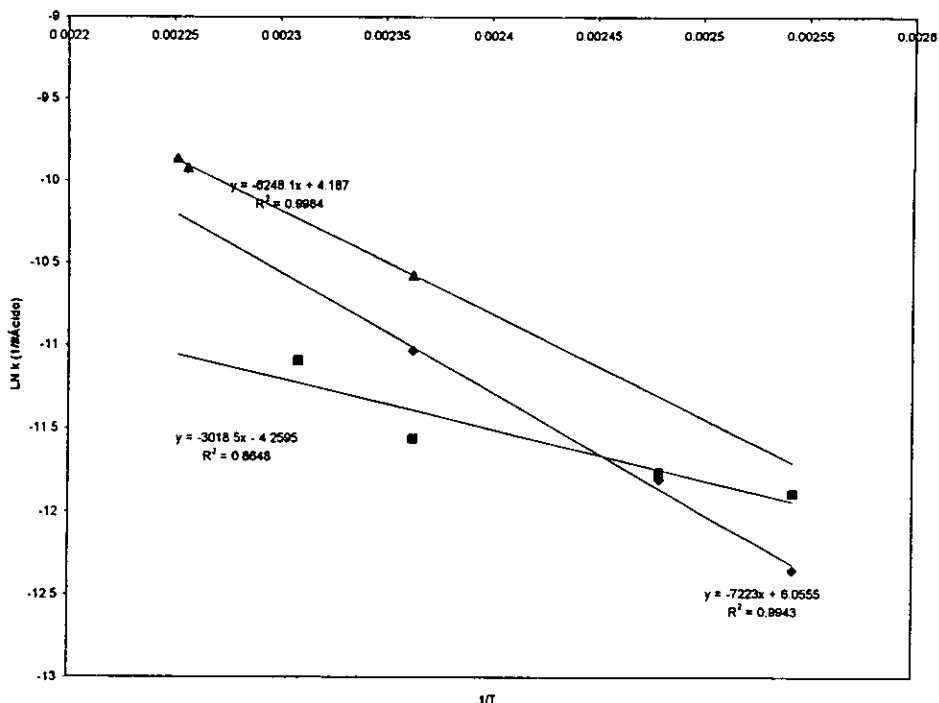


Fig.5.15. Gráfica para el ajuste de la ecuación de Arrhenius, considerando a la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina como de segundo orden, a las relaciones de 1:0.5 (◆), 1:1 (□) y 1:2.5 (△).

Tabla 5.5. Ajuste de la ecuación de Arrhenius para la reacción entre glicerina y anhídrido trimelítico considerándola de tercer orden (autocatalizada).

COOH:OH	m		b		r²	
	$1/(1-x)(M-x)$	$1/(1-x)^2(M-x)$	$1/(1-x)(M-x)$	$1/(1-x)^2(M-x)$	⊕	☆
1:0.5	-7486.6	-8681.6	13.048	16.782	0.996	0.999
1:1	-3742.1		4.8842		0.946	
1:2.5	-6656	-8808.1	10.521	16.921	0.979	0.929

⊕ $1/(1-x)(M-x)$; ☆ $1/(1-x)^2(M-x)$.

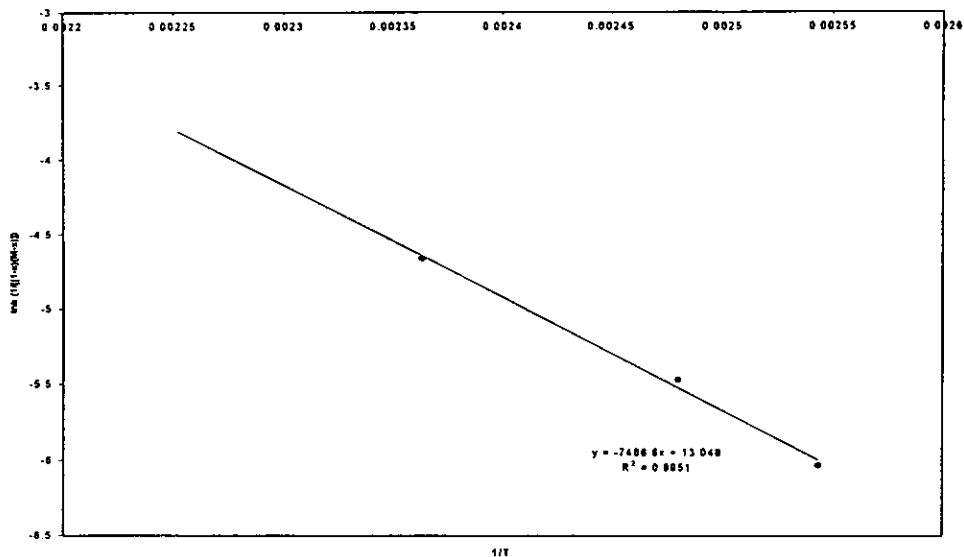


Fig. 5.16. Gráfica para el ajuste de la ecuación de Arrhenius, considerando a la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina, en una relación de 1:0.5, como de tercer orden.

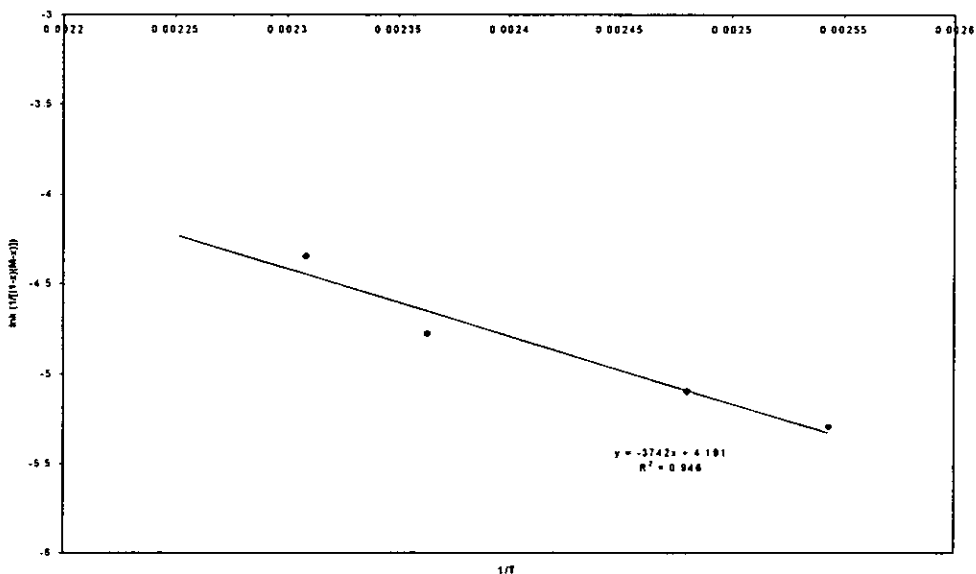


Fig. 5.17. Gráfica para el ajuste de la ecuación de Arrhenius, considerando a la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina, en una relación de 1:1, como de tercer orden.

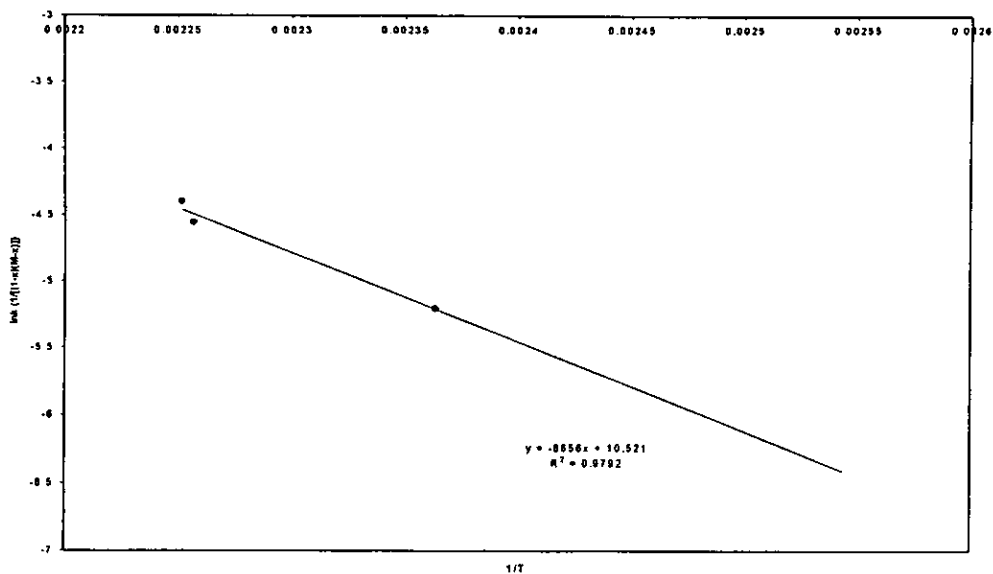


Fig. 5.18. Gráfica para el ajuste de la ecuación de Arrhenius, considerando a la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina, en una relación de 1:2.5, como de tercer orden.

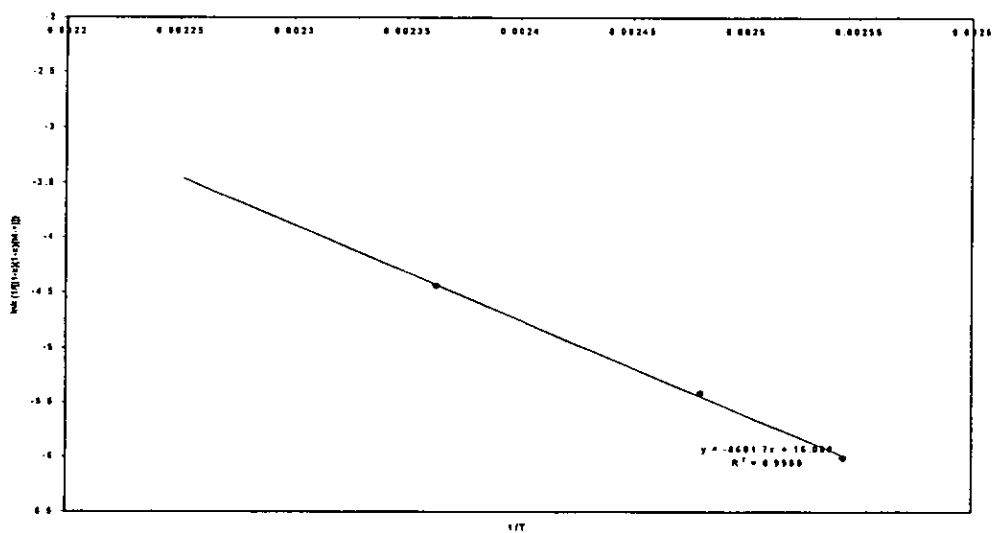


Fig. 5.19. Gráfica para el ajuste de la ecuación de Arrhenius, considerando a la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina, en una relación de 1:0.5, como de tercer orden (autocatalizada).

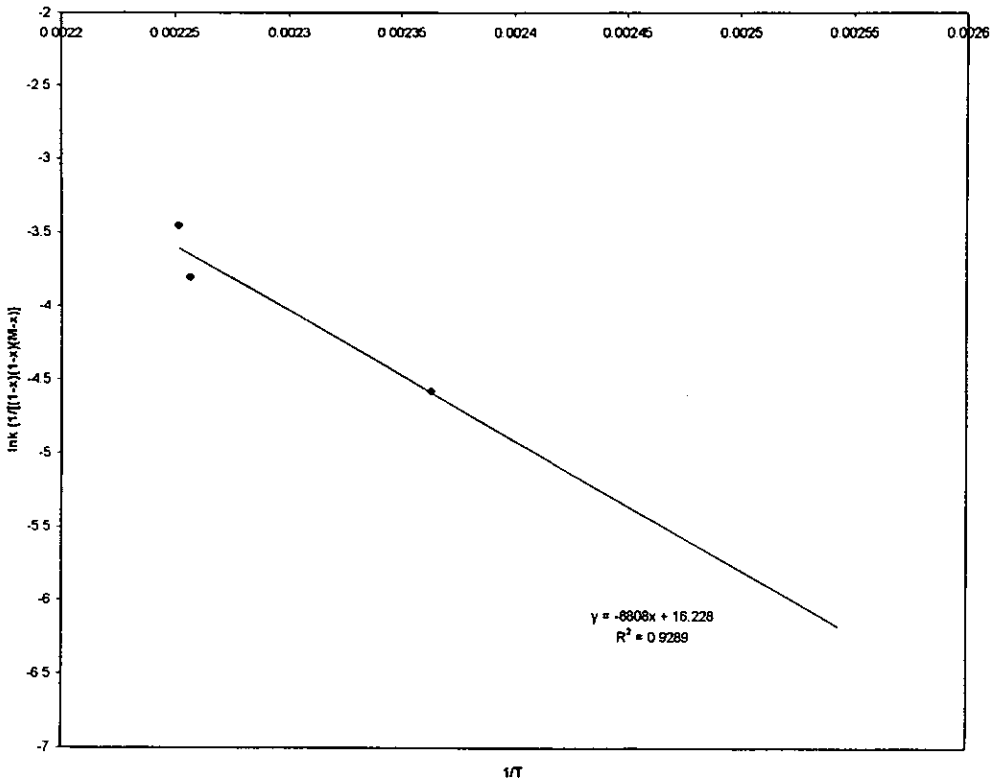


Fig. 5.20. Gráfica para el ajuste de la ecuación de Arrhenius, considerando a la reacción entre anhídrido trimelítico y glicerina, en una relación de 1:2.5, como de tercer orden (autocatalizada)

Tabla 5.6. Valores de la energía de activación y de la constante de Arrhenius de la reacción entre glicerina y anhídrido trimelítico considerándola de segundo orden.

COOH:OH	Ea(cal/mol)		A (l/mol min)	
	1/(1-x)	1/#Acido	1/(1-x)	1/#Acido
1:0.5	3889.7784	3636.9587	301944.952	426.4521
1:1	1519.8892	1519.8892	8.3662	0.014129
1:2.5	3143.3535	3146.0725	25642.3356	65.8316

Tabla 5.7. Valores de la energía de activación y de la constante de Arrhenius de la reacción entre glicerina y anhídrido trimelítico considerándola de tercer orden (autocatalizada).

COOH:OH	Ea(cal/mol)		A (l ² /mol ² min)	
	1/(1-x)(M-x)	1/(1-x) ² (M-x)	1/(1-x)(M-x)	1/(1-x) ² (M-x)
1:0.5	3769.6878	4371.3998	464167.148	19423612.1
1:1	1884.2397		132.1847	
1:2.5	3351.4602	4435.1957	37086.1921	22320140.7

De las tablas 6 y 7, se puede analizar que si existe en exceso uno de los reactivos provoca un aumento en la rapidez de reacción. Esto mismo ocurriría si aumentamos la temperatura, para una determinada energía de activación, al existir una relación exponencial, si se presenta una variación en la temperatura conduce a un gran cambio en el número de colisiones suficientemente energéticas (A) y, en consecuencia, en la rapidez de reacción.

A los resultados de las reacciones con pentaeritritol se les puede realizar el mismo análisis que se le realizó a las reacciones sin pentaeritritol; sin embargo, tendremos pocos datos con los cuales trabajar durante cada etapa. Por esta razón, se presentan sólo algunas de las regresiones lineales para cada reacción. El comportamiento de la reacción debe ser muy similar al obtenido para la reacción entre TMA y glicerina, debido a que en realidad la reacción se lleva a cabo entre los grupos hidroxilo y los grupos carboxilo. La diferencia estribaría en que al adicionar el pentaeritritol, se están agregando cuatro grupos hidroxilo con el mismo grado de reactividad, lo que provocaría que la reacción fuera más rápida; además de esto, se observaría el efecto de adicionar o dosificar a alguno de los reactivos una vez iniciada la reacción. Para caracterizar a nuestros productos se realizó una prueba de viscosimetría en donde, de acuerdo con los resultados, se observa que a medida que aumentamos el exceso de glicerina obtenemos un mayor avance en la reacción, sin que necesariamente se llegue a la gelación. Cuando en la reacción se utilizan cantidades estequiométricas de los reactivos, se puede asegurar que se alcanzará el punto de gel a determinado avance de la reacción, entonces para evitar dicho punto dentro del reactor y/o elevar el avance de la reacción se añade un exceso de uno de los reactivos. Conforme el

avance de la reacción es mayor, se tiene mayor certeza de que los reactivos han reaccionado.

En la mayoría de los casos, en las gráficas de η_{sp}/C contra concentración, las cuales se realizaron conforme la ecuación empírica de Huggins que dice:

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k[\eta]^2 C, \quad \text{donde } k \text{ es la constante de}$$

Huggins y es característica de las interacciones polímero-disolvente.

Las líneas rectas que presentan la ordenada al origen mayores son los polímeros de mayor volumen hidrodinámico, debido a que presentan una viscosidad más elevada; para relacionar estos valores con el peso molecular se tiene que recurrir a los valores de conversión. El valor de la pendiente está relacionado con el de la constante de Huggins y, de acuerdo a los valores obtenidos se puede decir que el disolvente no es idóneo para nuestro sistema, termodinámicamente hablando; ya que según los resultados de Huggins, los que serían buenos caerían en un intervalo de 0.3 a 0.4 que a diferencia de los aquí obtenidos son muy bajos. Los valores de k , son grandes ya que los valores de viscosidad intrínseca son muy bajos. Cuando se obtienen valores pequeños de viscosidad intrínseca se debe principalmente a que el polímero presenta ramificaciones, pero además, a que ésta depende de la distribución de dichas ramificaciones ya que las dimensiones promedio serían menores a las que tendría una macromolécula lineal. Se debe recordar que la aplicación de relaciones viscosimétricas establecidas por las cadenas lineales es dudosa cuando se trabaja con un polímero ramificado.

En el experimento que se presenta en este trabajo, cuando se manejan cantidades estequiométricas en los reactivos iniciales, no se observa con claridad un comportamiento con una tendencia definida y lo que probablemente se esperaría es que a un mayor peso molecular promedio del polímero, se obtuvieran valores de m y b mayores, pero considerando los efectos del disolvente, como se mencionó anteriormente, así como el arreglo de nuestro polímero. En el segundo diseño, al manejar un exceso de glicerina, se puede observar mejor este comportamiento, en el cual los polímeros de mayor peso molecular tienen una mayor ordenada al origen, aunque hay un punto que no entra en dicho arreglo. No obstante, los polímeros (poliésteres) que se obtuvieron fueron de pesos moleculares similares. También se observa que en este diseño, las pendientes son mayores comparadas con las de los otros diseños.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Tabla 5.8. Comparación de resultados de viscosimetría.

DISEÑO I: (TMA:1 mol, Glic. 1 mol, Pentaeritritol: 1 mol, TMA: 0.5 mol)					
Polímero	# A (final)	t (final)	ρ_{COOH}	ρ_{OH}	$[\eta]$
101-A	290.69	105	0.405	0.233	0.302
101-B	291.14	85	0.404	0.230	0.274
101-C*	170.77	120	0.651	0.433	0.249
101-D	202.19	35	0.580	0.391	0.256
DISEÑO II: (TMA:1 mol, Glic. 1.5 mol, Pentaeritritol: 1 mol, TMA: 0.5 mol)					
151-A	212.07	105	0.528	0.292	0.198
151-B*	182.83	85	0.593	0.331	0.226
151-C	194.03	50	0.568	0.302	-----
151-D	191.83	25	0.573	0.316	0.169
DISEÑO III: (TMA:1 mol, Glic. 2 mol, Pentaeritritol: 1 mol, TMA: 0.5 mol)					
201-A	231.04	90	0.443	0.205	0.281
201-B	198.55	90	0.522	0.244	0.374
201-C	187.20	60	0.549	0.259	0.656
201-D*	102.60	30	0.752	0.35	0.431

De la tabla anterior, sin considerar muy reales los datos obtenidos para las muestras que gelaron, se observa que tanto para el diseño I y II al presentarse una mayor conversión los valores de viscosidad intrínseca fueron menores. Esto significaría que el volumen hidrodinámico sería menor indicando la presencia de ramificaciones, ya que un polímero lineal tendería a extenderse y ocupar un mayor volumen. Si consideramos al polímero 101-A de peso molecular promedio muy semejante al del polímero 101-B, la diferencia en sus viscosidades intrínsecas radicaría en su estructura, es decir, el de mayor viscosidad intrínseca (101-A) es más lineal que el otro (101-B), que por ende presenta mayor ramificación. Para el diseño III, se observa que a medida que aumenta la conversión la viscosidad intrínseca también. La presencia de ramificaciones en el polímero es posible gracias a la presencia de muchos grupos hidroxilo (tanto de la glicerina como del pentaeritritol) y a que la funcionalidad de los reactivos utilizados es mayor de uno.

VI. CONCLUSIONES

Para responder los objetivos planteados al inicio del proyecto y considerando los resultados obtenidos en el mismo, se puede concluir que:

- La cinética de la reacción de poliesterificación es de tercer orden si consideramos que puede ser autocatalizada, lo que implica una dependencia de segundo orden con la concentración de grupos carboxilo y de primer orden con la concentración de grupos hidroxilo. Los efectos que se observan al manipular alguna de las variables, se reflejan directamente en la rapidez de reacción, así por ejemplo, un aumento de temperatura o colocar en exceso a alguno de los reactivos provocará que la rapidez de reacción se incremente fácilmente, además de obtener mejores condiciones de manipulación experimental de la misma.
- Como se mencionó en un principio, se requería un polímero que constara en su estructura de muchos grupos carboxilo y grupos hidroxilo, por lo que el colocar en exceso a los grupos hidroxilo fue por dos razones principales, para acelerar la reacción así como lograr que la reacción alcanzara un mayor grado de avance sin llegar al punto de gel dentro del reactor y, para tener abundancia de grupos hidroxilo. Entre la glicerina y el pentaeritritol existe una diferencia de reactividad relativa, ya que mientras el pentaeritritol cuenta con cuatro grupos hidroxilo igualmente reactivos, la glicerina cuenta con tres pero dos de éstos son igualmente reactivos mientras que el tercero lo es menos. Esta reactividad se debe al impedimento estérico, lo que implica que un hidroxilo unido a un carbono primario es más reactivo que uno secundario y mucho más que uno terciario. Este mismo fenómeno se presenta para los grupos carboxilo. El colocar en primera instancia al anhídrido trimelítico con la glicerina se debió a su estado de agregación, de tal forma que el punto de adición idóneo del pentaeritritol sería un poco después de que los dos reactivos iniciales se han mezclado y disuelto

perfectamente, lo que se logra fácilmente cuando se maneja en exceso a la glicerina y de acuerdo a los resultados esto sería alrededor de un 20 % de la reacción. De igual forma para el anhídrido trimelítico, su adición idónea sería cuando el penteritritol se ha disuelto en la mezcla. Esta disolución es más rápida debido a que el producto de la reacción inicial puede a su vez reaccionar con éste, provocando que la reacción se acelere. Por esta razón, tampoco debe ser demorada la adición del anhídrido y si se realiza a altas temperaturas su adición es aproximadamente a diez minutos después de la adición del pentaeritritol. La adición del anhídrido se lleva a cabo para incrementar el peso molecular del producto hasta entonces formado pero tratando de que este incremento no sea de manera lineal sino que el polímero sea más ramificado lo que provocaría que tuviera un volumen hidrodinámico menor e indirectamente mejores características de manipulación, congruentes con las deseamos obtener de este poliéster que posteriormente será utilizado para elaborar una resina alquidálica base agua.

- Los productos obtenidos de las reacciones realizadas a diferentes temperaturas son poliésteres ramificados que cuentan con grupos carboxilo y grupos hidroxilo, lo que se comprobó a través de la prueba de viscosimetría. De acuerdo con los resultados de ésta, los productos obtenidos eran ramificados ya que el volumen hidrodinámico de éstos variaba aún para productos de peso molecular promedio similar; sin embargo, el grado de ramificación no se determinó a ciencia cierta. Además el polímero se disolvió en el disolvente utilizado para la prueba, el cual era sosa al 1%, lo cual indicaría la presencia de grupos hidroxilo en el medio.
- El polímero obtenido es, hasta cierto punto, manejable y más si se realiza con exceso de glicerina ya que presenta una mayor elasticidad y un mayor tiempo de flexibilidad. Al trabajar con temperaturas altas para esta reacción (170-180°C), la reacción se lleva a cabo en mejores condiciones experimentales que a temperaturas menores, lo que implica la obtención del producto de manera óptima para nuestras especificaciones. Además, estas temperaturas no implican un mayor costo ya que al aumentar la temperatura se disminuye el tiempo de reacción.

VII. BIBLIOGRAFIA.

- 1) Patton, T.G. (1962). Alkyd resin technology, Formulating techniques and allied calculations. Interscience Publishers a division of John Wiley and sons. New York. Cap.1 y 2.
- 2) Tysall, L.A. (1986) Calculation Techniques in the formulation of alkyds and related resins. 2nd edit. 54-55 pp.
- 3) Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, (1985). Vol. 1, Interscience Publishers, 2nd edit.
- 4) Bjorksten, Johan. (1956). Polyesters and their applications. Reinhold Publishing Corporation. New York, 11-15, 46-49 pp.
- 5) Odian, George. (1991). Principles of polymerization. Wiley- Interscience publication. New York, 3rd edit. 45-55 pp.
- 6) Adamson, Arthur W. (1973). A textbook of Physical Chemistry. Academic Press, Inc. New York, 620-624 pp.
- 7) Martens, Charles R. (1965). Emulsion and water-soluble paints and coatings. Reinhold Publishing Co. New York, 33,34,36 pp.
- 8) Lawrence, John R. (1964). Polyester resins. Reinhold Publishing Co. New York, 15, 16 pp.

-
- 9) Mills, M.R. (1952). An introduction to drying oil technology. Pergamon Press Ltd. London, 140-144 pp.
 - 10) Seymour, Raymond B. (1971). Introduction to Polymer Chemistry. Mcgraw Hill Publishing Co. New York, 127, 331 pp.
 - 11) Schröder, Elisabeth y Gert Müller Karl-Friedrich Arndt. (1989). Polymer characterization. Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York; 93-102 pp.
 - 12) Martínez Madariaga, José Luis. (1987). Nuevas aplicaciones y avances en resinas alcohólicas. "Alquidálicas". Tesis. Facultad de Química, UNAM.
 - 13) Baird Ronald y David T. Baird. (1982). Industrial Plastics. Basic Chemistry, Major resins modern industrial processes. The Goodheart-Wilcox Company, Inc. Publishers. South Holland, Illinois, 57-58 pp.
 - 14) Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. (1989). Vol. 2 y 5. Wiley-Interscience Publication, New York, 2nd edit. 59-60, 647-648 pp.
 - 15) The Merck Index, An Encyclopedia of Chemicals and Drugs. (1980). Merck and CO., Inc. Rahway, USA, 9th edit. 4328 p.
 - 16) CRC Handbook of Chemistry and Physics. (1991). CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor Boston, 72nd edit. 3-362 y 3-259 pp.
 - 17) Morrison, Robert y Robert Boyd. (1987). Química Orgánica. Addison-Wesley Iberoamericana, México, 2^a ed. 796-798, 1036-1038 pp.
 - 18) Billmeyer, Fred W. (1986). Textbook of Polymer Science. Wiley- Interscience Publication, New York, 3rd edit.

- 19) Chemical Engineers' Handbook. (1973). McGraw-Hill Kogakusha, Ltd. Tokyo, 5ª edit.
3-36, 3-40, 3-87, pp.
- 20) Estándares ASTM (1990). D 1639-90 y D 4274-88

Glicerina

* Nombre común	Glicerina, glicerol
* Nombre IUPAC	1,2,3-propanotriol
* Fórmula	$C_3H_8O_3$
* Peso molecular	92.09
* Densidad (g/ml)	1.255 (97%)
* Punto de fusión (°C)	17.9
* Punto de ebullición (°C)	290

APÉNDICE A

Propiedades físicas y químicas generales

Anhídrido trimelítico. (TMA)

* Nombre común	Anhídrido trimelítico
* Fórmula	$C_9H_4O_5$
* Peso molecular	192.12
* Número ácido	876.1
* Punto de fusión (°C)	168.03
* Punto de ebullición (°C)	390
* Presión de vapor (mmHg)	$\text{Log } P = 9.5747 - 4392/T$

(donde: P= presión, T= temperatura en K)

Pentaeritritol

* Nombre común	Pentaeritritol
* Fórmula	$C_5H_{12}O_4$
* Peso molecular	136.15
* Contenido de monopentaeritritol (wt %)	88+/-2
* Contenido de hidroxilo (wt %)	48+/-1
* Número de hidroxilo	1617
* Punto de fusión (°C)	262
* Punto de ebullición (°C)	276 ³⁰ (30 mm Hg)