2j-69

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE RESINAS POLITERPENICAS VIA CATALIZADORES TIPO FRIEDEL-GRAFTS DEL α-PINENO, β-PINENO Y DIPENTENO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

JOSE FERNANDO DANIEL RAMIREZ

México, D. F. 1988

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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 está 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.

SINTESIS DE RESINAS POLITERPENICAS VIA CATALIZADORES - TIPO FRIEDEL-CRAFTS DEL α-PINENO, β-PINENO Y d-LIMONENO

CAPITULO I

INTRODUCCION I

CAPITULO II

FUNDAMENTO TEORICO 1

2.1 GENERALIDADES 1

2.2 QUIMICA DE LOS TERPENOS 7

a) DEFINICION 7

b) CLASIFICACION 7

c) FUENTES NATURALES DE OBTENCION 7

2.3 IDENTIFICACION POR ANALISIS INSTRUMENTAL... 15

a) ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA 15

b) CROMATOGRAFIA DE GASES 21

2.4 QUIMICA DE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACION DE HIDROCARBUROS TERPENICOS 26

a) DESCRIPCION 26

b) METODOS DE PREPARACION 26

c) POLIMERIZACION CATIONICA DEL β-PINENO 27

d) POLIMERIZACION CATIONICA DEL α-PINENO 32

e) POLIMERIZACION CATIONICA DEL d-LIMONENO ... 33

2.5 PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LOS POLIMEROS TERPENICOS 35

2.6 APLICACIONES Y USOS FINALES 39

CAPITULO III

DISCUSION 42

3.1 IMPORTANCIA DE LAS RESINAS POLITERPENICAS DENTRO DEL CONTEXTO GENERAL DE LAS RESINAS HIDROCARBONADAS 42

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL 45

4.1 DISEÑO EXPERIMENTAL 45

4.2 DESCRIPCION DE VARIABLES EXPERIMENTALES. 46

4.3 TECNICA EXPERIMENTAL DE POLIMERIZACION.. 48

4.4 DESCRIPCION DE EQUIPO DE LABORATORIO.... 49

CAPITULO V

RESULTADOS 52

5.1 CORRELACION DE VARIABLES EXPERIMENTALES. 52

a) CATALIZADORES DE POLIMERIZACION 52

b) EFECTO DE LA VARIACION DE LA CONCENTRACION DE CATALIZADOR SOBRE EL GRADO DE CONVERSION 54

c) VARIACION DE LA TEMPERATURA DE POLIMERIZACION 56

d) VARIACION DEL MEDIO DE REACCION 60

e) MODIFICACION DE LA CONCENTRACION DE CO-CATALIZADOR 61

f) VARIACION DE LA CONCENTRACION DE MONOMERO 64

5.2 CARACTERIZACION DE POLIMEROS TERPENICOS. 67

a) PESOS MOLECULARES 67

b) PUNTOS DE FUSION 75

5.3 ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE POLIMERIZACION CATIONICA DEL d-LIMONENO 79

CAPITULO VI

CONCLUSIONES 93

BIBLIOGRAFIA 98

I. INTRODUCCION

Las resinas terpenicas son polímeros hidrocarbonados de bajo peso molecular, cuya preparación se efectúa por una polimerización catiónica de los terpenos β-pineno, d-limoneno y α-pineno.

Estas resinas se usan en la industria de adhesivos, selladores y ceras de recubrimiento. En la industria de los adhesivos, se clasifican en adhesivos sensibles a la presión y adhesivos hot melt (aplicación a temperaturas elevadas).

De hecho, las resinas terpénicas se han conocido desde hace mucho tiempo, ya que la referencia más antigua que se tiene de una polimerización de terpenos, fue registrada en 1789, en la cual se reportaba el tratamiento de la trementina de la madera de pino, con ácido sulfúrico. Posteriormente surgió la primera patente americana publicada en 1909 por Emile Rouxenville, en la que se mencionaba el tratamiento con ácido sulfúrico de hidrocarburos tales como la trementina obteniéndose como producto final una resina similar al caucho natural de la India. Veinticuatro años más tarde, la Compañía Gulf Refining patentó los primeros procesos de polimerización de hidrocarburos terpénicos, por la vía de la catálisis con ácidos de Lewis, tales como el cloruro de aluminio, cloruro de circonio, etc., finalmente en 1950, se publica un excelente y fundamental trabajo de investigación, desarrollado por Roberts y Day, considerado como la piedra angular de la química moderna de las resinas terpénicas.

Las resinas terpénicas se producen comercialmente por el método de la polimerización en solución de monómeros terpénicos. La producción de resinas hidrocarbonadas en E.E.U.U. en el año de 1980, fué aproximadamente de 136 000 toneladas, constituyéndose de un 66% de resinas hidrocarbonadas derivadas de petroquímicos, y el restante 33% consistió de la producción de resinas terpénicas y de ésteres de brea en cantidades similares.

El consumo estimado de resinas terpénicas por la industria de los adhesivos en E.E.U.U. durante 1980 fué de 18-23 000 ton., de las cuales, aproximadamente el 42% consistió de resinas de poli-β-pineno, el 35% de resinas poli-d-limoneno, el 8% de resinas poli-α-pineno, y el 15% de resinas terpénicas modificadas (terpen-fenólicas).

En los últimos años, la tendencia en el consumo de resinas hidrocarbonadas, ha mostrado una pendiente acelerada,principalmente de las resinas hidrocarbonadas politerpénicas, desplazando poco a poco a aquellas que se obtienen de petroquímicos ó de ésteres de los ácidos de la brea de pino. De lo anterior se puede inferir que las resinas politerpénicas constituyen hoy en día más del 50% de la demanda total de resinas hidrocarbonadas.

Datos recabados de la industria de los adhesivos, de la República Mexicana, indicaron que actualmente la resina hidrocarbonada de mayor consumo (por razones de limitación tecnológica) fue la de los ésteres de los ácidos de la brea de colofonia, y tanto las hidrocarbonadas derivadas de petroquímicos, como de las terpénicas, tuvieron que ser importadas a fin de satisfacer la demanda de productos de mayor calidad.

Como puede verse, las resinas consumidas por este sector industrial se basan principalmente en aquellas que poseen propiedades inferiores respecto a las que ofrecen las resinas politerpénicas, ya que estas últimas proporcionan las siguientes ventajas en los productos en que se emplean, como el grado superior de adhesividad, pesos moleculares menores, baja dispersidad, elevada estabilidad térmica-oxidativa, colores claros, etc.

Con el objeto de mejorar la tecnología nacional actual de la industria de los adhesivos, y depender en menor grado de la necesidad de importar resinas hidrocarbonadas, es necesario enfocar toda la atención y el máximo esfuerzo en el desarrollo de los polímeros constituídos por las resinas politerpénicas.

II. FUNDAMENTO TEORICO

2.1. GENERALIDADES

Los polímeros se definen como grandes moléculas formadas por unidades estructurales repetitivas, unidas por enlaces de carácter covalente. A su vez, una unidad estructural se constituye por un grupo de átomos relativamente simple, unidos covalentemente y dispuestos en un arreglo espacial específico. Este grupo de átomos recibe el nombre de unidad monomérica.

Debido a la naturaleza covalente del enlace entre una y otra unidad monomérica, los polímeros se distinguen de aquellos materiales sólidos y líquidos, en donde las unidades repetitivas (iones, átomos ó moléculas) se mantienen unidas por enlaces iónicos, enlaces de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo o por fuerzas de Van der Waals.

Al proceso químico de enlace de estas unidades monoméricas se le denomina polimerización.

a) Clasificación por su geometría polimérica.

La disposición de la estructura covalente en el espacio, permite clasificarlos en polímeros lineales y ramificados. Los polímeros lineales pueden presentarse como una molécula única, aunque de gran tamaño individual, y los polímeros ramificados se presentan como una red infinita. Esta distinción es importante debido a que únicamente las moléculas no reticuladas presentan elasticidad y un flujo -

plástico (polímero termoplástico), mientras que los polímeros - reticulados no presentan libertad de movimiento ó fluidez y son totalmente insolubles e infusibles (polímero termofijo). Figura 2.1.

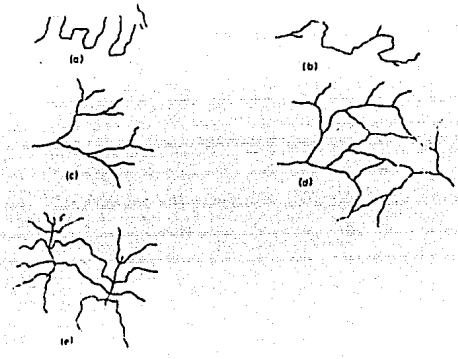


Figura 2.1. Arreglo de polímeros: (a) Polímero lineal; (b) Polímero poco ramificado;(c) Polímero altamente ramificado; (d) Polímero reticulado trifuncional y (e) Polímero reticulado tetrafuncional.

b) Estructura Polimérica.

Por estructura polimérica se entiende, el arreglo configuracional relativo entre las unidades monoméricas del polímero. Estas - configuraciones ejercen un efecto profundo sobre las propiedades - físicas y químicas del polímero.

Las moléculas poliméricas lineales presentan varias conformaciones o cambios en su estructura, originados por la libre rotación - alrededor de un enlace sencillo.

En los polímeros ramificados la linearidad es destruída por la presencia de cadenas laterales.

c) Clasificación por su configuración.

TACTICIDAD

Los polímeros tienen varios arreglos configuracionales ó también se dice que tienen tacticidad.

Los polímeros con un arreglo regular son conocidos como tácticos, mientras que aquellos que presentan un arreglo al azar son conocidos como atácticos.

Polímero isotáctico.

Un polímero es isotáctico cuando un monómero contiene un átomo de carbono en la cadena principal, con dos sustituyentes diferentes que exhiben la misma configuración estérica.

Polímero sindiotáctico.

Un polímero es sindiotáctico cuando los dos sustituyentes se presentan alternativamente con dos configuraciones estéricas opuestas.

Polímero atáctico.

Un polímero es atáctico cuando los dos sustituyentes diferentes se encuentran localizados de una manera desordenada a lo largo de la cadena polimérica. Ver figura 2.2

ENLACES. ORIENTACION DE LA UNIDAD ESTRUCTURAL

La formación de las cadenas o polimerización da lugar a muchas irregularidades estructurales, ya que diferentes tipos de unión pueden formarse dependiendo de la orientación que cada molécula asuma, conforme se adiciona a la unidad monomérica precedente y de acuerdo a las siguientes combinaciones:

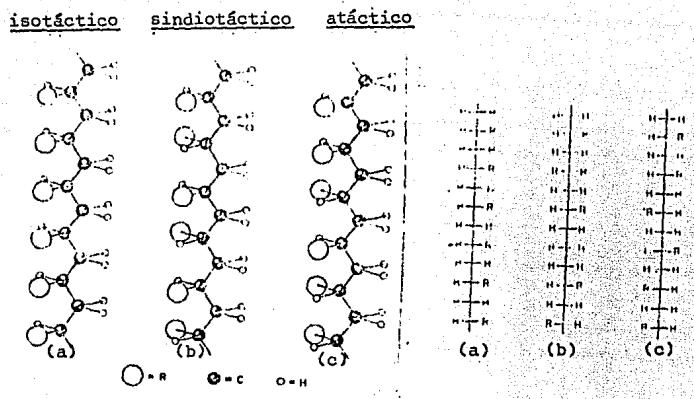


Figura 2.2. Representación de la tacticidad polimérica.

ENLACES

ENLACE CABEZA - CABEZA
ENLACE CABEZA - COLA ó COLA - CABEZA
ENLACE COLA - COLA

Las uniones pueden ser todas cabeza-cola, ó pueden ser alternadas cabeza-cabeza ó cola-cola, o bien, ser una mezcla.

CONFIGURACIONES CIS-TRANS 1,2 y 3,4.

En los monómeros que poseen dobles enlaces conjugados, tales como los dienos conjugados simétricos, existe la posibilidad de que ambos enlaces sean involucrados en la polimerización através de reacciones conjugadas, dando lugar a la obtención de unidades 1,2 y 3,4 presentándose como isómeros cis ó isómeros trans (estereoquímica - de la cadena).

d) CONCEPTO DE FUNCIONALIDAD.

Carothers, Kienle y otros investigadores definieron la funcionalidad de un monómero, como el número de enlaces que se forma al experi-

mentar una polimerización.

La funcionalidad determina si un polímero obtenido es lineal o ramificado. Un monómero es monofuncional, bifuncional o polifuncional si posee uno, dos o más grupos reactivos respectivamente.

Se obtiene un polímero lineal cuando todas sus moléculas monoméricas reaccionantes son bifuncionales.

Se obtiene un polímero ramificado cuando todas sus moléculas - monoméricas reaccionantes son polifuncionales.

La funcionalidad es aplicable a las reacciones de polimerización que involucren enlaces múltiples, en donde cada doble ligadura se considera bifuncional.

Los monómeros terpénicos son un ejemplo de formación de polímeros reticulados (termofijos), ya que poseen una funcionalidad mayor de dos, por ejemplo el d-limoneno que produce estructuras cíclicas.

Si las moléculas reaccionantes son monofuncionales, entonces, no habrá formación de polímero, ya que se trata de una reacción sencilla de reactivo a producto.

e) POLIMERIZACION EN CADENA

Una polimerización en cadena se considera como la unión estrecha - de unidades monoméricas insaturadas atraves de la reacción de sus dobles ligaduras.

Clasificación de reacciones de polimerización en cadena:

POLIMERIZACION VINILICA

Los compuestos insaturados que presentan polimerización através de sus múltiples enlaces, poseen grupos de átomos de carbono unidos con dobles ligaduras, considerados como grupos derivados del etileno, y que forman polímeros escencialmente constituidos por una cadena larga de unidades repetitivas. Estas reacciones son iniciadas por especies activas denominadas radicales libres.

POLIMERIZACION ANIONICA

En las polimerizaciones anionicas de monómeros vinílicos, el centro activo es un carbanion, y las sustancias que inician este tipo de reacción, son compuestos iónicos $X^+ Y^-$, ionógenos $X^{\delta+}...Y^{\delta-}$ y metales libres.

POLIMERIZACION CATIONICA

En la polimerización catiónica de monómeros vinílicos, el centro activo es un ión carbonio. Las sustancias activas, que inician este tipo de polimerización consisten de ácidos protónicos, haluros metálicos (ácidos de Lewis) y sales de carbonio.

f) ACTIVACION DE CATALIZADORES TIPO FRIEDEL-CRAFTS

Los catalizadores tipo Friedel-Crafts, llamados tambien ácidos de Lewis, se activan únicamente en presencia de cocatalizadores, a fin de que puedan iniciar las reacciones de polimerización catiónica. Estos cocatalizadores generalmente son compuestos que contienen hidrógeno activo, como los alcoholes, ácidos protónicos, agua, etc., y funcionan mediante la coordinación con el haluro metálico para formar un ácido protónico complejo, el cual genera un ión carbonio iniciador al transferir un protón al monómero insaturado. Lo anterior se describe en las reacciones siguientes:

$$MXn + QH \longrightarrow [QMXn]^{\ominus} \; H^{\oplus}$$

$$[QMXn]^{\ominus} \; H^{\oplus} + CH_2{=}CHR \longrightarrow CH_3{-}CHR \; [QMXn]^{\ominus}$$

Donde:

MXn	=	haluro metálico
QH	=	cocatalizador
$[QMXn]^{\ominus} \; H^{\oplus}$	=	complejo catalítico activado
$CH_3{-}CHR^{\oplus} \; [QMXn]^{\ominus}$	=	ión carbonio iniciador

2.2 QUIMICA DE LOS TERPENOS

a) DEFINICION

Los monómeros terpénicos son sustancias orgánicas hidrocarbonadas e insaturadas, que se definen como oligómeros del isopreno de fórmula general $(C_5H_8)n$, y que se presentan en la naturaleza como constituyentes de muchos aceites escenciales.

Los hidrocarburos terpénicos más simples son los monoterpenos cíclicos ó acíclicos, cuya fórmula empírica es $C_{10}H_{16}$ y que se identifican como dímeros del isopreno.

b) CLASIFICACION

Los terpenos más importantes desde el punto de vista comercial son:

a) Acíclicos
b) Cíclicos
c) Bicíclicos

En la figura 2.3 se muestran las fórmulas estructurales y nombres químicos de los terpenos más importantes de las diferentes clases mencionadas.

c) FUENTES NATURALES DE OBTENCION

Al igual que los hidrocarburos diterpénicos (ácidos monocarboxílicos derivados de la brea de pino), los hidrocarburos monoterpénicos comercialmente mas importantes y por consiguiente, sujetos a este estudio en particular, como lo son el α-pineno y el β-pineno, son extraídos en grandes volumenes, de los aceites escenciales derivados de muchas plantas, de las cuales, las coníferas son la fuente principal. Estos monómeros se obtienen através de la destilación fraccionada del aguarrás de pino, el cual a su vez proviene de la destilación de la brea de colofonia.

El d-limoneno se obtiene, principalmente, de la destilación fraccionada del aceite escencial de la cáscara de naranja.

Figura 2.3 Fórmulas estructurales y nombres químicos de los terpenos

HIDROCARBUROS MONOTERPENICOS ACICLICOS

Mirceno; 1,6-octadieno,7-metil-3-metileno

Ocimeno; 1,3,6-octatrieno,3,7-dimetil

Alocimeno; 1,3,6-octatrieno,2,6-dimetil

HIDROCARBUROS MONOTERPENICOS MONOCICLICOS

p-mentano (cis y trans)

dipenteno (dl),limoneno (dól); p-menta-1,8-dieno

γ-limoneno p-menta-1(7),8-dieno

3,8-p-mentadieno,p-menta-3,8-dieno

α-felandreno p-menta-1,5-dieno

β-felandreno p-menta-1(7),2-dieno

α-terpineno p-menta-1,3-dieno

γ-terpineno p-menta-1,4-dieno

terpinoleno
p-menta-1,4(8)-dieno

isoterpinoleno
2,4(8)-p-menta-dieno; p-menta-2,4(8)-dieno

carvomenteno
1-p-menteno
p-menta-1-eno

3-p-menteno
p-menta-3-eno

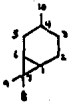
p-cimeno

HIDROCARBUROS MONOTERPENICOS BICICLICOS

pinano

α -pineno
2 -pineno

β -pineno
2(10)-pineno



carano

3-careno
Δ-3-careno

4-careno, Δ-4-careno; 2-careno

camfeno; norbornano, 2,2-dimetil-3-metileno

α -fenqueno; norbornano, 7,7-dimetil-2-metileno

Materiales tales como el aguarrás de pino, aceite de la cáscara de naranja, aceite de menta japonesa, aceite de alcanfor, aceite de citronela y aceite de la cáscara de limón, son fuente principal de suministro a nivel industrial de monoterpenos bicíclicos. Por otra parte, la extracción de los aceites escenciales de la cáscara de algunos frutos cítricos, tales como la naranja o el limón, se considera como la fuente de derivación más importante de hidrocarburos monoterpénicos monocíclicos (dextro-limoneno, mejor conocido como dipenteno).

Las técnicas, a nivel industrial, que se siguen en la obtención del aguarras de pino como fuente de obtención del α-pineno y β-pineno son tres:

1.- Destilación fraccionada de los productos de exudación de la madera de pino (por escición de su corteza).
2.- Arrastre con vapor de sus tocones o troncos maduros.
3.- Como subproducto, durante el proceso de extracción de la pulpa de madera en la manufactura del papel. Proceso conocido como "proceso al sulfato", por lo que a este proceso se le llama"trementina al sulfato".

La composición de las trementinas varía significativamente dependiendo principalmente de varias causas como: la situación geográfica, las diferentes variedades del pino, las técnicas de extracción empleadas y la madurez del árbol.

En las tablas 2.1 y 2.2 pueden observarse las composiciones típicas de trementinas provenientes de E.E.U.U. y de la región del estado de Michoacán, México, respectivamente.

Las principales especies de pino, de donde se derivan las trementinas americanas son: el pino de hoja larga y el pino de corte; y como puede observarse en la tabla 2.2, tanto la trementina proveniente de la exudación del pino como la del"proceso sulfato", contienen aproximadamente de 20 a 35% de β-pineno, y el resto se constituye principalmente por α-pineno. La trementina derivada de los troncos de madera, se compone casi únicamente de α-pineno. Pequeñas cantidades de terpenos monocíclicos, tales como el dipenteno, se encuentran en todas las trementinas.

Tabla 2.1. COMPOSICION DE TREMENTINAS (E.E.U.U.)

Orígen de la trementina	Exudación de la madera	Tocones ó troncos maduros	Trementina al sulfato
	%	%	%
α-pineno	60 - 65	75 - 80	60 - 70
β-pineno	25 - 35	0 - 2	20 - 25
canfeno	-	4 - 8	-
dipenteno y p-cimeno	5 - 8	15 - 20	6 - 12

Tabla 2.2. COMPOSICION DE TREMENTINAS (MEXICO)

Orígen de la trementina	Goma de trementina %
α-pineno	84.10
β-pineno	3.40
canfeno	3.30
Δ-3-careno	5.60
dipenteno	1.90
β-felandreno	1.10
desconocidos	0.60

FUENTES NATURALES DE OBTENCION DEL DIPENTENO (DEXTROLIMONENO)

El dipenteno se encuentra en abundancia en los aceites escenciales de los frutos cítricos, los cuales contienen el monómero d-limoneno hasta - en un 95% del total de la composición.

De los frutos cítricos, la naranja constituye la fuente principal de- suministro del aceite escencial, el cual se extrae de la cáscara, una -- vez que se ha obtenido el jugo de naranja como producto principal.

Un análisis típico de los terpenos de naranja derivados de cosechas - de dos zonas diferentes del norte de la República Mexicana muestran un - alto contenido del monómero monocíclico d-limoneno, siendo muy similares ambas composiciones en el contenido de terpenos, a escepción de las tra- zas, compuestas principalmente por terpenos oxigenados. Ver tabla 2.3.

Un análisis comparativo de composiciones de terpenos de aceite de na- ranja, sin rectificar, derivados de cosechas del estado de Florida, E.E. U.U. y de México, muestran también composiciones similares. Ver tabla -- 2.4.

En la tabla 2.5. se listan algunas constantes físicas, así como su -- orígen de algunos hidrocarburos terpénicos.

Tabla 2.3. COMPOSICION DE TERPENOS DE NARANJA DE DOS ZONAS DIFERENTES DEL NORTE DE MEXICO

Zona	A*	B*
Composición	%	%
d-limoneno	96.95	96.15
α-pineno	0.46	0.50
β-pineno	1.77	1.89
p-cimeno	0.24	0.24
terpinolenos	0.24	0.24
terpenos oxigenados	0.30	0.88

* Promedio de varias cosechas de naranja.

Tabla 2.4 ANALISIS COMPARATIVO DE COMPOSICIONES DE TERPENOS DE ACEITE DE NARANJA CRUDO DE MEXICO Y DEL ESTADO DE FLORIDA, E.E.U.U.

Localidad	México	Florida E.E.U.U.
Composición	%	%
d-limoneno	92.83	92.20
cabezas de destilado	2.80	4.40
colas de hidrocarburos	1.91	0.90
compuestos de alcohol/cetónicos.	2.45	2.50
peróxidos terpénicos	0.62	0.80

Tabla 2.5. PROPIEDADES FISICAS DE HIDROCARBUROS TERPENICOS.

Nombre	Punto de ebullición (°C) 760 mmHg	800 mmHg	Punto de fusión (°C)	Densidad d^{20}	Indice de refracción D^{20}	Rotación específica D
-pineno	156.0	89.0	-50-(75)	0.8595	1.4658	±51
-fenqueno	157.0	91.5		0.8697	1.4740	±44
canfeno	158.0	91.0	49			±108
-pineno	165.0	98.0	-50-(-61)	0.8722	1.4790	±22
mirceno	167.0			0.7880[a]	1.4680[a]	0
8-p-menteno	169.0			0.8142	1.4554	0
trans-2-p-menteno	169.0			0.8100	1.4500	±132
3-p-menteno	169.0	102.0		0.8129	1.4519	±141
trans-p-mentano	170.0	103.0		0.7928	1.4367	0
3-careno	170.0	104.0		0.8617	1.4742	±16
cis-p-mentano	172.0	105.0	-90	0.8002	1.4431	0
-terpineno	175.0	108.0		0.8315[a]	1.4755[a]	0
carvomenteno	176.0	110.0		0.8246[b]	1.4563[b]	±118
4(8)-p-menteno	176.0	110.0			1.4689	0
limoneno	176.5	110.0	-74-(-89)	0.8411	1.4730	±124
p-cimeno	177.0	110.0	-73	0.8570	1.4905	0
-terpineno	182.0	116.0		0.8455[a]	1.4715	0
3,8-p-mentadieno	183.5	117.5		0.8510	1.4876	±140
2,4(8)-p-mentadieno	185.0	120.0		0.8335[a]	1.5030[a]	±49
terpinoleno	186.0	120.0		0.8620	1.4861	0

: T = 25°C , b: T = 18°C

2.3 ANALISIS INSTRUMENTAL

a) IDENTIFICACION POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA

Durante los tratamientos de destilación de las trementinas, los espectros ultravioleta se han utilizado en algunas ocasiones, para proporcionar información valiosa, respecto a la presencia aún de bajas concentraciones de los diferentes componentes terpénicos, especialmente de los materiales térmicamente sensibles, sirviendo así, como una guía de la eficiencia y progreso de las destilaciones fraccionadas, y al mismo tiempo, como una técnica auxiliar en la identificación de compuestos altamente purificados, y en la eliminación de materiales indeseables normalmente presentes en las colas de los destilados. Varios tipos de estructuras de monómeros terpénicos, se distinguen e identifican en forma individual por comparación directa de sus espectros. El uso de los espectros de ultravioleta como una herramienta analítica y de diagnóstico en la química de los hidrocarburos terpénicos, permite establecer una clasificación y un sistema de identificación de estos compuestos.

En las figuras 2.4, 2.5, y 2.6 se muestran los espectros de absorción de 23 terpenos, comprendidos entre un rango de longitudes de onda de 220-230 mμ

CLASIFICACION

Através de los espectros ultravioleta se pudieron clasificar los hidrocarburos monoterpénicos en cinco grupos:

1.- HIDROCARBUROS TERPENICOS SATURADOS

Los espectros de estos compuestos no muestran una absorción característica arriba de las 300 mμ. La absorción en general, se incrementa hacia la zona de mayor intensidad del ultravioleta.

Ver figura 2.4, grupo A.

2.- HIDROCARBUROS TERPENICOS INSATURADOS NO CONJUGADOS

Este grupo comprende los siguientes terpenos:

a) Monoinsaturados. α-pineno, β-pineno, canfeno, Δ-3-careno.
b) Poli-insaturados no conjugados. d-limoneno, l-limoneno, terpinoleno, γ-terpineno. Ver figura 2.4, grupo B y C.

Al igual que los hidrocarburos del grupo 1, esta clase de terpenos, exhibe sólo una absorción general sin bandas características, distinguiéndose fácilmente de los saturados, mediante una comparación de las intensidades de absorción a las longitudes de onda más cortas. Como se ve en la figura 2.4, la absorción de un terpeno saturado puro, es menor que un centésimo de la de uno monoinsaturado o un no conjugado, o bien, que la de uno poli-insaturado, a la misma longitud de onda de 250 mμ y a longitudes de onda menores.

3.- DIENOS CONJUGADOS (ambos enlaces dobles contenidos en el mismo anillo: homoanular).

Este grupo comprende: α-terpineno, α-pironeno y β-pironeno. Incluye también los de un doble enlace en el anillo y el otro fuera de él (exocíclico), tal como el Δ-3-8(9)-p-mentadieno. Y también incluye a los que no tienen algún doble enlace en el anillo, tales como el mirceno y el ocimeno. Ver figura 2.5.

Los compuestos de dienos conjugados, normalmente exhiben espectros con un máximo, cuya longitud de onda puede predecirse si se conoce su estructura molecular.

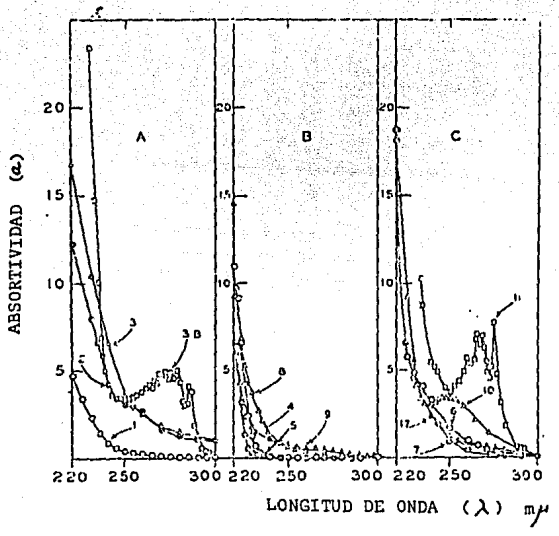
4.- TRIENOS CONJUGADOS. (trans C_4, trans -C_6-alo-ocimeno y el trans C_4, cis-C_6-alo-ocimeno).

Los trienos conjugados se distinguen de los demás grupos, por su absorción característica, que exhibe tres picos máximos agudos en la región de longitudes de ondas de 260-280 mμ, ver figura 2.6.

5.- HIDROCARBUROS AROMATICOS (p-cimeno)

Aunque el p-cimeno, no es un terpeno verdadero, frecuentemente se encuentra en la química de los terpenos. En las figuras 2.6 y 2.7, se observa como un hidrocarburo aromático se distingue de un terpeno, por los numerosos picos de absorción máxima (que presentan los primeros) y que tienen una magnitud relativamente baja, - en la región de longitudes de 260-265 mμ.

Figura 2.4. ESPECTROS DE ABSORCION ULTRAVIOLETA DE HIDROCARBUROS TERPENICOS (EN ISO-OCTANO).



A. SATURADOS

1.- trans-p-mentano
2.- cis-p-mentano
3.- pinano
3b.- tricicleno

todas las (a) x 10^4

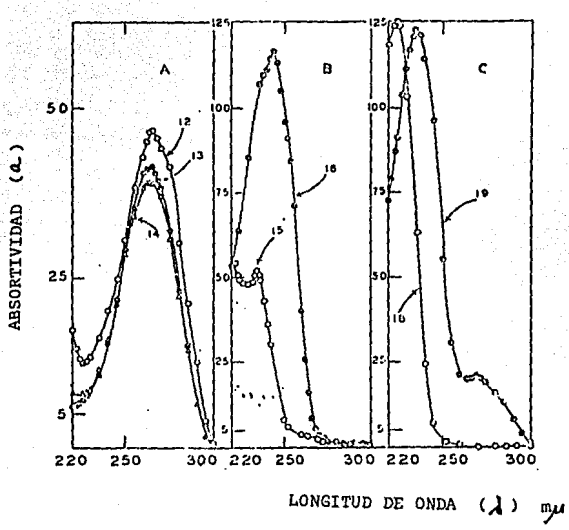
B. MONOINSATURADOS

4.- α-pineno
5.- β-pineno (a) x 10^2
8.- canfeno (a) x 10^2
9.- Δ-3-careno (a) x 10

C. DI-INSATURADOS, NO CONJUGADOS

6.- d-limoneno (a) x 10
7.- l-limoneno (a) x 10
10.- terpinoleno
11.- γ-terpineno (a) x 10^2
17.- dihidromirceno (a) x 10

Figura 2.5. ESPECTROS DE ABSORCION ULTRAVIOLETA DE HIDROCARBUROS TERPENICOS (EN ISO-OCTANO).



A. DIENOS CONJUGADOS INSATURADOS, AMBOS DOBLES ENLACES EN EL ANILLO

12.-α-terpineno
13.-α-pironeno
14.-β-pironeno

B. DIENOS CONJUGADOS INSATURADOS, UN DOBLE ENLACE EN EL ANILLO

15.- Δ^3, 8(9)-p-mentadieno
16.- Δ^2, 4(8)-p-mentadieno

C. DIENOS CONJUGADOS INSATURADOS, NINGUN DOBLE ENLACE EL ANILLO

18.- mirceno
19.- ocimeno

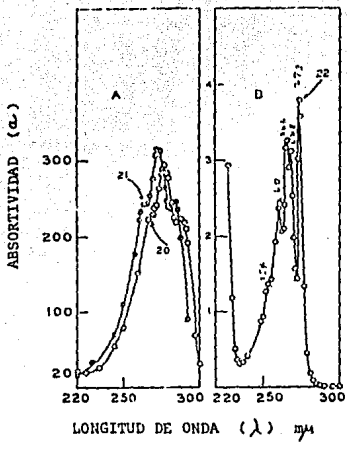


Figura 2.6. ES PECTROS DE ABSORCION ULTRAVIOLETA DE HIDROCARBUROS TERPENICOS.

A. TRIENO CONJUGADO, INSATURADO.

20.- Trans-(C_4)-Trans(C_6)-alo-ocimeno

21.- Trans-(C_4)-Cis-(C_6)-alo-ocimeno

B. HIDROCARBURO AROMATICO.

22.- p-cimeno

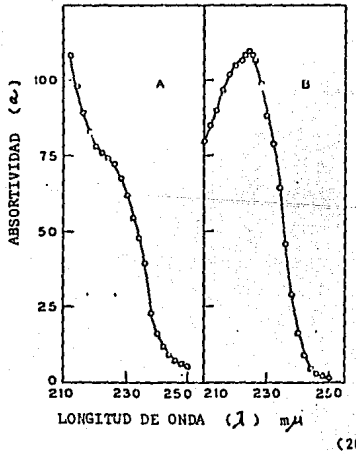


Figura 2.7. ESPECTROS DE ABSORCION ULTRAVIOLETA DE UNA TREMENTINA AMERICANA (A) Y DEL MIRCENO OBTENIDO DE LA MISMA TREMENTINA (B), (EN ISO-OCTANO) (a) x 10^3.

b) IDENTIFICACION DE HIDROCARBUROS TERPENICOS POR CROMATOGRAFIA DE GASES

Mediante la técnica de la cromatografía de gas-líquido se logró identificar, con un alto grado de resolución, y determinar las concentraciones de los monómeros terpénicos monocíclicos y bicíclicos de mayor interés para este estudio en particular, derivados principalmente de trementinas de pino de varias zonas de la República Mexicana, y de aceites escenciales de la cáscara de naranja.

Los principales terpenos identificados por análisis cromatográfico de varias calidades de trementinas (grados de rectificación), consistieron principalmente de: 80-85% de α-pineno, 0.5-3.0% de β-pineno y menos de 5% de d-limoneno, ver Tabla 2.6 y Figuras 2.8 y 2.9.

La identificación y determinación de la concentración, por cromatografía de gases, de los terpenos de naranja derivados de diferentes cosechas del estado de Nuevo León, México, mostraron composiciones muy similares, principalmente de d-limoneno y α-pineno y β-pineno; sin embargo difieren sustancialmente en sus contenidos de terpenos oxigenados, característica vital en la manufactura de resinas politerpénicas. Ver Tabla 2.7 y Figuras 2.10 y 2.11.

Tabla 2.6 ANALISIS CROMATOGRAFICO DE TREMENTINAS MEXICANAS

Procedencia de la trementina	Zona A * cruda	Zona A * rectificada	Zona B * cruda	Zona B * rect.	Aguarras ** rectificado
Composición	%	%	%	%	%
α -pineno	84.3	88.97	84.20	88.20	97.37
β -pineno	2.4	2.66	2.60	2.40	1.32
canfeno	2.9	3.09	2.90	2.86	1.32
fenquenos	0.6	0.66	0.60	0.60	trazas
dipenteno	4.5	3.82	4.10	4.10	0.55
p-cimeno	0.3	0.30	0.24	0.24	0.08
terpinolenos	trazas	trazas	0.15	0.15	0.08
terpenos oxígenados	4.9	1.02	1.41	1.41	0.09

* Diferentes localidades del estado de Michoacán, México.
** Rectificación atravéz de columnas empacadas.

Tabla 2.7 COMPOSICION DE LOS TERPENOS DE NARANJA*** DE DOS ZONAS DIFERENTES DEL ESTADO DE NUEVO LEON, MEXICO.

Zona	A	B
Composición	%	%
d-limoneno	96.95	95.00
α-pineno	0.46	0.50
β-pineno	1.77	1.90
p-cimeno	0.24	0.24
terpinolenos	0.24	0.24
terpenos oxígenados	0.03	0.83
peróxidos orgánicos	0.30	0.05

*** Terpenos de naranja, como subproductos de la destilación fraccionada del aceite escencial de la cáscara de naranja.

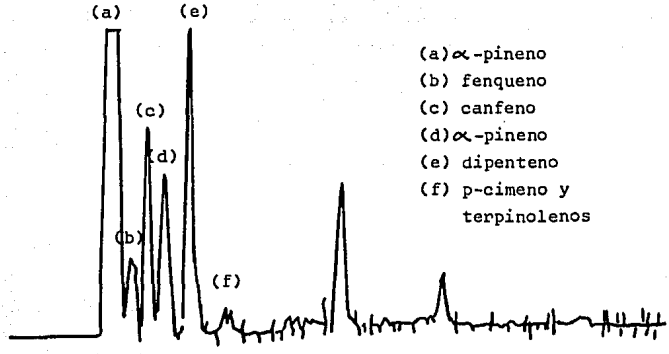


Figura 2.8. CROMATOGRAMA TIPICO DE UNA TREMENTINA CRUDA.

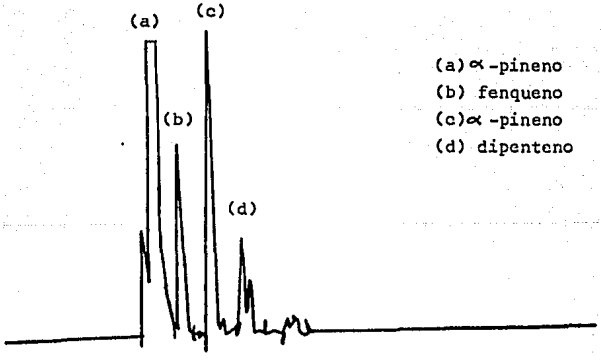


Figura 2.9. CROMATOGRAMA DE UNA TREMENTINA ALTAMENTE RECTIFICADA.

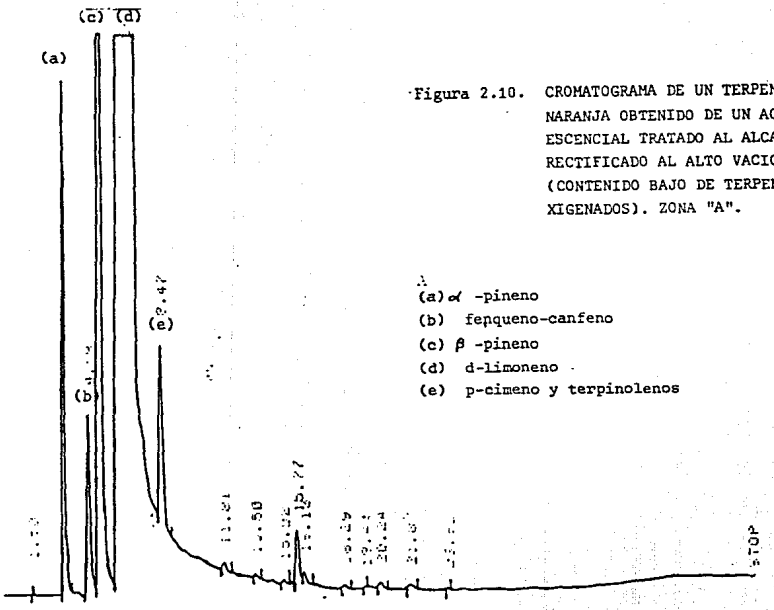


Figura 2.10. CROMATOGRAMA DE UN TERPENO DE NARANJA OBTENIDO DE UN ACEITE ESCENCIAL TRATADO AL ALCALI Y RECTIFICADO AL ALTO VACIO. (CONTENIDO BAJO DE TERPENOS OXIGENADOS). ZONA "A".

(a) α -pineno
(b) fenqueno-canfeno
(c) β -pineno
(d) d-limoneno
(e) p-cimeno y terpinolenos

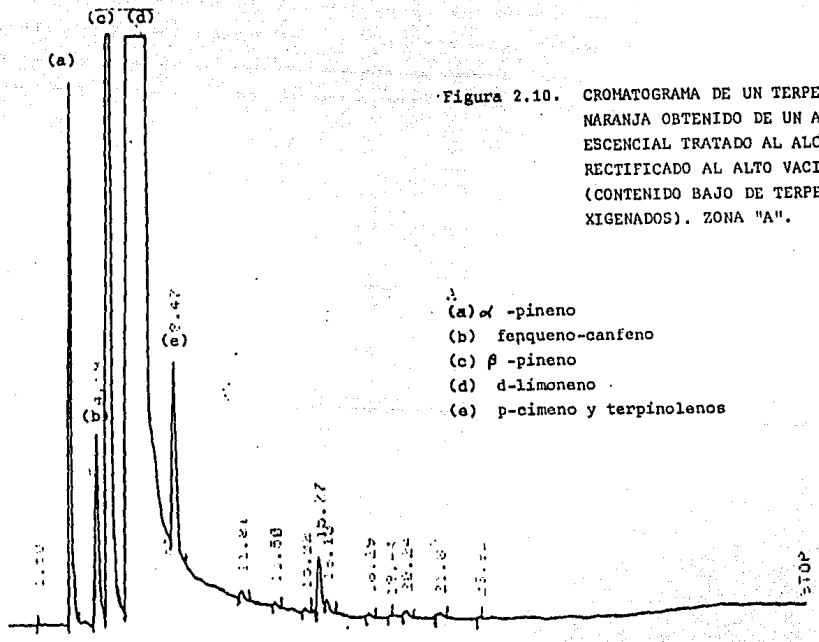


Figura 2.10. CROMATOGRAMA DE UN TERPENO DE NARANJA OBTENIDO DE UN ACEITE ESCENCIAL TRATADO AL ALCALI Y RECTIFICADO AL ALTO VACIO. (CONTENIDO BAJO DE TERPENOS OXIGENADOS). ZONA "A".

(a) α -pineno
(b) fenqueno-canfeno
(c) β -pineno
(d) d-limoneno
(e) p-cimeno y terpinolenos

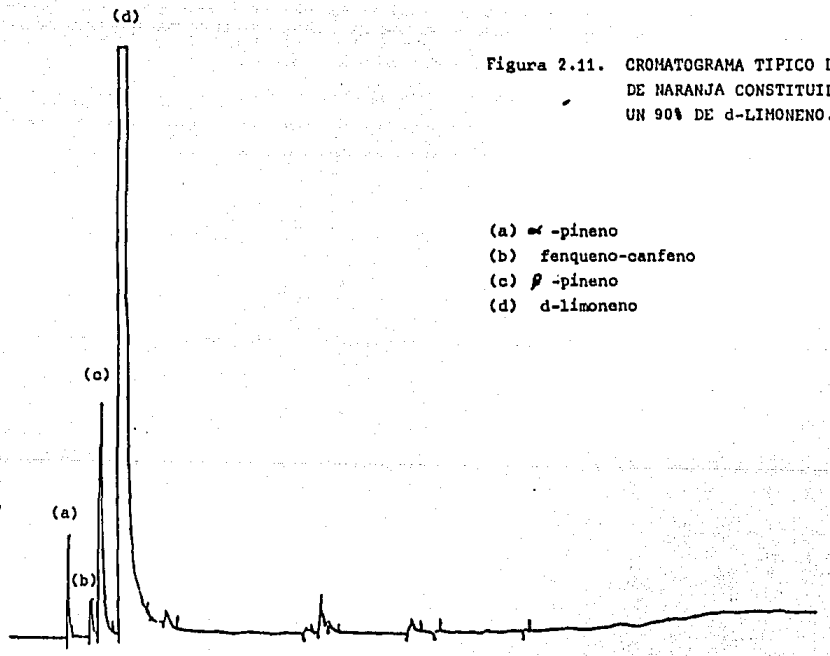


Figura 2.11. CROMATOGRAMA TIPICO DE UN TERPENO DE NARANJA CONSTITUIDO POR MAS DE UN 90% DE d-LIMONENO. ZONA "B".

(a) α -pineno
(b) fenqueno-canfeno
(c) β -pineno
(d) d-limoneno

2.4. QUIMICA DE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACION DE HIDROCARBUROS TERPENICOS.

a) DESCRIPCION

Las resinas politerpénicas son polímeros hidrocarbonados de bajo peso molecular, cuya preparación se lleva a cabo mediante un mecanismo de polimerización catiónica del α-pineno, β-pineno y d-limoneno, los cuales son activados através de un sistema catalítico complejo (cationogénico), constituido por un catalizador del tipo ácido de Lewis y un co-catalizador a base de ácidos protónicos ó simplemente trazas de agua presentes en el medio de reacción.

Iniciada la reacción, las especies propagantes derivadas de los terpenos mencionados, se rearreglan previamente a la propagación, a estructuras energéticamente preferenciales, de tal manera que la unidad repetitiva de la macromolécula, no posea la estructura original del monómero inicial.

La terminación, tanto en el caso del α-pineno como del β-pineno, parece efectuarse por un arreglo del extremo activo de la cadena, hacia una estructura de tipo canfénica bicíclica inactiva.

b) METODOS DE PREPARACION

Los procesos de polimerización de monómeros terpénicos, son iniciados por los siguientes métodos: radiación de alta energía, por catalizadores del tipo Ziegler, por radicales libres, y por catalizadores del tipo ácidos de Lewis. Este último es ampliamente usado en la producción comercial de resinas politerpénicas.

Cuando los monómeros terpénicos se someten a radiación con rayos ultravioleta y en presencia de sulfuro de hidrógeno, se observa la formación de polímeros terpénicos. El monómero β-pineno se polimeriza fácilmente por este procedimiento.

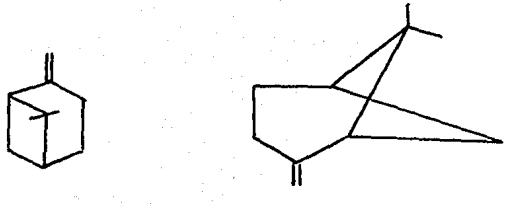
Los terpenos α-pineno, β-pineno y d-limoneno se polimerizan también con catalizadores Ziegler (halogenuros de dialquil o trialquil alumínico), obteniéndose polímeros de bajo peso molecular, especialmente con el d-limoneno.

Por último, y de especial interés para el presente estudio, está la polimerización de los terpenos mencionados, con catalizadores tipo Friedel-Crafts, en solución y a bajas temperaturas, mediante un mecanismo de polimerización en cadena tipo catiónico, donde el polímero crece por una ruta alternada de isomerización y adición, por lo que se denomina también polimerización catiónica o de isomerización.

c) POLIMERIZACION CATIONICA DEL β-PINENO.

En la polimerización del β-pineno, la unidad repetitiva principal de la cadena, consiste de un anillo disustituido en las posiciones 1,4, formando cadenas extendidas que se visualizan como copolímeros formados por unidades de isobutileno y ciclohexeno perfectamente alternadas, y de un gran volumen hidrodinámico. Mediante la oxidación perácida de éstos polímeros, se ha determinado la presencia de un grupo olefínico por cada unidad polimérica.

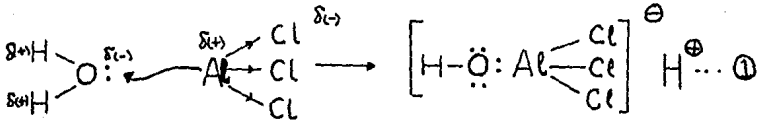
ESTRUCTURAS DEL MONOMERO β-PINENO. (NORPINENO, TEREBENTENO)
6,6- DIMETIL-2-METILEN BICICLO (3.1.1) HEPTANO. 2(10) PINENO.

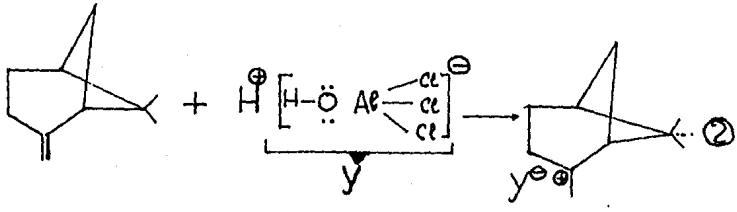


DESCRIPCION DE LAS ETAPAS DE REACCION

Iniciación.

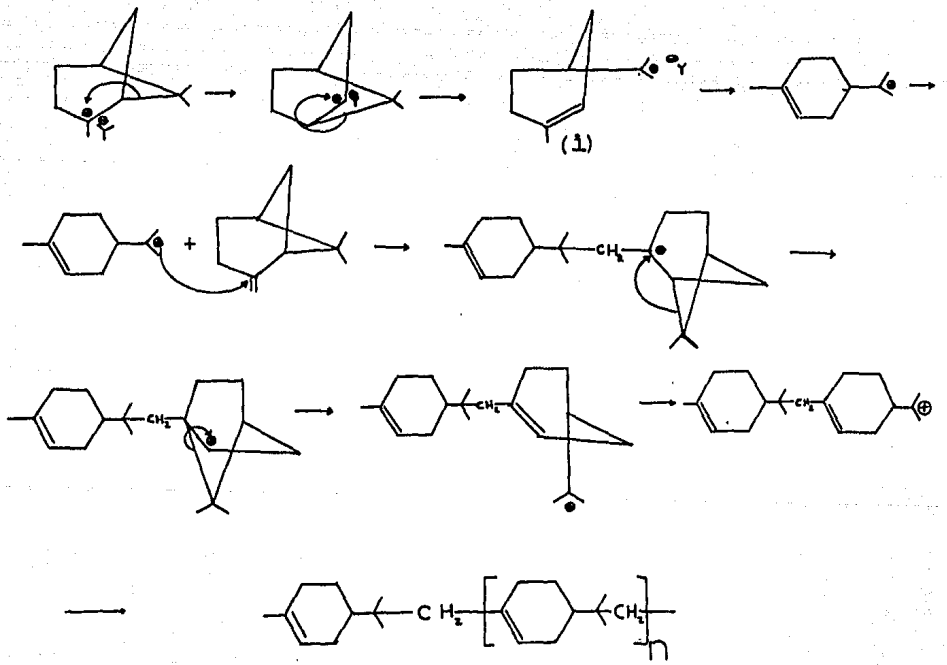
Se lleva a cabo la activación del catalizador, ácido de Lewis, con un co-catalizador, agua ó ácidos protónicos, formándose el agente cationogénico o generador de cationes (iones carbonio). Generada la partícula reactiva, ésta ataca la doble ligadura exocíclica del β-pineno, dando lugar a la formación de iones carbonio, ecuaciones 1 y 2.





Propagación.

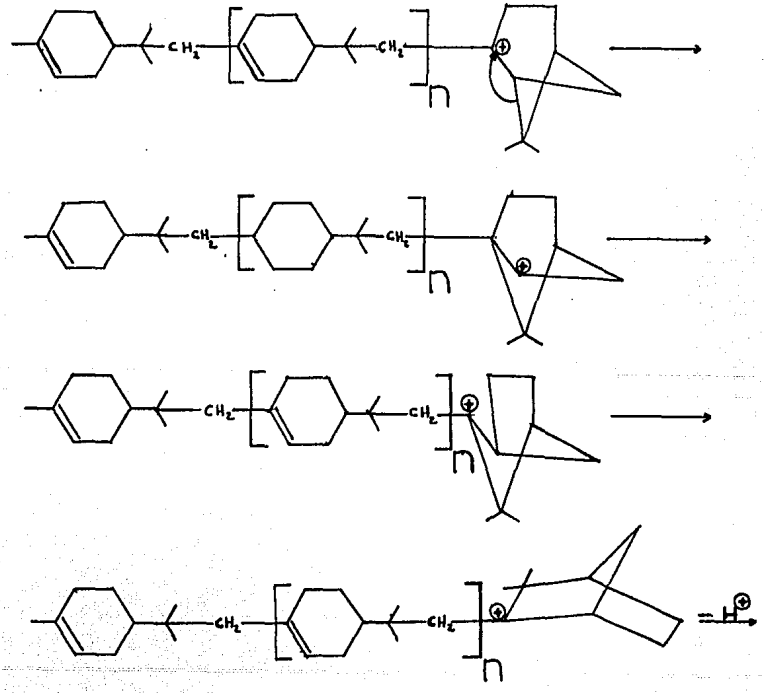
Se lleva a cabo una transposición en el ión carbonio generado a partir del β-pineno, con rompimiento del ciclo y formación de un anillo hexagonal (i); el intermediario formado (ión carbonio del isobutileno) ataca a otra unidad terpénica, y así sucesivamente, hasta alcanzar cierto grado de polimerización.

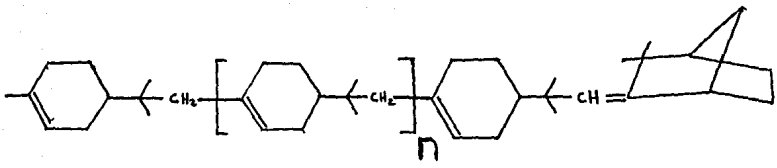


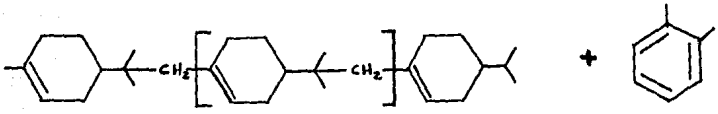
REACCIONES DE PROPAGACION

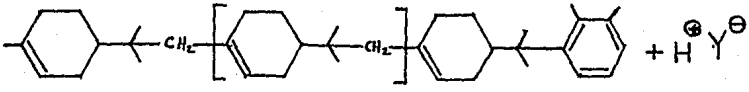
Terminación.

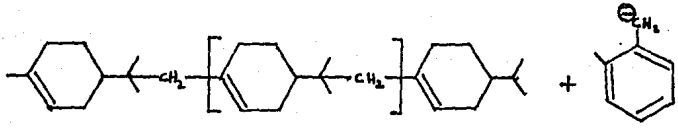
En esta etapa, la desactivación del esqueleto hidrocarbonado se efectúa mediante la formación de un grupo canfénico bicíclico no - reactivo. Al igual que en otros tipos de polimerización en cadena, la terminación se presenta también por fenómenos de transferencia de cadena normalmente encontrados en las polimerizaciones terpénicas. Así, tanto la formación del grupo canfénico como las reacciones de transferencia de cadena, se presentan en el extremo de una cadena polimérica .









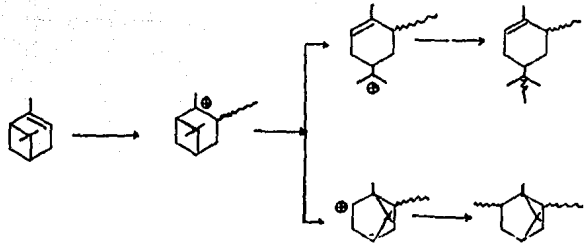


REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE CADENA

d) POLIMERIZACION DEL α-PINENO.

De los terpenos comunes, el α-pineno es el monómero más difícil de reaccionar, debido a que no posee un grupo metilénico exocíclico. Aunque el α-pineno forma el mismo ión carbonio*, la etapa de propagación es difícil por razones estéricas (grupo metilo voluminoso). Las posibles rutas de polimerización del α-pineno se representan de acuerdo a las descritas en la figura 2.13.

Figura 2.13. RUTAS DE POLIMERIZACION DE α-PINENO.



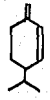
La estructura polimérica del α-pineno es similar a la del dipeneno, observándose estructuras de carácter ciclo-lineal.

* de igual manera que el β-pineno.

e) POLIMERIZACION DEL DIPENTENO

Estructuras isómeras del dipenteno:

DEXTRO-LIMONENO



LEVO-LIMONENO

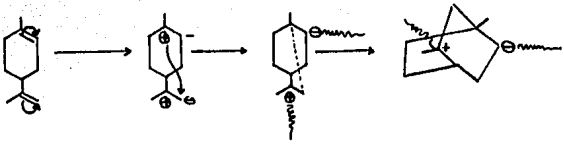
Las reacciones de polimerización del dipenteno son similares a las del β-pineno, en la etapa de iniciación, mientras que en la etapa de propagación es algo diferente, ya que el grupo metilénico terminal implica algunas variantes.

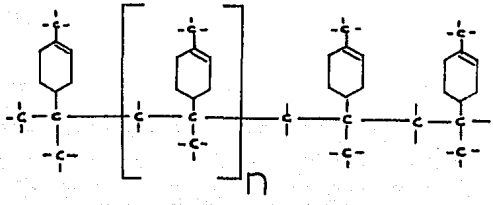
En las cadenas poliméricas se ha determinado que la mitad de las unidades monoméricas poseen insaturación, por lo que se deduce que los dobles enlaces endocíclicos de las restantes unidades tomaron parte en la reacción de polimerización y por consiguiente se consumieron de alguna manera.

Además de la polimerización lineal del dipenteno, ésta también procede por iniciación en el carbono trisustituído olefínico del anillo, provocando que el ión carbonio experimente una "polimerización cíclica", produciendo así, una unidad estructural de carácter ciclo-lineal conjugada, ver figura 2.12.

Teóricamente se acepta que el ión carbonio isopropilo que cuelga del anillo, ataca el doble enlace residual de la penúltima unidad mérica, formándose así, un anillo con una subsecuente polimerización cíclica que procede de dicha unidad. Mediante cualquiera de los mecanismos mencionados podrá explicarse satisfactoriamente la presencia de únicamente una doble ligadura por cada dos a tres unidades méricas. La teoría de la polimerización cíclica se basa en el modelo de Buttler de la polimerización cíclica del 1-metilen-4-vinilciclohexano.

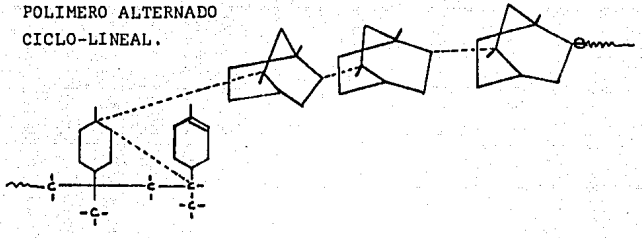
Figura 2.12. MODELO DE BUTTLER APLICADO AL d-LIMONENO.

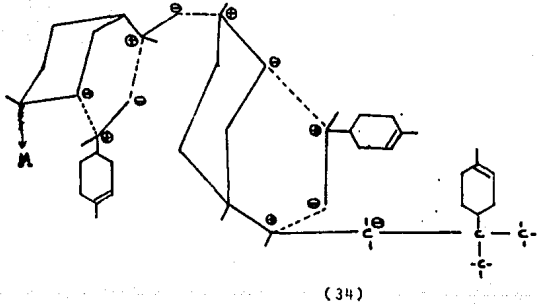




POLIMERIZACION LINEAL, TIPICA DEL d-LIMONENO.

POLIMERO ALTERNADO CICLO-LINEAL.





2.5 PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE POLIMEROS TERPENICOS.

a) PROPIEDADES FISICAS.

Las resinas terpénicas son polímeros hidrocarbonados termoplásticos de bajo peso molecular, cuya característica principal es la de presentar un alto grado de adhesividad permanente ó taquicidad superficial.

Sus propiedades físicas dependen principalmente del tipo de monómero seleccionado, de las codiciones de preparación y del grado de polimerización. Al igual que otros polímeros amorfos, estos productos son mezclas de cadenas poliméricas de varias fracciones de peso molecular y de longitud.

En las tablas 2.8 y 2.9 se muestran algunas de las propiedades físicas de fracciones correspondientes a resinas con puntos de fusión de 115 y 135°C, con rangos de pesos moleculares promedio de 552 a 2190 y de 750 a 3500 respectivamente.

En general, las resinas terpénicas son polímeros transparentes, inodoros, de pobre conductividad térmica y eléctrica, cuyos puntos de fusión varían desde 40°C hasta 140°C, y en el caso de resinas terpénicas modificadas, los puntos de fusión son mayores de 150°C.

En la tabla 2.10 se listan algunas de las propiedades físicas de resinas de poli-β-pineno, poli-d-limoneno y poli-α-pineno.

Normalmente las resinas terpénicas son solubles en disolventes orgánicos no polares, de tipo aromático y alifático, e insolubles en disolventes de naturaleza polar, como alcoholes, cetonas, esteres, etc.

Tabla 2.8. FRACCIONES DE RESINAS POLITERPENICAS *

	Fracciones					
	1	2	3	4	5	6
% Resina	21.80	14.80	13.80	14.70	13.90	16.70
Punto de ablandamiento (°C)	147.50	146.50	145.00	134.00	115.00	76.00
Densidad, 20°C	1.00	0.995	0.987	0.983	0.970	0.940
Peso molecular por crioscopía	2190	-	-	1125	-	552
Viscosidad intrínseca, dl/g	0.058	0.056	0.047	0.047	-	0.030
Precipitabilidad**	0.28	-	0.38	0.43	-	0.52

* Punto de ablandamiento de la resina original, 115°C.
** La precipitabilidad es la fracción en volumen de alcohol necesario para iniciar la precipitación de la fracción de una solución diluída de tolueno.

Tabla 2.9. DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES DE UNA RESINA TERPENICA DE PUNTO DE ABLANDAMIENTO DE 135°C.

Fracción	% peso de resina original	peso molecular***
1	12.80	750
2	11.90	830
3	11.50	910
4	12.80	1150
5	12.90	1620
6	16.90	1910
7	16.20	3540

*** Peso molecular por crioscopía en benceno

Tabla 2.10. PROPIEDADES FISICAS DE RESINAS DE BETA-PINENO, ALFA-PINENO Y D-LIMONENO (COMO DIPENTENO O DEXTRO-LIMONENO).

Naturaleza del polímero	punto de ablandamiento	peso molecular	grado de polimerización	índice de refracción	peso específico	unidad de refractividad
-pineno	143.20	3100	22.80	1.5272	0.9679	43.31
-pineno	142.80	2615	19.20	1.5260	0.9707	43.00
-pineno	138.80	1874	13.80	1.5249	0.9716	42.89
-pineno	134.20	1645	12.10	1.5231	0.9659	43.02
-pineno	134.00	1548	11.40	1.5265	0.9604	43.23
-pineno	67.50	857	6.30	1.5244	0.9640	43.19
promedio	-	-	14.30	1.5254	0.9678	43.11
-pineno	96.50	708	5.20	1.5300	0.9818	42.79
-pineno	91.30	690	5.10	1.5275	0.9837	42.54
-pineno	87.80	680	5.00	1.5271	0.9817	42.60
-pineno	83.80	650	4.80	1.5334	0.9859	42.84
-pineno	80.80	650	4.80	1.5235	0.9791	42.45
-pineno	67.30	600	4.40	1.5303	0.9838	42.72
promedio	-	-	4.90	1.5286	0.9827	42.66
limoneno	136.0	1200	8.80	1.5356	0.9977	42.48
limoneno	128.2	1035	7.60	1.5325	0.9949	42.39
limoneno	127.0	1030	7.60	1.5299	0.9950	42.22
limoneno	124.7	1007	7.40	1.5330	0.9917	42.56
promedio	-	-	7.90	1.5328	0.9948	42.51

b) PROPIEDADES QUIMICAS.

Las propiedades químicas que exhiben las resinas de β-pineno y dipenteno son esencialmente las que poseen las resinas terpénicas. Las propiedades de las resinas de α-pineno son intermedias entre las que se observan en los dos monómeros anteriores.

Las propiedades químicas se basan típicamente en su naturaleza adhesiva de su superficie, también en su carácter neutro que muestran ante ácidos o álcalis (de ahí su alta resistencia química a dichas sustancias), también a la insaturación de sus unidades estructurales y al poder de disolvencia que presentan en contacto con otros tipos de polímeros, tales como los elastómeros.

La tabla 2.11 resume algunas de las propiedades químicas mas importantes de estos materiales.

Tabla 2.11. PROPIEDADES QUIMICAS GENERALES DE RESINAS COMERCIALES DE β-PINENO Y D-LIMONENO.

Número Bromo (titulación electrométrica ASTM-D-1159) ---	5 máximo
Número Saponificación ----------	nulo
% Cenizas ----------	0.10
Número ácido (mg KOH 0.1 N por gramo de resina) -------	1.00
Resistencia ácida ----------	inerte a ácidos diluídos
Resistencia a álcalis ----------	soluciones álcalis al 10% no las atacan.
Resistencia a sales ----------	no se atacan.
Agua ------ ----------	no se afectan.
Resistencia a la radiación ultravioleta -	experimentan ligeros cambios de color después de exposiciones prolongadas.
Resistencia térmica ----------	se observan cambios ligeros de color después de - exposiciones prolongadas a 250°C.
Estabilidad ----------	la adición de antioxidantes de tipo fenólico de gran impedimento estérico mejoran su estabilidad térmica ,U.V. y oxidativa.

2.6. APLICACIONES Y USOS FINALES.

Debido a sus buenas propiedades, tales como la resistencia al envejecimiento, estabilidad térmica, color y retención prolongada de sus propiedades adhesivas, las resinas politerpénicas se utilizan en un gran número de aplicaciones comerciales, siendo particularmente útiles en la manufactura de adhesivos, recubrimientos orgánicos, aprestos, barnices, compuestos de hule, etc.

APLICACION EN ADHESIVOS.

La manufactura de cintas sensibles a la presión es una de las principales aplicaciones, donde el procedimiento general consiste en mezclar la resina terpénica, un elástomero y una pequeña cantidad de antioxidante, después se llevan a la molienda, disolviendo dicho compuesto en un disolvente adecuado antes de aplicarse al substrato, que en este caso es la cinta. En la tabla 2.12 se tiene una formulación básica de un adhesivo sensible a la presión.

Tabla 2.12. FORMULACION BASICA DE UN ADHESIVO DE CONTACTO.

Componente	partes (en peso)
elastómero	100
resina politerpénica	80
antioxidante	2
disolvente	546

Las resinas politerpénicas también se utilizan en la formulación de adhesivos para materiales laminados fibrosos y no fibrosos tales como el papel, celofán, hojas metálicas, etc..

Tabla 2.13, COMPOSICION TIPICA DE UN RECUBRIMIENTO DE "CERA-HOT-MELT".

Componente	Partes (en peso)
Resina	20
Copolímero de acetato vinilo-etileno	20
Parafina	50
Cera microcristalina	5

Tabla 2.14. COMPOSICION TIPICA DE UN ADHESIVO "HOT-MELT".

Componente	Partes (en peso)
Resina politerpénica	377
Polietileno	200
Poli-isobutileno*	153
Antioxidante**	8
Tierras ácidas***	262

* Polímeros hidrocarbonados parafínicos de elevado grado de polimerización.
** Fenol estéricamente impedido.
*** Bentonitas tratadas con ácidos minerales.

Las resinas politerpénicas también se utilizan en la formulación de adhesivos a temperaturas elevadas (hot melt), los cuales, tienen como principales características, la elevada capacidad de sellado, alta resistencia quimica y térmica, y una considerable resistencia al envejecimiento; ejemplo de ellas son las mezclas poliméricas de resinas de poli-α-pineno y copolímeros de butileno-isopreno (incluyendo el uso de ceras de polietileno y antioxidantes), ampliamente usadas como selladores en la manufactura de contenedores tubulares de líquidos. Otras aplicaciones típicas son los adhesivos de contacto, cementos para la adhesión de piel de hule natural ó sintético, etc.

Los polímeros de α-pineno, d-limoneno y particularmente los de β-pineno, se aplican exitosamente y en grandes volumenes en la industria llantera, usados principalmente como plastificantes de diversas clases de hules sintéticos, y aún como estabilizadores térmicos.

En adhesivos de aplicación a temperatura elevada (100°C) y en recubrimientos, las resinas politerpénicas imparten las mejores propiedades en las composiciones de estos productos, tales como, elevado brillo, alta adhesidad, sellado térmico eficiente, resistencia a grasas, colores claros, resistencia notable a la transmisión agua-vapor, etc.

En las tablas 2.13 y 2.14, se observan formulaciones de tipo general, para estas aplicaciones.

Resinas a base de poli-β-pineno combinadas con polietileno, forman adhesitipo "hot melt", efectivos en la aplicación para empaques. Ver fórmula típica en la tabla 2.14.

III. DISCUSION

3.1. IMPORTANCIA DE LAS RESINAS POLITERPENICAS DENTRO DEL CONTEXTO GENERAL DE LAS RESINAS HIDROCARBONADAS.

Recientemente se ha expandido el uso de las resinas politerpénicas, debido al rápido crecimiento de la industria de los adhesivos, especialmente los sensibles a la presión (cintas adhesivas de papel o celofán), y los adhesivos de fundido a elevadas temperaturas, denominadas comunmente adhesivos de "hot melt". En contraste con otros sistemas hidrocarbonados, empleados también en la manufactura de adhesivos, las resinas politerpénicas son polímeros de bajo peso molecular, los cuales presentan distribuciones de fracciones moleculares de baja dispersidad, siendo esta la causa principal de que sean utilizadas exclusivamente en la línea comercial de la fabricación de adhesivos.

A diferencia de resinas hidrocarbonadas tales como las resinas derivadas de diterpenos monocarboxílicos (ácidos abiéticos de la brea de pino), las resinas monoterpénicas son altamente estables térmica y fotoquímicamente es decir, no presentan cambios apreciables de color y viscosidad, cuando se sujetan por tiempos largos a temperaturas mayores de 100°C, durante la aplicación de los adhesivos de "hot melt", o a exposiciones de rayos ultravioleta, respectivamente; de lo anterior se infiere, que estos polímeros presentan una absorción de oxígeno ambiental relativamente nula, y por consiguiente una degradación oxidativa mínima (alta resistencia al envejecimiento).

Las propiedades notables de las resinas politerpénicas como plastificantes de los elastómeros, considerados como disolventes sólidos de estos últimos; así como su capacidad de conferir taquicidad ó adhesividad y la compatibilidad, flexibilidad y estabilidad que imparten a los adhesivos formulados con estos productos, son originados fundamentalmente por una sola razón, sus pesos moleculares bajos (650-1300).

Por el contrario, los polímeros derivados de diterpenos como la brea de pino, son inferiores en sus propiedades de adhesividad y resistencia a la oxidación, debido principalmente a tres factores: pesos moleculares mayores, mayor grado de insaturación en el producto final y la presencia de dobles enlaces susceptibles a la oxidación. En comparación con las resinas terpénicas, estos productos son térmicamente más inestables tanto en pruebas degradativas a temperaturas elevadas, como en pruebas de envejecimiento a temperatura ambiente. La estabilidad de las resinas hidrocarbonadas, es una propiedad muy importante en el funcionamiento de los adhesivos sensibles a la presión (ó de contacto), ya que la pérdida de adhesividad sobre un substrato cualquiera, con el tiempo, será mayor conforme el polímero se degrade progresivamente por envejecimiento. Por esta razón, se han preferido los polímeros terpénicos sobre los demás polímeros similares, debido a su elevada naturaleza inerte.

Las resinas a base de diterpenos de la trementina de pino, por su propia naturaleza dan lugar a la formación de polímeros cristalinos, no así las resinas politerpénicas, por lo que correlacionando las diferentes estructuras poliméricas, de varias rèsinas hidrocarbonadas con sus propiedades de aplicación, se deduce que los cambios en la estructura química de estos productos, provocan alteraciones notables en sus capacidades adhesivas y cohesivas. Por ejemplo, en la preparación de los adhesivos para "hot melt", las resinas terpénicas no desarrollan la formación de partículas sólidas denominadas geles ó semigeles, como en el caso de los diterpenos, evitando así que se produzca un desarrollo de color y una pérdida progresiva de sus propiedades adhesivas.

Otra de las ventajas sobresalientes que se derivan del uso de los polímeros hidrocarbonados a base de monoterpenos cíclicos o bicíclicos es la de impartir colores muy claros ó algunas veces no impartir coloración, obteniendo adhesivos sumamente transparentes,

a diferencia de otros sistemas hidrocarbonados, tales como las resinas de cumarona-indeno, ésteres de brea, etc., los cuales imparten colores demasiado elevados a adhesivos, donde la claridez del producto es de máxima importancia.

No menos importante, resulta ser la característica de los puntos de enturbiamiento que presentan las resinas terpénicas en los adhesivos de "hot melt". El punto de enturbiamiento se define como la temperatura en la cual, el sistema polímero terpénico-elastómero-ceras, alcanza un estado líquido libre de turbidez ó incompatibilidad para su aplicación; así, mientras más baja sea la temperatura mayores ventajas tendrán dichos sistemas, sobre otros, en su utilización sobre substratos que no resisten temperaturas elevadas. En virtud de poseer puntos de enturbiamiento menores de 150°C, estos sisemas son más compatibles con una gran variedad de hules sintéticos ó elastómeros, que otros sistemas hidrocarbonados en la manufactura de adhesivos hot melt, selladores, etc.

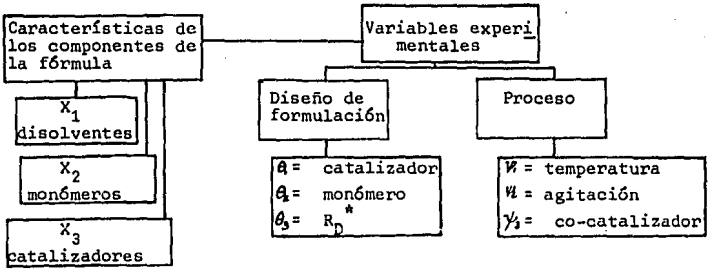
IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño experimental es una matodología que implica una serie de proposiciones que tienen como objetivo el establecer todas las variables experimentales, tanto de diseño de formulación, como de operación (proceso), así como el grado de influencia de cada una de ellas sobre una propiedad objeto.

Las variables experimentales más importantes que se consideran en el presente estudio, se describen en la figura 4.1., este diseño se puede realizar para encontrar las posibles interacciones entre las variables experimentales.

Figura 4.1. VARIABLES EXPERIMENTALES



* R_D = sistema de disolventes como medio de reacción de polimerización.

	ψ_1			ψ_2			ψ_3		
	θ_1	θ_2	θ_3	θ_1	θ_2	θ_3	θ_1	θ_2	θ_3
X_1									
X_2									
X_3									

4.2. DESCRIPCION DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES SUJETAS A ESTUDIO.

a) Naturaleza química del catalizador.

Los diferentes catalizadores de Lewis experimentados en las reacciones de polimerización, de los hidrocarburos terpénicos, fueron:

1.- Bromuro de aluminio anhidro ($AlBr_3$)
2.- Cloruro de aluminio anhidro ($AlCl_3$)
3.- Trifluoruro de boro (gas) (BF_3)
4.- Etearato de trifluoruro de boro ($BF_3 \cdot Et_2O$)
5.- Tetracloruro de circonio ($ZrCl_4$)

Objetivo: Determinar la eficiencia de los catalizadores de Lewis en las reacciones de polimerización catiónica, en función del grado de conversión de monómero a polímero y de los puntos de fusión de las resinas politerpénicas sólidas.

b) Variación de la concentración del catalizador empleado.

Se modifica la concentración desde el 1% hasta el 8%. (1% - 3% - 5% - 8%).

Objetivo: Determinar el efecto de incremento de concentración del catalizador sobre la conversión de monómero a polímero, y sobre las propiedades del polímero resultante.

c) Variación de la temperatura de polimerización.

Las reacciones de polimerización de los monómeros terpénicos α-pineno, β-pineno y d-limoneno, se efectuaron en un rango de temperaturas que varió desde 0°C hasta 40°C.

Objetivo: Determinar las correlaciones entre la temperatura de polimerización y la conversión, y a su vez con las propiedades finales del polímero, tales como el punto de fusión, peso molecular, etc.

d) Variación del medio de reacción de polimerización.

Partiendo de la base de establecer un sistema de disolventes alifático-aromático, se varió la relación de dichos disolventes de la siguiente manera:

Disolvente		Relación
Alifático (%)	Aromático (%)	R = Alifático/ Aromático
50	50	1.000
70	30	2.333
30	70	0.428
00	100	0.000
100	00	100.000

Objetivo: Analizar el efecto de la relación de disolventes alifático/aromático (R), sobre las propiedades finales del polímero obtenido, así como la efectividad del catalizador usado, la conversión.

e) Variación de la concentración del co-catalizador en el medio de la reacción de polimerización.

La concentración del co-catalizador se varió de 500 a 3000 ppm.

Objetivo: Determinar el efecto de la concentración del co-catalizador sobre la efectividad catalítica del catalizador de Lewis, e indirectamente sobre el porciento de conversión de monómero a polímero.

f) Variación de la concentración de la reacción de polimerización.

La concentración de los monómeros terpénicos se modificó de 10 a 50% en base al sistema total, es decir, se varió el % de no volátiles de la reacción.

Objetivo: Establecer la dependencia de la concentración del monómero, en la reacción de polimerización, sobre las propiedades finales del polímero obtenido, así como también, sobre la facilidad de la polimerización en un medio de mayor concentración.

4.3. DESCRIPCION DE LA TECNICA DE POLIMERIZACION EMPLEADA EN LA EXPERIMENTACION.

Los métodos de polimerización empleados se basaron esencialmente en dos procedimientos diferentes de adición de los materiales reaccionantes y del catalizador.

1.- Adición gradual del monómero terpénico al medio de reacción, constituido por el sistema de disolventes alifático-aromático y catalizador, en un lapso de tiempo determinado.

2.- Adición gradual del catalizador al medio de reacción, constituído por la mezcla de reacción de disolventes alifático-aromático y el monómero terpénico a polimerizar.

POLIMERIZACION EN SOLUCION.

Por razones concernientes al control de la alta exotermia de las reacciones de polimerización, las cuales se analizan posteriormente en el capítulo de resultados, el método de polimerización seleccionado fue el de la adición gradual del monómero al medio de la reacción, y el cual se describe de la siguiente manera:

1.- Se vierten los disolventes alifático-aromático al recipiente donde se efectuará la polimeri zación. Figura 4.2.

2.- Con sistema de agitación através de un autotransformador eléctrico (velocidad de agitación regulada) y un agitador metálico de acero inoxidable, se adiciona rápidamente el catalizador de Lewis al recipiente de reacción.

3.-Se inicia la adición del monómero terpénico al medio de la reacción en un lapso de tiempo determinado básicamente por la capacidad de enfriamiento que se tenga en el recipiente de reacción, a fin de liberar el calor generado por la reacción. A nivel de laboratorio el calor liberado se eliminó del reactor, sumergiendo éste en un baño de hielo-sal. También se usaron sistemas refrigerantes a base de freones.

4.- La polimerización se efectúa a una temperatura tp, previamente establecida.

5.- Terminada la adición de monómero terpénico, el sistema se mantiene a la temperatura tp, hasta alcanzar la máxima conversión posible (período de post-polimerización).

6.- Terminados los períodos de polimerización y post-polimerización se efectúa la neutralización o desactivación del ácido de Lewis, mediante la adición de agua o de soluciones diluídas de bases fuertes, al medio de reacción.

7.- Si el catalizador se desactiva con una base, la solución polimérica se filtra a fin de eliminar las sales formadas con el catalizador, o bien si se desactiva con agua, ésta se decanta y se separa de la fase orgánica.

8.- Finalmente el polímero sólido se obtiene por destilación a presión atmosférica de los disolventes de la solución polimérica, usando al principio arrastre de gas inerte y al final arrastre de vapor, operación efectuada a fin de eliminar fracciones formadas de oligómeros terpénicos formados durante la reacción, hasta obtener un punto de fusión deseado.

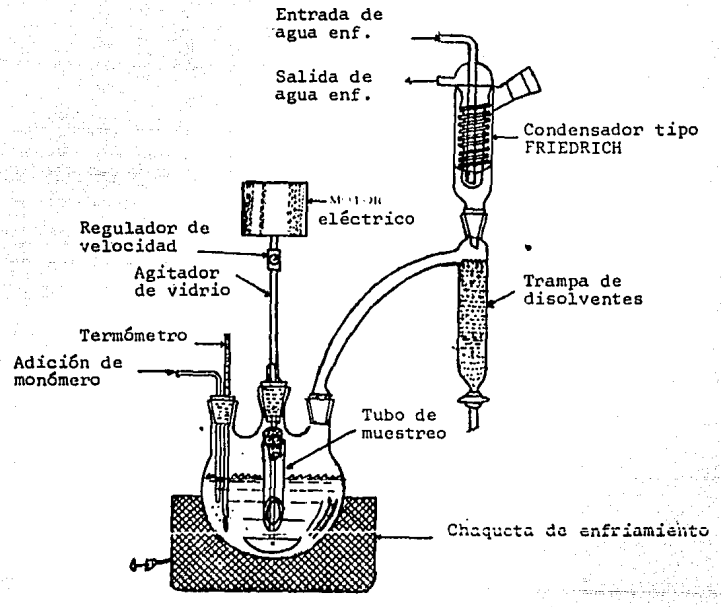


Figura 4.2. EQUIPO DE LABORATORIO UTILIZADO EN LA POLIMERIZACION DE MONOMEROS TERPENICOS.

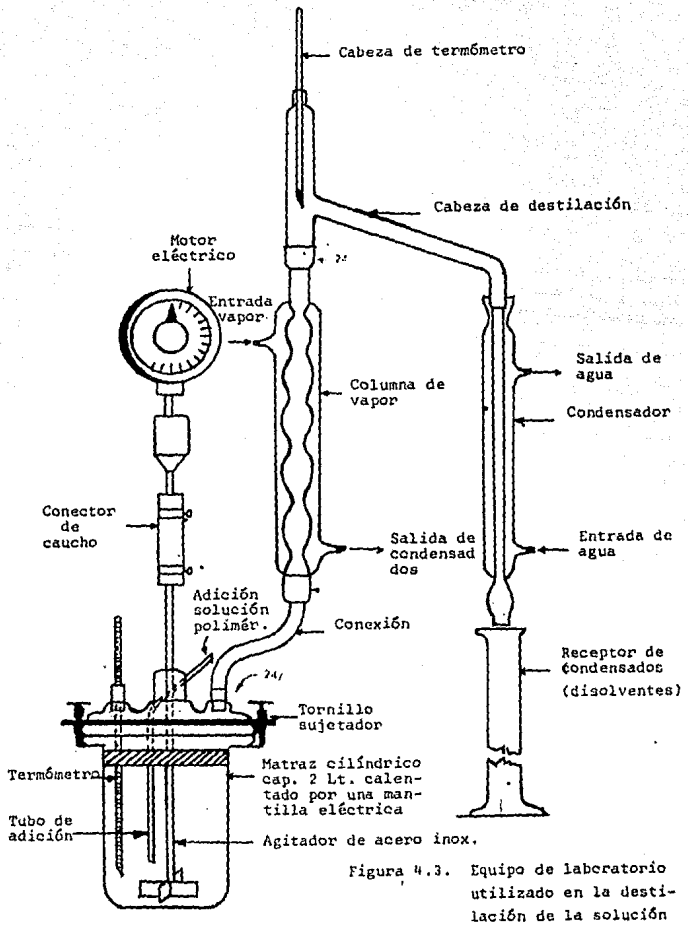


Figura 4.3. Equipo de laboratorio utilizado en la destilación de la solución polimérica.

V. RESULTADOS

5.1. En esta parte se presentan los resultados obtenidos de las pruebas experimentales efectuadas para cada una de las variables estudiadas en las reacciones de polimerización del α-pineno, β-pineno y d-limoneno.

a) ESTUDIO DE DIFERENTES CATALIZADORES DE POLIMERIZACION.

Fórmula base para un total de 15 corridas experimentales:

sustancia	partes (en peso)	
Disolventes alifático-aromático	50.00	
monómero terpénico*	50.00	
catalizador**	5.00	(base monómero)
co-catalizador***	0.05	(base peso total)
R = $\frac{\text{disolvente alifático}}{\text{disolvente aromático}}$	1	(en peso)
Constantes experimentales	proceso	
Temperatura de polimerización	45°C	
Velocidad de agitación	200 - 250 rpm	

* α-pineno; β-pineno; y d-limoneno

** $AlBr_3$; $AlCl_3$; BF_3; $BF_3 \cdot Et_2O$; $ZrCl_4$

*** Se consideró el agua contenida como humedad en el medio de reacción (disolventes-monómero), como el co-catalizador seleccionado. La concentración de agua fue determinada por el método titulométrico de Karl-Fisher, ajustándose a los valores requeridos mediante el uso de agentes higroscópicos tales como CaCl, Na_2SO_4 anhidro, etc. Por el método ASTM D-1364-83.

En la tabla 5.1. se muestran las correlaciones obtenidas entre el punto de fusión y la conversión polimérica, con el tipo de catalizador empleado en la polimerización del α-pineno, β-pineno y d-limoneno.

Tabla 5.1. Eficiencia catalítica de diferentes ácidos de Lewis en reacciones de polimerización de hidrocarburos terpénicos.

	β -pineno		d-limoneno		α -pineno	
catalizador	Pf (°C)	x	Pf (°C)	x	Pf (°C)	x
$AlBr_3$·anhidro	136	93.2	135	85.0	85	35.3
$AlCl_3$·anhidro	134	94.2	136	89.0	84	35.2
BF_3-gas	104	54.0	105	65.0	67	14.2
BF_3-Et_2O	68	43.0	70	60.0	*	11.8
$ZrCl_4$	132	96.0	138	94.0	91	20.0
$\bar{M}w$	1500		1000		650	

* producto semisólido
Pf= punto de fusión. Método del anillo y bola (B&R). Método ASTM E-28-53 T (d-36-26).
x = % de conversión de monómero a polímero.
$\bar{M}w$= peso molecular peso promedio del polímero terpénico.

Los monómeros terpénicos son los comerciales.
Los catalizadores son grado reactivo.
El trifluoruro de boro es un gas burbujeado en la solución hasta su saturación.

ANALISIS DE RESULTADOS.

1.- La actividad catalítica que los ácidos de Lewis mostraron en las reacciones de polimerización, se manifestó de la siguiente manera:

$$ZrCl_4 > AlCl_3 > AlBr_3 >> BF_3\text{-gas} > BF_3\text{-}Et_2O$$

La actividad catalítica de un ácido de Lewis se interpretó como una función del grado de conversión obtenido, así como del punto de fusión alcanzado en cada caso.

2.- Tanto el β-pineno como el d-limoneno mostraron comportamientos similares frente a los diferentes ácidos de Lewis, particularmente en lo que se refiere al punto de fusión; para cada catalizador fue diferente.

Los puntos de fusión más bajos se obtuvieron con el α-pineno.

Sin embargo la conversión de β-pineno frente a los diferentes catalizadores fue mayor que la de d-limoneno y mucho mayor que la de α-pineno.

3.- En forma comparativa, los ácidos de Lewis derivados de halogenuros de metales anfotéricos, tales como el aluminio, el circonio, mostraron tener una capacidad catalítica mayor en la conversión de monómeros terpénicos a polímero, que aquellos derivados de halogenuros de elementos predominantemente no metálicos, como el trifluoruro de boro, ya sea que se use como gas disuelto en eter o en forma de etearatos.

4.- El tetracloruro de circonio fue el catalizador que mayor conversión y punto de fusión alcanzó en las reacciones de polimerización del α-pineno, β-pineno y d-limoneno, siguiéndole muy de cerca los halogenuros de aluminio (cloruro y bromuro).

b) EFECTO DE LA VARI ACION DE LA CONCENTRACION DEL CATALIZADOR SOBRE EL GRADO DE CONVERSION

Fórmula base para un total de 24 corridas experimentales:

sustancia	PARTES (en peso)	
Disolventes alifático-aromático	50.00	
monómero terpénico	50.00	
catalizador*	1-8	(base monómero)
co-catalizador**	0.05	(base peso total)
R_D	1	(en peso)
Constantes experimentales	proceso	
temperatura de polimerización	45°C	
velocidad de agitación	200-250 rpm	

*por razones de disponibilidad y de una actividad catalítica adecuada, unicamente se corrieron pruebas con los dos halogenuros de aluminio, $AlCl_3$ y $AlBr_3$, en sus formas anhidras.

** Se aprovechó el agua presente en el medio de reacción como co-catalizador del ácido de Lewis.

Tabla 5.2. Variación de la concentración del catalizador en reacciones de polimerización de hidrocarburos terpénicos.

	β-pineno		d-limoneno		α-pineno	
catalizador	$AlCl_3$	$AlBr_3$	$AlCl_3$	$AlBr_3$	$AlCl_3$	$AlBr_3$
cat * %	x	x	x	x	x	x
1	70	68.0	65	63	-	-
3	86	91.7	80	76	27.0	20.0
6	95	94.0	90	85	35.5	35.3
8	94	94.5	91	88	35.6	35.5

* cat = concentración de catalizador en base al monómero.

ANALISIS DE RESULTADOS.

1.- En general, el % de conversión "x" , de monómero a polímero, aumenta conforme se incrementa la concentración del catalizador.

2.- La polimerización del α-pineno presenta grados de conversión notablemente menores que los obtenidos con β-pineno y d-limoneno, siendo despreciable el efecto de la variación de la concentración del catalizador sobre la conversión catalítica del α-pineno.

3.- La polimerización del β-pineno presentó las mayores conversiones, cuando se varió la concentración del catalizador desde 1% hasta 8%, comparativamente el d-limoneno fué inferior al β-pineno en sus reacciones de polimerización a las mismas variaciones de concentración del catalizador.

4.- En las polimerizaciones del β-pineno y d-limoneno, el ácido de

Lewis de mayor efectividad catalítica, resultó ser el cloruro de aluminio anhidro.

5.- El incremento en la conversión con el aumento de la concentración de catalizador siguió el comportamiento de una línea asíntota conforme se acercaba la concentración de catalizador al valor de 6%, siendo despreciable el aumento en la conversión a concentraciones mayores del 6%. Esta tendencia se observó en los tres monómeros estudiados, usando los catalizadores $AlCl_3$ y $BrCl_3$ anhidros. Ver figura 5.1.

c) VARIACION DE LA TEMPERATURA DE POLIMERIZACION.

En la tabla 5.3 se observa la dependencia del punto de fusión del polímero sólido con la temperatura de polimerización.

Fórmula base para un total de 18 corridas experimentales:

sustancia	partes (en peso)
disolventes alifático-aromático	50.00
monómero terpénico	50.00
catalizador	5.00 (base monómero)
co-catalizador	0.05 (base peso total)
R_D	1 (en peso)
constantes experimentales	en proceso
temperatura de polimerización	0 - 40°C
velocidad de agitación	200 - 250 rpm

Figura 5.1. % DE CONVERSION Vs. [CATALIZADOR]

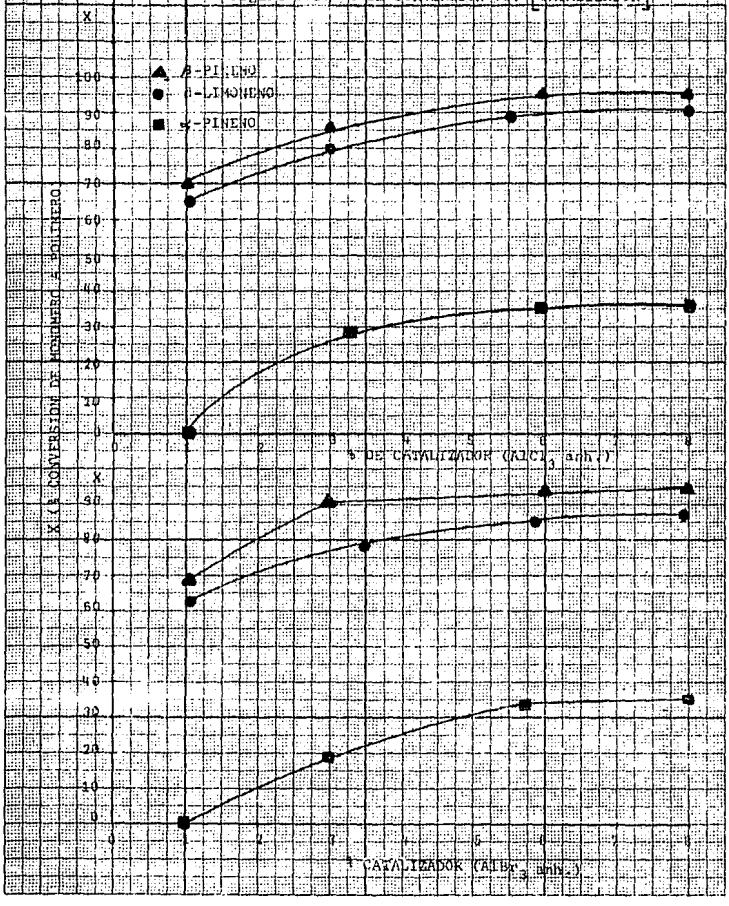


Tabla 5.3. Efecto de la variación de la temperatura de polimerización sobre el grado de conversión y el punto de fusión del polímero. Reacción catalizada con tricloruro de aluminio anhidro.

Monómero terpénico	β-pineno		d-limoneno		α-pineno	
Temperatura (°C)	Pf (°C)	x	Pf (°C)	x	Pf (°C)	x
0	142	96.7	139	90.5	103	10.4
20	138	95.0	138	90.0	93	22.0
30	137	94.0	136	89.5	88	30.0
40	134	94.0	136	89.0	83	35.0

Pf = punto de fusión. Método del anillo y bola (B&R). Método ASTM E-28-53 T (D-36-26).

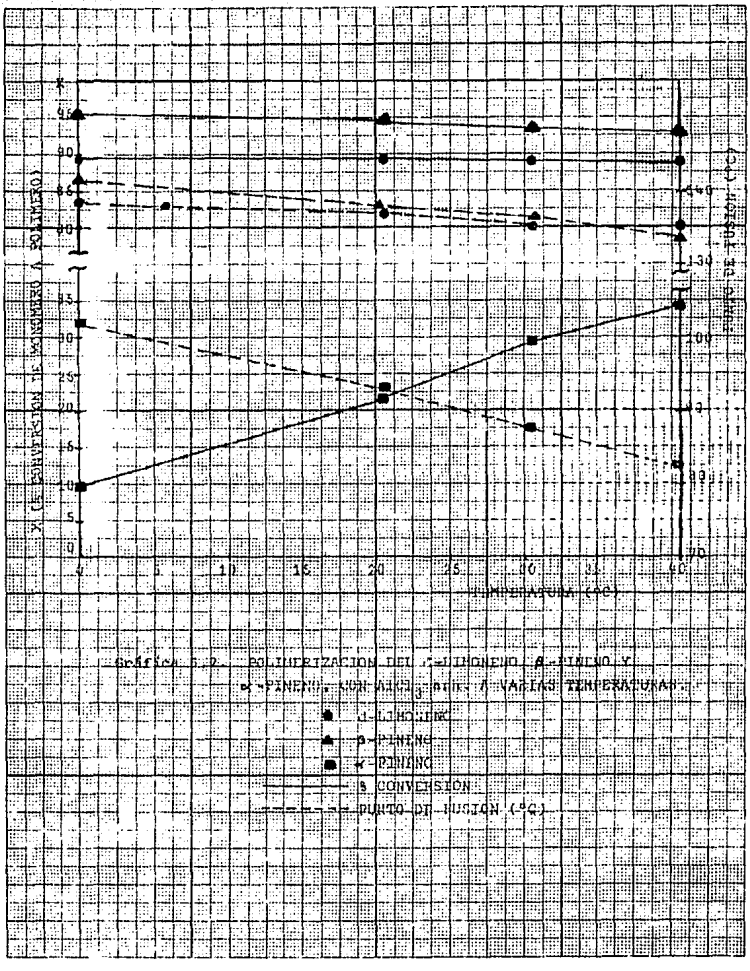
x = % de conversión de monómero a polímero

ANALISIS DE RESULTADOS.

1.- Los puntos de fusión obtenidos en la polimerización de β-pineno, d-limoneno y α-pineno se incrementaron conforme se disminuyó la temperatura, alcanzando los valores más altos cuando se efectuó la reacción a 0°C (Pf=142, 139° y 103 °C respectivamente).

2.- La conversión catalítica de β-pineno y d-limoneno se incrementó conforme se disminuyó la temperatura, observando su mayor conversión a 0°C (al igual que el punto de fusión), mientras que el α-pineno se comportó opuestamente, ya que su mayor conversión fue obtenida a 40°C.

3.- En reacciones de polimerización del β-pineno y d-limoneno, el punto de fusión, se determinó en función de grados de polimerización similares. Ver figura 5.2.


% DE CONVERSION DE MONOMERO A POLIMERO
PUNTO DE FUSION (°C)
TEMPERATURA (°C)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
110
120
130
140
150
160
170
-5
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195

d) VARIACION DEL MEDIO DE REACCION DE POLIMERIZACION.

En la tabla 5.4. se reporta la correlación que se determinó experimentalmente entre el sistema de disolventes alifático-aromático (R_D) y el grado de conversión "x", y el punto de fusión del polímero sólido.

Fórmula base para un total de 12 corridas experimentales:

sustancia	partes (en peso)
disolvente alifático-aromático	50.00
monómero terpénico	50.00
catalizador	5.00
co-catalizador	0.05

R_D

1 : 1	=	50 : 50	
2.33 : 1	=	70 : 30	
0.428 : 1	=	30 : 70	
0 : 1	=	0 :100	
1 : 0	=	100 : 0	

Constantes experimentales	proceso
Temperatura de polimerización	45°C
Velocidad de agitación	200 - 250 rpm

Tabla 5.4. Correlación del Pf y "x" con la variación de R_D.

Monómero terpénico	β-pineno		d-limoneno	
R_D	Pf (°C)	x	Pf (°C)	x
100 : 0	157	75	146	60
70 : 30	142	79	134	72
50 : 50	131	83	128	78
30 : 70	134	85	130	83
0 :100	123	90	135	89

ANALISIS DE RESULTADOS.

1.- Las resinas a base de β-pineno alcanzan puntos de fusión más elevados que los obtenidos con resinas a base de d-limoneno conforme la relación de disolventes se hace más rica en el contenido de alifáticos, sin embargo cuando se tiene un 100 % de contenido aromático, los puntos de fusión son mayores para los polímeros de d-limoneno.

2.- El punto de fusión varía en forma directa con el contenido alifático del sistema de disolventes R_D, y en forma inversa varía la conversión al contenido alifático. Se observa una correlación para ambos monómeros terpénicos.

e) MODIFICACION DE LA CONCENTRACION DEL CO-CATALIZADOR.

El co-catalizador es el agua presente en el medio de reacción como humedad del sistema de disolventes o del monómero terpéenico. La concentración del agua se varía de 500 a 3000 ppm.

Fórmula base para un total de 8 corridas experimentales:

sustancia	partes (en peso)
disolvente alifático-aromático ----------	50.00
monómero terpénico ----------	50.00
catalizador ----------	5.00 (base monómero)
co-catalizador* ------ --- 0.05 - 0.30 =	500 - 3000 ppm
R_D ----------	1. (en peso)
Constantes experimentales ----------	proceso
Temperatura de polimerización ----------	45°C
Velocidad de agitación ----------	200 - 250 rpm

* La concentración de agua en el medio de la reacción, se determinó por el método de Karl-Fisher ASTM-1364-83, en ppm de agua.

En la tabla 5.5. se reportan datos experimentales sobre el efecto de la concentración de agua (co-catalizador) sobre el grado de conversión, en la polimerización del β-pineno y d-limoneno con cloruro de aluminio anhidro como catalizador.

Tabla 5.5. Correlación del % de conversión contra H_2O .

H_2O ppm	β-pineno x	d-limoneno x
500	93	89
1000	80	71
2000	52	58
3000	50 (42.5)	50 (48.5)

ANALISIS DE RESULTADOS.

1.- La conversión varía en forma inversa a la concentración de agua en el medio de la reacción de polimerización.
2.- La conversión del β-pineno a polímero, decrese mas rápidamente conforme se incrementa la concentración del co-catalizador en el medio, que como lo hace el d-limoneno.
3.- Altas concentraciones de co-catalizador impiden la función catalítica de los ácidos de Lewis en las reacciones de polimerización del β-pineno y d-limoneno.

La rapidez con que decrese la conversión a medida que aumenta la concentración de agua en el medio, se muestra en las curvas de la Figura 5.3.

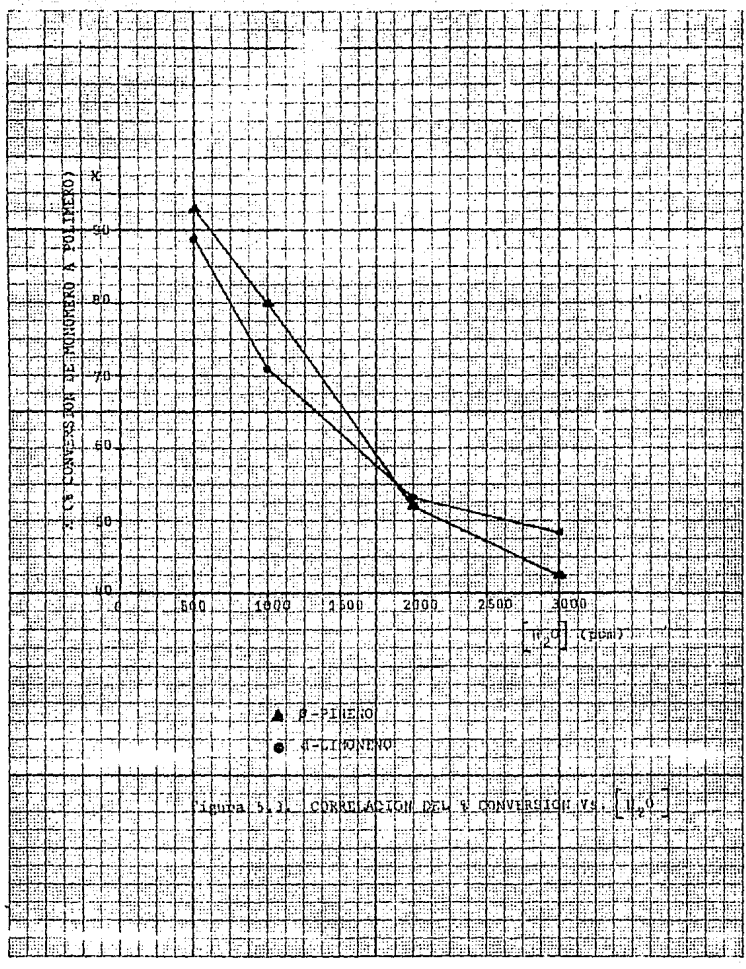


Figura 5.1. CORRELACION DEL % CONVERSION VS. $[H_2O]$

f) VARIACION DE LA CONCENTRACION DEL MONOMERO.

El efecto sobre la conversión catalítica, al variar la concentración del porciento del monómero terpénico (material reaccionante), se determinó experimentalmente modificando la concentración desde 10% hasta 50%, ver Tabla 5.6. Se catalizó la reacción con tricloruro de aluminio anhidro.

Fórmula base para un total de 10 corridas experimentales:

sustancia	partes (en peso)
disolvente alifático-aromático	90 - 50
monómero terpénico	10 - 50
catalizador	5 (base monómeros)
co-catalizador	0.05 (base carga total)
R_D	1 (en peso)
Constantes experimentales	proceso
Temperatura de polimerización	45°C
Velocidad de agitación	200 - 250 rpm

Tabla 5.6. Variación de la concentración de sólidos de reacción de polimerización.

Monómero terpénico	β-pineno		d-limoneno	
Monómero *	Pf (°C)	x	Pf (°C)	x
10	128	84.0	126	81.0
20	133	90.0	128	83.4
30	135	91.0	129	85.0
40	136	91.4	134	87.5
50	136 - 140	91.8	136	89.0

* Concentración en % en peso de monómero en solución.

ANALISIS DE RESULTADOS.

1.- En reacciones de polimerización β-pineno y d-limoneno, la conversión - catalítica y el punto de fusión se comportaron en proporción directa con la concentración de los sólidos de la reacción.

2.- Se observo que en las reacciones de polimerización, la cantidad de calor generada fue mayor conforme se incremento la concentración del monómero.

3.- A menor concentración de sólidos de reacción, la cantidad de aceites -- diméricos (oligómeros terpénicos) fué mayor, por lo que tanto el punto de - fusión como la conversión, resultaron ser inferiores.

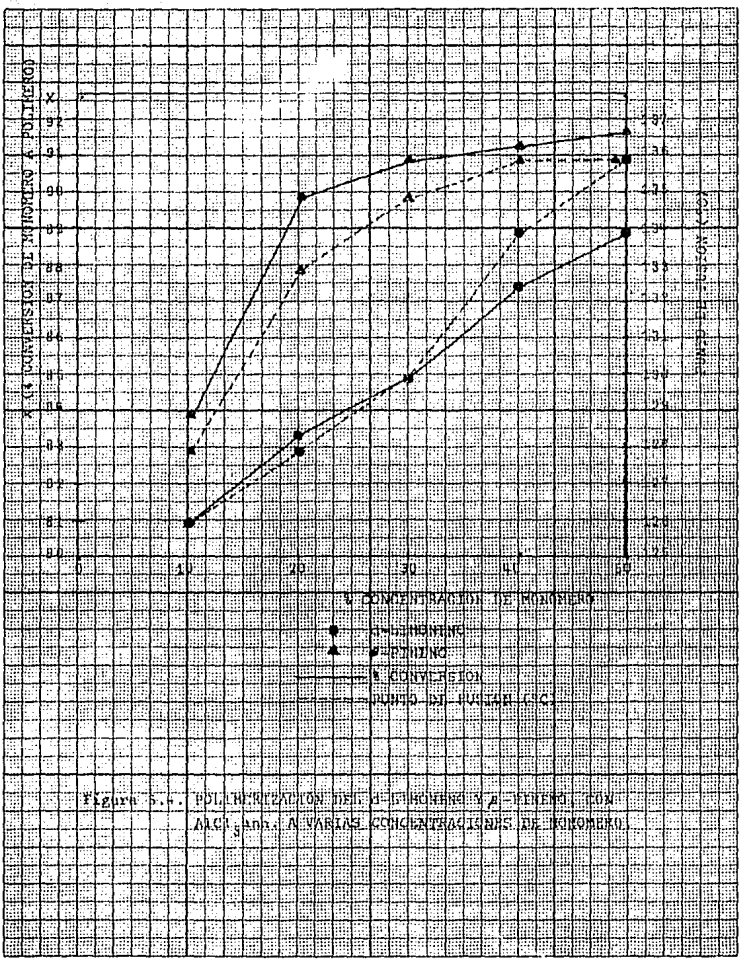


Figura 5.4. POLIMERIZACION DEL α-OLEFINA Y β-PINENO, CON $AlCl_3$ anh., A VARIAS CONCENTRACIONES DE MONOMERO.

5.2. CARACTERIZACION DE LOS POLIMEROS TERPENICOS.

Un polímero, para ser utilizado adecuadamente debe caracterizarse. La caracterización de un polímero comprende diferentes determinaciones: pesos moleculares, estabilidad térmica, punto de fusión, peso específico, etc. En el caso particular de este estudio, la caracterización se llevó a cabo con la determinación de pesos moleculares y punto de fusión.

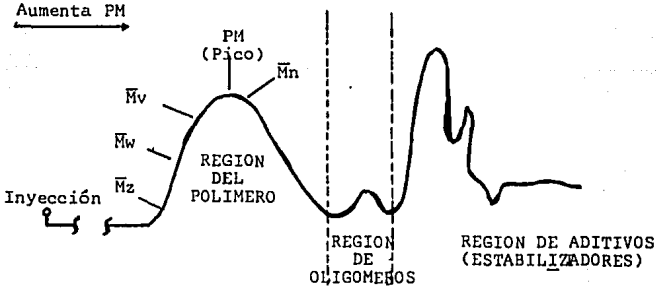
a) PESO MOLECULAR.

Gracias al elevado peso molecular, los polímeros en general, poseen muchas propiedades que los hacen ser valiosos como una clase de materiales.

Un polímero se puede separar, o sea, fraccionar; cada fracción tiene moléculas que son idénticas. Un polímero puede presentar tres tipos de heterogeneidad, a saber, pesos moleculares diferentes, configuraciones diferentes (moléculas lineales o ramificadas), composición química diferente (copolímeros).

Para este estudio, se caracterizaron resinas politerpénicas por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC), con la cual se pudieron determinar distribución de peso molecular y polidispersidas. Una distribución típica de las diferentes fracciones con peso molecular característico se presenta en la Figura 5.5.

Figura 5.5. DISTRIBUCION TIPICA DE PESOS MOLECULARES.



Cada uno de los cuatro parámetros presentados en la figura 5.5. se corresponde con los distintos momentos de la curva de distribución:

PESO MOLECULAR NUMERO PROMEDIO. $\overline{M}n$.

Es el primer momento de la curva. Se usa para determinar la flexibidad, la adhesividad, etc.,propiedades relacionadas con la proporción de materiales de bajo peso molecular.

PESO MOLECULAR PESO PROMEDIO. $\overline{M}w$.

Es el segundo momento de la curva. Da una evaluación muy precisa de la proporción de material de mayor peso molecular que contribuye a la fuerza, etc.

PESO MOLECULAR Z PROMEDIO. $\overline{M}z$.

Es el tercer momento de la curva, se utiliza para controlar la - presencia de material de muy elevado peso molecular en el producto que suele resultar crítica en su envejecimiento y su fragilidad.

PESO MOLECULAR VISCOSIMETRICO. $\overline{M}v$.

Es el cuarto momento de la curva, correlacionando la viscosidad promedio del material con su peso molecular.

VALORES PROMEDIO DE LOS PESOS MOLECULARES.

Peso molecular número promedio:

$$\overline{M}n = \frac{N_1M_1 + N_2M_2 + N_3M_3 + \ldots + N_nM_n}{N_1 + N_2 + N_3 + \ldots + N_n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_iM_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i}$$

El $\overline{M}n$ experimentalmente se puede determinar por propiedades coligativas como crioscopía, ebulloscopía, osmometría, etc.

Peso molecular peso promedio:

$$\overline{M}w = \frac{W_1M_1 + W_2M_2 + W_3M_3 + \ldots + W_nM_n}{W1 + W_2 + \ldots + W_n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} W_iM_i}{\sum_{i=1}^{i=n} W_i} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} N_iM_i^2}{\sum_{i=1}^{i=n} N_iM_i}$$

El $\overline{M}w$ experimentalmente se puede determinar por dispersión de luz o por ultracentrifugación.

Peso molecular Z promedio:

$$\overline{M}z = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} W_iM_i^2}{\sum_{i=1}^{i=n} W_iM_i}$$

Peso molecular viscosimétrico promedio:

$$\overline{M}v = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} N_iM_i^{1/a}}{\sum_{i=1}^{i=n} N_iM_i} \qquad \text{donde :} \quad 0.5 < a < 0.9$$

El $\overline{M}v$ experimentalmente se determina por viscosidad.

POLIDISPERSIDAD.

La polidispersidad se expresa por la relación $\overline{M}w/\overline{M}n$ y es un valor importante ya que mide la polidispersidad o inhomogeneidad de la muestra. Cuanto más aguda sea la curva de distribución (es decir menor el intervalo de pesos moleculares) menor será este valor.

GRADO DE POLIMERIZACION.

El grado de polimerización se define como el número de unidades estructurales de que está constituida una determinada fracción polímérica.

$$X = \frac{\text{PM polímero}}{\text{PM monómero}}$$

TECHNICAL DEPARTMENT

GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHIC
ANALYSIS OF POLYSTYRENE
(100 +500+1000 A COLUMNS)

TE
MPLE NO. RESINAS
PE OF MATERIAL LIMONENE RESIN
F LAS POLY

RESULTS OF ANALYSIS

PEAK HT	MOL WT	PERCENT	% TOTAL
2	3230	0.9	0.9
3	2530	1.3	2.1
5	2100	2.1	4.3
8	1810	3.4	7.7
10	1520	4.3	11.9
12	1280	5.1	17.0
16	1090	6.8	23.8
19	930	8.1	31.9
21	800	8.9	40.8
21	700	8.9	49.8
22	610	9.4	59.1
22	520	9.4	68.5
21	470	8.9	77.4
21	410	8.9	86.4
12	360	5.1	91.5
8	320	3.4	94.9
9	290	3.8	98.7
3	260	1.3	100.0
0	230	0.0	100.0

MBER AVERAGE MOLECULAR WEIGHT = 600
IGHT AVERAGE MOLECULAR WEIGHT = 812
IGHT AVERAGE/NUMBER AVERAGE = 1.35

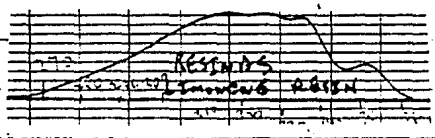


Figura 5.6. PM DE UNA RESINA DE POLI-d-LIMONENO (Pf = 80°C).

Figura 5.7. PM DE UNA RESINA DE POLI-d-LIMONENO (Pf. = 115°C)

TECHNICAL DEPARTMENT

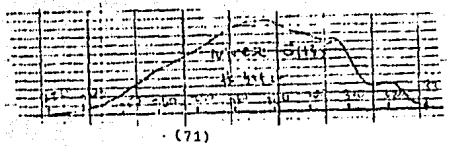
GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHIC
ANALYSIS OF POLYSTYRENE
(100 +500+1000 A COLUMNS)

DATE
SAMPLE NO.
TYPE OF MATERIAL LIMONENE
COM

RESULTS OF ANALYSIS

MM	PEAK HT	MOL WT	PERCENT	% TOTAL
230	0	7430	0.0	0.0
235	1	5790	0.4	0.4
240	2	4570	0.8	1.2
245	3	3640	1.2	2.3
250	5	2940	1.9	4.3
255	8	2390	3.1	7.4
260	10	1960	3.9	11.3
265	13	1630	5.1	16.3
270	15	1360	5.8	22.2
275	20	1140	7.8	30.0
280	23	970	8.9	38.9
285	26	830	10.1	49.0
290	27	710	10.5	59.5
295	23	610	8.9	68.5
300	22	530	8.6	77.0
305	20	460	7.8	84.8
310	18	400	7.0	92.[illegible]
315	7	360	2.7	95.[illegible]
320	7	320	2.7	98.1
325	5	290	1.9	100.0
330	0	260	0.0	100.0

NUMBER AVERAGE MOLECULAR WEIGHT = 690
WEIGHT AVERAGE MOLECULAR WEIGHT = 996
WEIGHT AVERAGE/NUMBER AVERAGE = 1.44



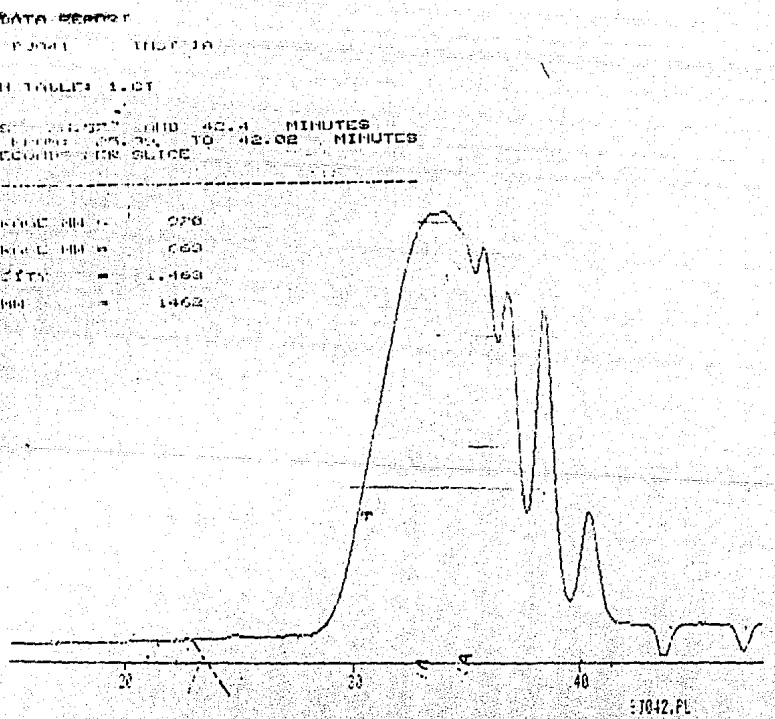


Figura 5.8. PM DE UNA RESINA DE POLI-d-LIMONENO (Pf = 100°C).

Figura 5.9. PM DE UNA RESINA DE POLI-d-LIMONENO (Pf = 125°C)

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

SAMPLE NO. 1135 F 341
TYPE OF MATERIAL
FOR [illegible]

RESULTS OF ANALYSIS

	PEAK NT	MOL WT	PERCENT	% TOTAL
230	0	7430	0.0	0.0
235	1	5790	0.2	0.2
240	2	4570	0.8	1.1
245	3	3640	1.3	2.3
250	5	2940	2.1	4.5
255	9	2390	3.8	8.3
260	11	1960	4.7	13.0
265	15	1630	6.4	19.3
270	16	1360	6.8	26.1
275	19	1140	8.1	34.2
280	22	970	9.3	43.5
285	23	830	9.8	53.3
290	23	710	9.8	63.1
295	22	610	9.3	72.4
300	19	530	8.1	80.5
305	18	460	7.6	88.1
310	14	410	5.9	94.1
315	5	360	2.1	96.2
320	6	320	2.5	98.7
325	3	280	1.3	100.0
330	0	250	0.0	100.0

NUMBER AVERAGE MOLECULAR WEIGHT = 770
WEIGHT AVERAGE MOLECULAR WEIGHT = 1051
POLYDISPERSITY/NUMBER AVERAGE = 1.44

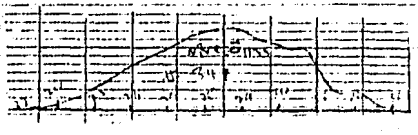


Figura 5.10. PM DE UNA RESINA DE POLI-d-LIMONENO (Pf = 135°C)

TECHNICAL DEPARTMENT

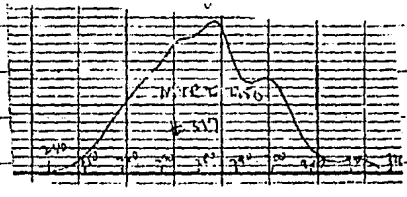
GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHIC
ANALYSIS OF POLYSTYRENE
(100 +500+1000 A COLUMNS)

DATE :
SAMPLE NO.
TYPE OF MATERIAL :
FOR :

RESULTS OF ANALYSIS

MM	PEAK HT	MOL WT	PERCENT	% TOTAL
240	0	4570	0.0	0.0
245	1	3640	0.3	0.3
250	3	2940	1.0	1.3
255	9	2390	2.9	4.2
260	14	1960	4.5	8.7
265	22	1630	7.1	15.8
270	28	1360	9.0	24.8
275	34	1140	10.9	35.7
280	37	970	11.9	47.6
285	38	830	12.2	59.8
290	42	710	13.5	73.3
295	25	610	8.0	81.4
300	26	530	8.4	89.7
305	18	460	5.8	95.5
310	7	410	2.3	97.7
315	3	360	1.0	98.7
320	2	320	0.6	99.4
325	2	280	0.6	100.0
330	0	250	0.0	100.0

NUMBER AVERAGE MOLECULAR WEIGHT = 800
WEIGHT AVERAGE MOLECULAR WEIGHT = 1009
WEIGHT AVERAGE/NUMBER AVERAGE = 1.26



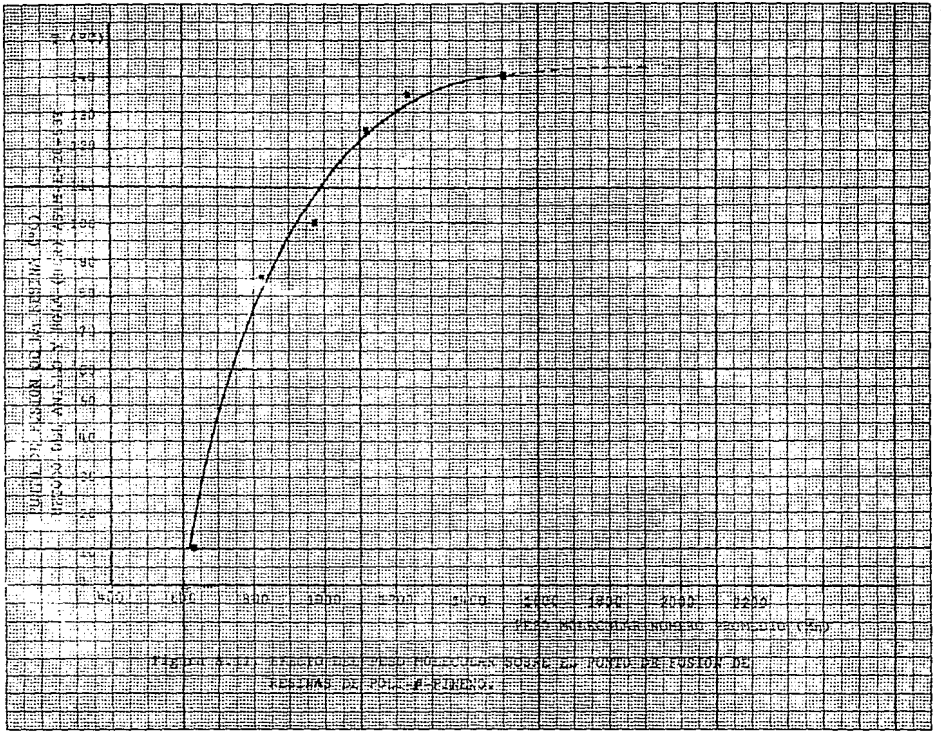
b) PUNTO DE FUSION.

El peso molecular de una resina politerpénica, es la propiedad singular más importante, la cual, se correlaciona con sus propiedades físicas y su uso final. Cuando se traza el punto de fusión contra el peso molecular, se obtiene una curva que tiende a ser asíntota a ciertos valores límite de peso molecular. Ver figuras 5.11. a 5.13. Estos valores varían para cada resina en particular. En la mayoría de los casos es necesario obtener este rango mínimo de pesos moleculares a fin de alcanzar los valores óptimos deseados en alguna de sus propiedades físicas.

Mediante la técnica de GPC, se obtuvieron el peso molecular número promedio y peso promedio de resinas politerpénicas de diferente punto de fusión. Ver figuras 5.6 a 5.10. En la tabla 5.7. se comparan los valores de peso molecular de resinas terpénicas de β-pineno, d-limoneno y α-pineno, reportados por la literatura (en el caso del d-limoneno, éstos se comparan contra valores experimentales), así como sus diferentes puntos de fusión.

Tabla 5.7. Pesos moleculares vs Puntos de fusión de polímeros terpénicos.

Resina terpénica	β-pineno	α-pineno	d-limoneno	
Pf (°C)	Mn	Mn	Mn (literatura)	Mn (experim.)
85	815	725	570	600
100	870	775	675	663
115	1030	815	720	690
125	1110	830	760	730
135	1230	870	810	800
$\bar{M}w/\bar{M}n$ (Pf=115)	1.90	1.40	1.40	1.44


INDICE DE FUSION DE LA RESINA (%)
MEZCLA (B-A) ASTM E-28-58
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40

PUNTO DE FUSION DE LA RESINA (PFR)
METODO DEL ANILLO Y BOLA (PFR) ASTM-E-28-58T
PFR
PFR
PFR

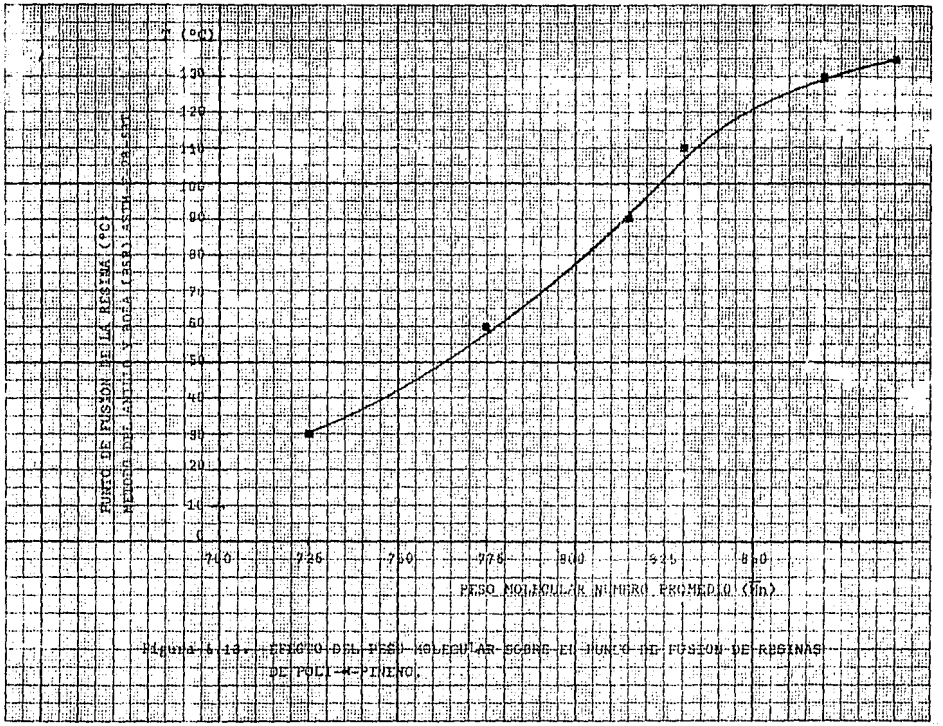


Figura 6.10. EFECTO DEL PESO MOLECULAR SOBRE EL PUNTO DE FUSION DE RESINAS DE POLI-α-PINENO.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

5.3. ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE POLIMERIZACION CATIONICA DEL d-LIMONENO.

a) Estudio preliminar

En una reacción de polimerización por adición catiónica se encuentran, en cualquier momento posterior al inicio de la misma, polímeros de peso molecular elevado y monómero sin reaccionar en el medio de la reacción, en donde los monómeros que se adicionan a las cadenas deben de acoplarse entre el extremo de la cadena en crecimiento y el ión complejo asociado, denominado "cationogénico" Las polimerizaciones catiónicas tienden a ser muy rápidas, aún a bajas temperaturas, ya que se tratan de reacciones extremadamente exotérmicas; considerando la catálisis catiónica como heterogenea, puesto que se efectúa usando un catalizador insoluble en el medio de reacción constituído por la mezcla de disolventes como en el polímero formado, se observa que la rapidez de difusión del monómero, la superficie del polímero y la superficie efectiva del catalizador, ejercen un efecto profundo en la rapidez de reacción o velocidad de polimerización de los monómeros terpénicos. Así, la intensidad de agitación, el tamaño de la partícula catalizadora y la naturaleza fisicoquímica del medio de reacción son factores muy importantes en una catálisis heterogenea, en la cual se aplica un mecanismo rápido de tipo cadena.

Las polimerizaciones por adición catiónica implican, generalmente, el uso de un co-catalizador. Por lo común, el catalizador es un ácido de Lewis que cuando se combina con el co-catalizador (agua del medio de reacción) se genera un complejo activado, el cual es capaz de liberar facilmente iones $H^{\oplus}$, que son los que inician el ataque a una molécula monomérica, produciendo así la especie activa cationogénica que inicia la reacción de polimerización en cadena.

En la tabla 5.7. se puede observar todas las especies químicas que están presentes en cada etapa de la reacción.

Técnica experimental.

Previamente, a las corridas experimentales realizadas para la determinación de la cinética de reacción de polimerización del d-limoneno, se prepararon los materiales reaccionantes de la siguiente manera: el terpeno de naranja conteniendo un 95% de d-limoneno (determinado por cromatografía de gases) y el sistema de disolventes alifático-aromático, fueron recirculados (por separado) através de una trampa deshumidificadora de cloruro de calcio, hasta obtener una concentración de agua de 500 ppm máxima. El ácido de Lewis que se utilizó en la reacción fue cloruro de aluminio anhidro grado reactivo, presentándose como un polvo fino.

Fórmula base para un total de 24 corridas experimentales:

sustancia	peso (g)	% peso
solvente alifático	200	25
solvente aromático	200	25
monómero terpénico	400	50
catalizador	20	5 (base monómero)

Condiciones de operación:

temperatura de polimerización	0°C
concentración de agua	500 ppm máximo
velocidad de agitación	200-250 rpm

Procedimiento experimental

1.- Se vierten los disolventes alifático y aromático al recipiente de reacción, el cual está sumergido en un baño de hielo-sal, estabilizando la temperatura del sistema en 0°C.
2.- Se adiciona rápidamente el monómero terpénico al recipiente de reacción, reajustándose la temperatura a 0°C.
3.- Se adiciona el catalizador através de un embudo de adición cerra

do en un lapso de tiempo de 5 minutos máximo. En esta etapa la reacción se lleva a cabo tan rápidamente, que el calor generado por la elevada exotermia, tuvo que ser disipado através de un sistema doble de enfriamiento, consistiendo de un baño de hielo-salmuera-acetona y un dispositivo de recirculación del sistema reaccionante, enfriado através de un intercambiador de calor a base de glicoles enfriados por un sistema refrigerante (freon).

4.- Terminada la adición del catalizador (efectuada entre 5 y 10 minutos), se procedió a adicionar agua enfriada a 5°C para frenar la reacción, ya que neutraliza al catalizador de manera inmediata y eficiente. Esta operación se realizó asignando un tiempo de reacción para cada corrida experimental en forma individual, a saber:

No. de corrida	1	2	3	4	5	6	7	8
Tiempo minutos	5	17	29	44	65	90	108	120
(segundos)	(300)	(1020)	(1740)	(2640)	(3900)	(5400)	(6480)	(7200)

Nota: La cantidad de agua de neutralización utilizada, excedió en un 200% la carga total del lote, a fin de asegurar la desactivación total del catalizador.

Una vez frenada la reacción se procedió a determinar la conversión obtenida.

5.- Se separó y se extrajo la fase acuosa, mediante un proceso sencillo de decantación (trampa de agua).

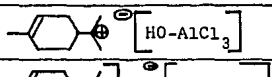
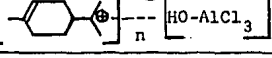
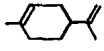
6.- Una vez eliminada la fase inorgánica (agua + catalizador neutralizado) se procedió a efectuar una destilación fraccionada tomando en cuenta el gran diferencial que se tiene en los puntos de ebullición del sist ema de disolventes (aprox. en un rango de 120-140°C) y del monómero d-limoneno (168°C a Patm.=586 mmHg), recolectando las diferentes fracciones y analizando sus composiciones por cromatografía de gases, a fin de determinar el % de monómero sin reaccionar.

7.- Extrayendo el total de disolventes y terpeno sin reaccionar, se somete el lote experimental a una destilación por arrastre de vapor,

a fin de remover del sistema, el bajo contenido de oligómeros terpénicos (generalmente constituidos por dímeros terpénicos) y alcanzar un punto de fusión específico, obteniendo de esta manera la cantidad total de polímero formado (consistiendo de una resina sólida a temperatura ambiente), y por tanto determinando el % de conversión.

Es importante mencionar, que cada corrida experimental se efectuó por iplicado, por lo que los datos reportados para la determinación de la cinética, son un promedio de los tres valores obtenidos. Lo anterior significó un total de 24 corridas experimentales.

Tabla 5.7. Especies químicas reaccionantes.

Especie química	Estructura química	Símbolo
Catalizador	$AlCl_3$·anhidro	I
Co-catalizador	H_2O	$^{\ominus}OH\ ^{\oplus}H$
Complejo ácido protónico	$[HO\text{-}AlCl_3]^{\ominus}\ H^{\oplus}$	$Y^{\ominus}\ H^{\oplus}$
Complejo ión-carbonio		$HM^{\oplus}\ Y^{\ominus}$
Cadena polimérica activa		$Pn^{\oplus}\ Y^{\ominus}$
Monómero		M

Las reacciones químicas comprendidas en cada una de las etapas de polimerización (previamente explicadas en el capítulo II), son las siguientes:

<u>Iniciación</u>:

$$I + {}^{\ominus}OH\ {}^{\oplus}H \longrightarrow Y^{\ominus}\ H^{\oplus} \qquad \text{--------- 1}$$

$$M + Y^{\ominus}\ H^{\oplus} \longrightarrow HM^{\oplus}\ Y^{\ominus} \qquad \text{--------- 2}$$

<u>Propagación</u>:

$$HM^{\oplus}\ Y^{\ominus} \xrightarrow{M} [HM]_n^{\oplus}\ Y^{\ominus} \qquad \text{--------- 3}$$

<u>Terminación</u>:

$$Pn^{\oplus}\ Y^{\ominus} \xrightarrow{-H^{\oplus}} Pn \qquad \text{--------- 4}$$

Expresiones cinéticas de las velocidades de reacción para cada etapa

Las velocidades de reacción de las etapas individuales son:

Iniciación:

$$R_i = k_i \left[I \right] \quad \text{- - - - - - - - - - - - - - -(1)}$$

Propagación:

$$R_p = k_p \left[HM^{\oplus} \; Y^{\ominus} \right] \left[M \right] \quad \text{- - - - - - - - - - - (2)}$$

Terminación:

$$R_t = k_t \left[Pn^{\oplus} \; Y^{\ominus} \right] \quad \text{- - - - - - - - - - - - - (3)}$$

Donde:

R_i = velocidad de descomposición del iniciador.

k_i = constante de velocidad de descomposición del catalizador.

R_p = velocidad de propagación o extensión de la cadena.

k_i = constante de velocidad de la propagación.

R_t = velocidad de terminación del ión carbonio.

k_t = constante de velocidad de la terminación.

Ya que la mayor parte del monómero se consume en la etapa de propagación, se puede suponer que la velocidad de polimerización está representada por la ecuación (2). También se considera quela concentración del complejo ión carbonio $\left[HM^{\oplus} \; Y^{\ominus} \right]$, que es intermedio reactivo, no puede determinarse experimentalmente, por lo que se recurre a la aproximación del estado estacionario ó estado de equilibrio dinámico, que considera que la velocidad de descomposición del catalizador es igual a la velocidad de terminación del ión carbonio:

$$R_i = R_t \quad \text{- - - - - - - - - - - - - (4)}$$

Sustituyendo las ecuaciones (1) y (3) en (4) se tiene:

$$k_i \left[I\right] = k_t \left[P_n^{\oplus} \, {}^{\ominus}Y\right] \quad \text{- - - - - - - - - - - (5)}$$

Despejando $\left[P_n^{\oplus} \, {}^{\ominus}Y\right]$ de (5) y sustituyendo en (2) se tiene:

$$R_p = \frac{k_p \, k_i}{k_t} \left[I\right] \left[M\right] \quad \text{- - - - - - - - - - (6)}$$

Se propone un mecanismo, tomando en cuenta que existe una contribución de las tres etapas,obteniéndose una pseudo-constante en la que están involucradas las tres constantes, denominada k'.

$$k' = \frac{k_p \, k_i}{k_t} \quad \text{- - - - - - - - - - - (7)}$$

El grado de polimerización promedio, estará dado por la expresión:

$$\overline{X}n = \frac{\overline{M}n}{Mo} = \frac{R_p}{R_t} + \frac{k_p \left[HM^{\oplus} \, {}^{\ominus}Y\right] \left[M\right]}{k_t \left[Pn^{\oplus} \, {}^{\ominus}Y\right]} = \frac{k_p}{k_t} \left[M\right] \text{---- (8)}$$

O también:

$$\overline{X}n = k'' \left[M\right]$$

Donde:

$$k'' = \frac{k_p}{k_t}$$

En la tabla 5.8. se resumen todos los resultados de la cinética de reacción de polimerización del d-limoneno.

Tiempo ( )	Fracción terpénica de volátiles		Monómero no reaccionado		Monómero reaccionado		Conversión x		Aceite dimérico Oligómeros terpénicos	
(minutos)	peso (g)	%	peso (g)	%	peso (g)	%	base monómero	base terpen	peso (g)	%
5	356	89.0	336.0	88.42	41.8	11.0	11.0	10.45	2.20	0.55
17	260	65.0	240.0	63.15	133.0	35.0	35.0	33.25	7.00	1.75
29	200	50.0	180.0	47.36	190.0	50.0	50.0	47.50	10.00	2.50
44	152	38.0	132.0	34.73	235.6	62.0	62.0	58.90	12.40	3.10
65	90	22.5	70.0	18.42	294.5	77.5	77.5	73.63	15.50	3.87
90	48	12.0	38.9	10.23	323.5	85.1	85.1	80.88	17.60	4.40
108	34	8.5	21.4	5.62	340.3	89.6	89.6	85.08	18.30	4.57
120	20	5.0	17.2	4.51	344.3	90.6	90.6	86.00	18.50	4.75

Tabla 5.8. Datos cinéticos de la reacción de polimerización de d-limoneno, contenido en un terpeno de naranja, aproximadamente en un 95%.

Si se considera la reacción:

$$M \longrightarrow Pn$$

La ecuación de velocidad de desaparición de M es:

$$-\frac{d[M]}{d\theta} = k[M] \quad \text{- - - - - - - - - - - - (9)}$$

Donde:

M = monómero
Pn = polímero
k = constante de rapidez de reacción
θ = tiempo
[M] = concentración de monómero

Integrando la ecuación (9), se tiene:

$$\int \frac{d[M]}{[M]} = -k\int d\theta \quad \text{- - - - - - - - - - - - (10)}$$

$$\ln[M] = -kt + c \quad \text{- - - - - - - - - - - - - - (11)}$$

ó

$$\log[M] = -\frac{k_t}{2.303} + \frac{c}{2.303} \quad \text{- - - - - - - - - - - (12)}$$

De la ecuación (12) se obtiene la variación de la concentración del monómero en el tiempo. Integrando la ecuación (10) a dos tiempos diferentes:

$$\ln[M]_2 - \ln[M]_1 = -k(\theta_2 - \theta_1)$$

ó

$$\frac{\ln[M]_1}{\ln[M]_2} = k(\theta_2 - \theta_1) \text{- - - - - - - - - - (13)}$$

Si $[M]_o = [M]$ en el tiempo $\theta = 0$

y $[M] = [M]$ en el tiempo $\theta_1 = \theta$

se tienen que:

$$\ln \frac{[M]_o}{[M]} = k\theta \quad \text{- - - - - - - - - - - - (14)}$$

ó bien:

$$\log [M] = -\frac{k}{2.303}\theta + \log [M]_o \quad \text{- - - - (15)}$$

Otra forma de expresar la ley de velocidades es:

$$\log (a-x) = -\frac{k}{2.303}\theta + \log a$$

Donde:

a = concentración inicial de monómero

x = concentración de monómero reaccionado

Tabulando los datos de conversión x contra tiempo, se obtiene la constante de velocidad de polimerización. Ver tabla 5.9.

Tabla 5.9. Constante de velocidad de reacción del d-limoneno a diferentes tiempos de reacción.

θ (seg)	x (%)	(a-x)	log (a-x)	$k*10^4$ (s^{-1})
0	0.0	100.00	2.000	0.00
300	11.0	88.42	1.946	4.11
1020	35.0	63.15	1.800	4.67
1740	50.0	47.36	1.675	4.33
2640	62.0	34.73	1.541	4.00
3900	77.5	18.42	1.265	4.35
5400	88.0	10.23	1.011	4.22
6480	91.5	5.62	0.750	4.45
7200	95.0	4.51	0.655	4.31

ANALISIS DE RESULTADOS.

Para la determinación del orden de la reacción se siguieron tres diferentes maneras de evaluarlo, a saber:

1.- Por sustitución en las fórmulas. En la tabla 5.9. se observa que durante el curso de la reacción, se obtuvieron valores constantes de la constante de velocidad k, al sustituir los datos en la ecuación correspondiente, (16).

2.- Construyendo gráficas de los cambios de las diferentes funciones de la concentración con el tiempo. Se obtuvo una línea recta cuando se trazó el logaritmo de la concentración de monómero no reaccionado con respecto a los diferentes tiempos de reacción, así como una gráfica con los valores del inverso de la concentración de monómero sin reaccionar 1/(a-x), la cual resultó ser una curva. Finalmente, cuando se trazaron los valores tanto de la concentración de monómero sin reaccionar, como de la conversión, ambos en función del tiempo de reacción, se obtuvieron curvas con un comportamiento asintótico a determinados límites de concentración como de conversión, respectivamente, ver figuras 5.14, 5.15 y 5.16.

3.- Determinando períodos de vida media. La vida media $\theta_{1/2}$ es el tiempo necesario para que reaccione la mitad del monómero inicialmente presente y se determina con la siguiente expresión, derivada de la ecuación (15):

$$\theta_{1/2} = -\frac{2.303}{k} \log \left[M \right] = \frac{0.693}{k}$$

Por tanto, el valor obtenido para $\theta_{1/2}$ fue de 26.67 minutos, coinidiendo con los valores de las curvas de la figura 5.14.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los tres procedimientos anteriores, se concluye , que el orden de reacción de polimerización del d-limoneno corresponde a una de primer orden.

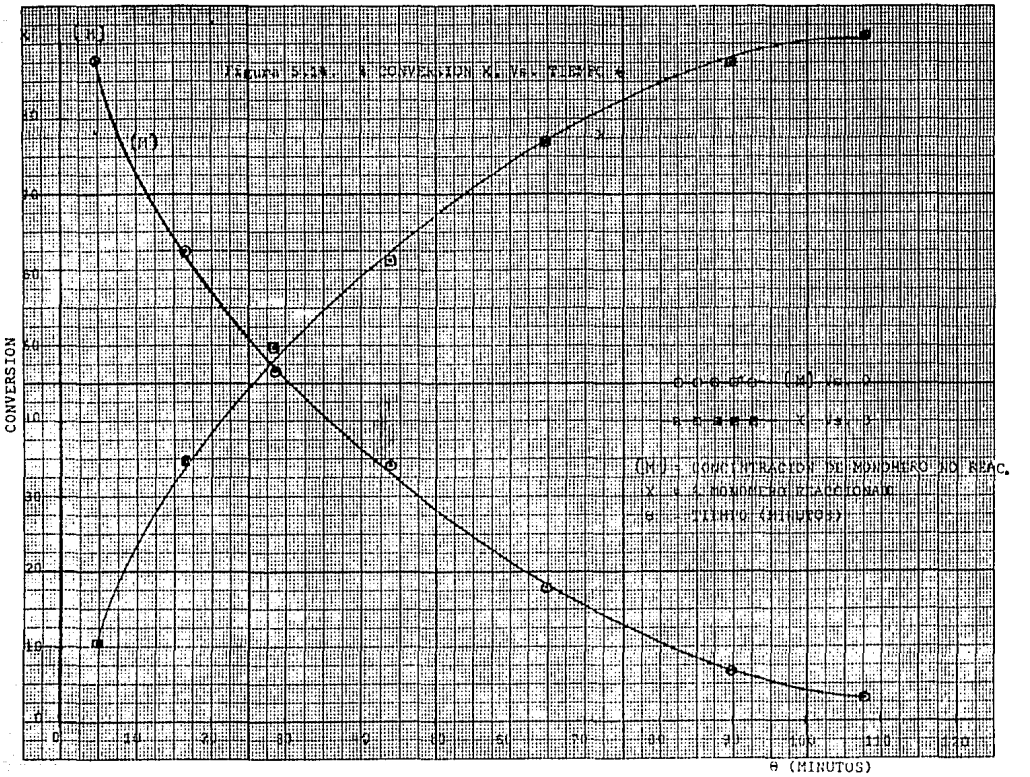


Figura 5.24. % CONVERSION X vs. TIEMPO θ

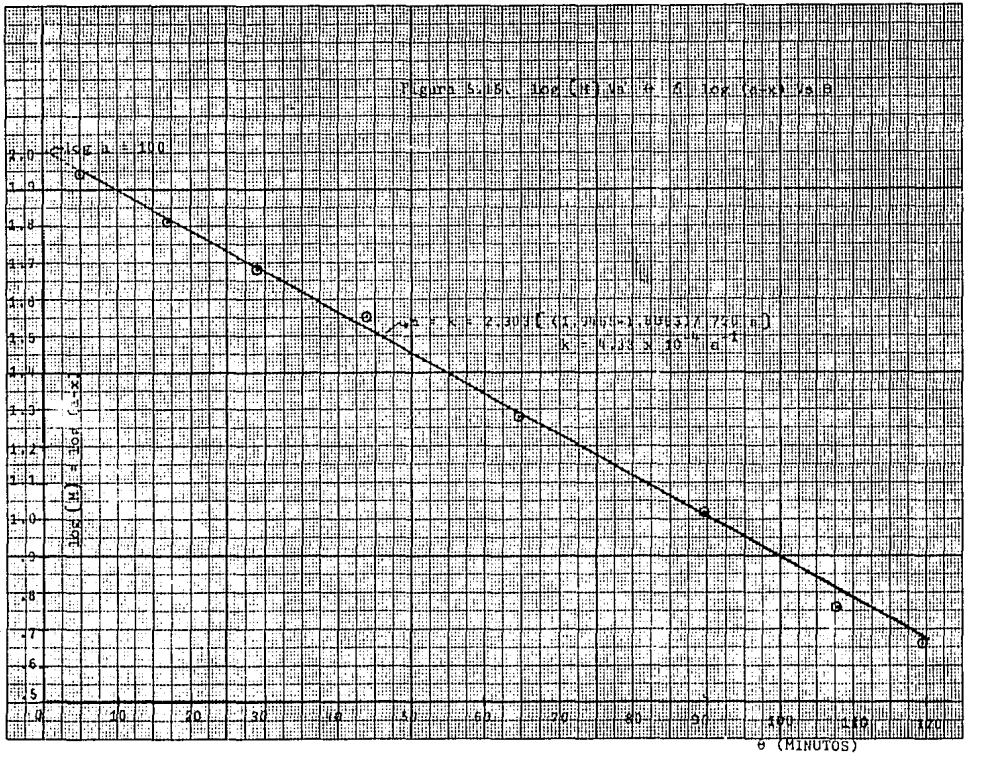


Figura 5.16. log (H) vs θ ó log (a-x) vs θ
log H = 100
log (H) = log (a-x)
θ (MINUTOS)
k = 4.33 x 10⁻⁴ a⁻¹

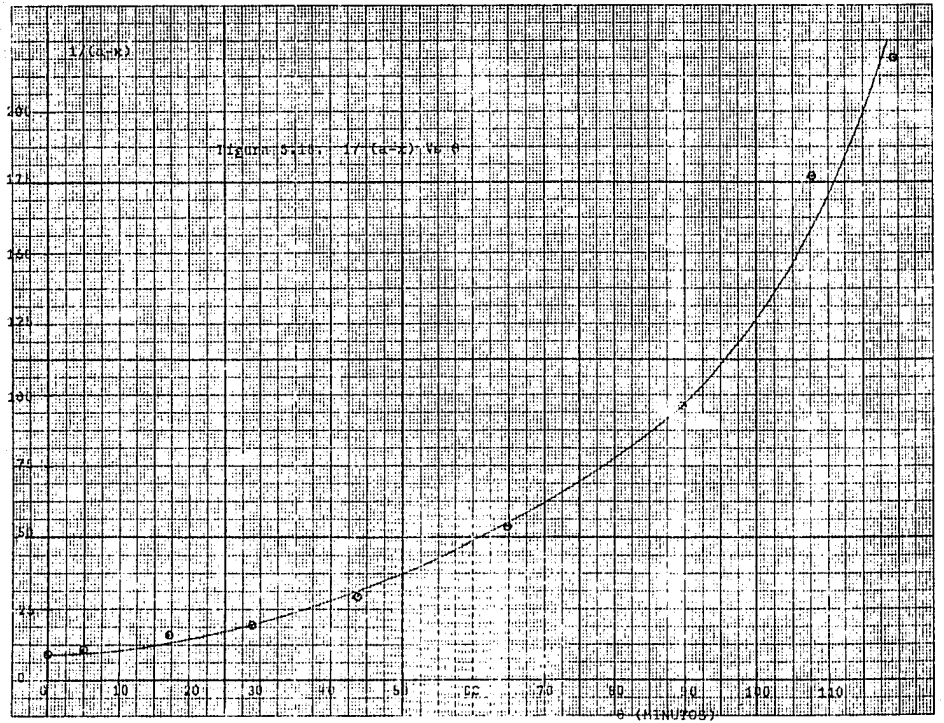


Figura 5.10. 1/(a-x) vs θ

VI. CONCLUSIONES.

En la polimerización catiónica de los monómeros terpénicos hidrocarbonados, β-pineno, d-limoneno y α-pineno, vía reacción de adición Friedel-Crafts, se observaron diversos grados de reactividad química en cada uno de ellos frente a los diferentes ácidos de Lewis estudiados, siendo el β-pineno, el que mayor reactividad presentó, mientras que el α-pineno se mostró considerable menos reactivo. El d-limoneno exhibió una reactividad ligeramente menor a la del β-pineno.

La reacción catalítica del β-pineno fue la que presentó mayor exotermia y porciento de conversión, por lo que fue necesario controlar más eficientemente la reacción, que para los casos de las polimerizaciones del d-limoneno y β-pineno. Porotra parte, los ácidos de Lewis estudiados en las polimerizaciones de los tres terpenos, se diferenciaron en su actividad catalítica, ya que cada uno de ellos produjo rendimientos diferentes, observándose el siguiente orden:

$$ZrCl_4 > AlCl_3 > AlBr_3 >> BF_3 > BF{\cdot}Et_2O$$

De lo anterior se concluye que los ácidos de Lewis derivados de halogenuros de elementos anfotéricos tales como el Zr o el Al, presentan mayor actividad catalítica que aquellos que se derivan de halogenuros de elementos metálicos tales como el boro, silicio, etc. De lo anterior, también se observó que el cloruro de circonio produjo las mayores conversiones poliméricas mostrando mayor efectividad que los trihalogenuros de aluminio, en las reacciones de polimerización del β-pineno y d-limoneno exclusivamente.

La polimerización del α-pineno se comportó totalmente diferente a las observadas en el β-pieno y d-limoneno, ya que ningún catalizador fue efectivo, para su conversión polimérica, obteniendo rendimientos muy bajos (menores de 50%) y una producción elevada de oligómeros terpénicos (mayor de 50%), que básicamente eran aceites diméricos, concluyendo que, de alguna manera, existe un impedimento vigoroso durante el crecimiento de la cadena polimérica, principalmente en el

paso de dímero a trímero.

De los métodos de polimerización, el que se basó en la adición gradual de monómero terpénico al sistema de disolventes-catalizador, presentó mayores ventajas en lo que se refiere al control efectivo de la temperatura, dadas las altas exotermias que se registraron en la polimerización, mientras que el método de polimerización basado en la adición gradual de catalizador al sistema disolventes-monómero, produjo exotermias tan vigorosas que prácticamente impidió el control eficiente de la temperatura, ocasionando que ésta se incrementara a valores de hasta 100°C sin poderlo evitar. Sin embargo, para el estudio cinético, fué necesario recurrir a este método de polimerización efectuando las reacciones a 0°C y utilizando un sistema doble de enfriamiento, ya que el estudio se basó principalmente en determinar la variación de la concentración de monómero no reaccionado en cualquier instante de la reacción, lo cual hubiera sido difícil por el otro método, en el cual, no tan solo hay variación de la concentración de monómero no reaccionado, sino también de monómero sin adicionar al medio de la reacción.

Aunado a lo anterior, cabe señalar, que se seleccionó el monómero d-limoneno para el estudio de la cinética, por presentar exotermias menos vigorosas que las obtenidas con el β-pineno.

A excepción del α-pineno, las reacciones de polimerización de β-pineno y d-limoneno, produjeron las mayores conversiones y puntos de fusión conforme se disminuía la temperatura de polimerización, presentándose un efecto inverso de la temperatura sobre la conversión de monómero á polímero sólido.

En estas reacciones de polimerización catalítica heterogénea, el grado de difusividad de los materiales reaccionantes en el medio de reacción, influyó bastante en los rendimientos obtenidos, presentándose la mayor conversión a una velocidad de agitación de 200-250 rpm, requiriéndose un alto grado de turbulencia para asegurar la difusión del monómero a las superficies efectivas de las partículas del catalizador, suspendidas en el sistema reaccionante, por ser insolubles en el medio.

Por otra parte, se observó que la naturaleza del medio de reacción (sistema de disolventes alifático-aromático), determinó la presencia de las reacciones de transferencia de cadena, ya que a medida que se aumenta la fracción alifática los puntos de fusión y los pesos moleculares también aumentaban (menor transferencia de cadena), mientras que éstos disminuían cuando se aumentaba la fracción aromática (mayor transferencia de cadena), en los polímeros de β-pineno y d-limoneno. Por lo que se deduce que, los disolventes aromáticos provocó un mayor grado de transferencia de cadena, que los disolventes alifáticos, y por tanto pesos moleculares menores. También se observaron conversiones mayores en los sistemas de mayor actividad de transferencia de cadena.

En reacciones de polimerización catiónica de hidrocarburos terpénicos vía adición Friedel-Crafts, la presencia de concentraciones elevadas de co-catalizador, provocó la desactivación o envenenamiento de los ácidos de Lewis estudiados obteniéndose rendimientos pobres, y altos contenidos de dímeros terpénicos, así como puntos de fusión menores en los polímeros finales. Sin embargo, fué necesaria la presencia de pequeñas cantidades de co-catalizador a fin de activar el catalizador, que, por sí mismo, no podría iniciar la reacción de adición catiónica.

Por otra parte, el efecto de la concentración de los sólidos de reacción sobre la conversión, se manifestó en las resinas β-pineno y d-limoneno, como una función directa entre la concentración de monómero y la conversión, así como también con el punto de fusión.

Al trazar una propiedad polimérica, como el punto de fusión contra el peso molecular, se presentó un efecto asintótico en la propiedad, a un determinado valor de peso molecular, el cual varió para cada tipo de terpeno. En las figuras 5.11, 5.12, y 5.13, pueden verse los valores de peso molecular de 1200 para la resina de β-pineno, de 800 para la de d-limoneno y 850 para la de α-pineno, loscuales son relativamente bajos, comparados con polímeros altamente desarrollados (como polipropileno PM=50000 ó poliacrilonitrilo PM-35000), por lo que sus propiedades tienden a ser asíntotas y sus distribuciones de peso molecular de baja dispersidad (figuras 5.6-5.10).

Comparando las propiedades finales de los tres polímeros terpénicos, tenemos: las resinas de d-limoneno tuvieron mayores densidades que las resinas de β-pineno (0.998, 0.974 respectivamente); sin embargo, sus soluciones tuvieron menores viscosidades, al mismo porciento de sólidos y en el mismo disolvente que el β-pineno, es decir presentaron un volumen hidrodinámico menor; y a igualdad de pesos moleculares las resinas de d-limoneno presentaron mayores puntos de fusión que las resinas de β-pineno. De esto se deduce que las estructuras poliméricas del poli-d-limoneno son más rígidas y más compactas que las del poli-β-pineno.

La presencia de estructuras cíclicas fusionadas, en las resinas de poli-d-limoneno, como se señala en la literatura, se justifica ampliamente con los resultados obtenidos en las propiedades comparativas de ambos polímeros.

Otra evidencia más de la estructura rígida del poli-d-limoneno, se fundamenta en su mayor estabilidad térmica-oxidativa, que presentó en comparación con el poli-β-pineno en pruebas degradativas.

En términos generales, los polímeros d-limoneno y β-pineno son polímeros termoplásticos cuyas superficies presentan propiedades adhesivas sobresalientes, de ahí su extenso uso en cintas adhesivas y en adhesivos tipo hot-melt.

Las variables de diseño y/o operación más importantes, en los rendimientos o conversiones finales de la polimerización de los terpenos β-pineno y d-limoneno fueron: la temperatura de polimerización, la pureza del monómero, la concentración del co-catalizador, y el método de polimerización.

De acuerdo a las propiedades finales de las resinas terpénicas, se concluye que las rutas de polimerización seguidas para cada uno de los terpenos en particular son totalmente diferentes. Por otra parte la diferencia de sus pesos moleculares y de sus estructuras, son las razones principales de que se apliquen en la industria de una manera selectiva. Por ejemplo, las resinas de poli-d-limoneno son utilizadas principalmente en la industria de los adhesivos de aplicación -

a temperaturas elevadas (hot-melt) básicamente, debido a su mayor estabilidad térmica-oxidativa, mientras que las resinas de β-pineno son empleadas exclusivamente para la línea industrial de los adhesivos sensibles a la presión, aplicados en cintas de diversas clases de materiales.

B I B L I O G R A F I A

1.- Saunders, K.J., Introduction to the Organic Chemistry of Adhesives, Fibres, Paints, Plastics and Rubbers. Pgs. 7-14 Chapman and Hall. London. (1973).

2.- Craver J. Kenneth, and Tess, W.R., Applied Polymer Science. Catio nic Polimerizations: Past, Present and Future. Pgs. 195-216, Orga nic Coatings and Plastic Chemistry, Division of American Chemical Society, Washington D.C. (1975).

3.- Rodríguez, Ferdinand, Principios de Sistemas de Polímeros. Pgs.63-101, El Manual Moderno, S.A. (1984).

4.- Uribe, V.M. y Mehrenberger P.Y., Los Polímeros Síntesis y su Caracterización. Pgs. 1-12, Limusa (1980).

5.- O'Connor, R.T. , and Goldblatt, L.A., Ultraviolet Spectra of Terpene Hydrocarbons. Analytical Chemistry Vol. 26, pag. 1726, (1954)

6.- Kuroki Hitoshi, Application and Progresses of Manufacturing Techniques of Polyterpene Resins. Japan Plastics Age. Pgs. 31-38(1976)

7.- Muneyuki, R., Yoshimura, Y., and Tori, K., Acid-Induced Rearrange ment of -pinene and d-limonene. Chemical Society of Japan. Pgs. 49-52 (1979).

8.- Ruckel, E.R., and Arlt, H.G., Politerpene Resins in 1983 Hot-Melt Part-1 and Part 2. Naval Stores Review, January-February (1984) - and March-April (1984).

9.- Ruckel, E.R., and Arlt, H.G.Jr., and Wojcick, R.T., Adhesion - Science and Technology, vol. 9A, L.H. Lee, Ed., Plenuss Press, New York, (1975), Pag. 408.

10.- Roberts, W.J., and Ward, A.L. Terpene Resins, Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol.13, pgs 700-704, 1st. Ed. USA.

11.- Ropp, W.S., Terpenes and Terpenoids. Encyclopedia of Pol. Sc. and Technology., vol.13, pgs. 705-771, 1st. Ed. USA.

12.- Huang, L.L., Terpene Resins, Encyclopedia of Pol. Sc. and Technology, vol. 13, Adhesion Science and Technology, pgs. 575-594, Ed. Plenumpress, New York and London.

13.- Pinder, A.R., The Chemistry of the Terpens , pgs 1-223, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960 .

14.- Simonsten, J.L., The Terpenes, Simple Acyclic, Monocyclic and Bicyclic, and Their Derivates. 2nd. Ed., Cambridge University Press, Cambridge, England, 1947.

15.- A Report of the Nomenclature Committee of the Divisoon of Organic Chemistry, "System of Nomenclature for Terpene Hydrocarbons-Acyclics, Monocyclic, Bicylics", in Advances in Chemistry Series N.14. American Chemical Society, Washington, DC. 1955, pgs 1-223.

16.- Stonecipher, W.D. "Turpentine", Kirk-Othmer Encyclopedia of - Chemical Technology, vol.20, 2nd Ed. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, Inc., pgs. 748-755, New York, 1969.

17.- Tsuruta, T. and O'Driscoll, K.F., Structure and Mechanism in - Vinyl Polimerizations, Marcel Dekker, p.187, New York, 1969.

18.- Williams, C.M. and Whittaker, D., J. Chem. Soc., p.668, 1971.

19.- Golding, B., Polymers and Resins, D. Van Nostrand Co., Inc. p.536, Princeton, 1959.

20.- Powers, W.J. "Resins used in Rubber", Rubber Reviews for 1963" Rubber Chem. Technol. 36(5), pgs. 1542-1570, 1963.

21.- "Hercules Polyterpene Resins" Product Data No. 7200, Hercules Powder Co., Wilmington, Delawere.

22.- Yost, R.W., Ettre, L.S., and Conlon, R.D., Introducción a la - Cromatografía Líquida Práctica, Perkin-Elmen, 1980.

23.- Introducción a la Cromatografía de Gases, Curso Impartido por - Hewlett-Packard de México, México, 1984.

24.- Morrison, R.T. and Boyd, R.N., Organic Chemistry, 2nd. ed., Boston 1969.

25.- Daniels, F. and Alberty, R.A. Fisicoquímica, 2nd ed. pgs. 333-384 Ed. Continental, México, 1977.

26.- Ander, P. and Sonnesa, A.J. Principios de Química, pgs. 679-705 Ed. Limusa, México, 1977.

27.- Smith, J.M., Chemical Engineering Kinetics. Mc Graw-Hill, 1965.

28.- The Merck Index, Ninth Ed., Merck & Co.Inc., N.J. (1976).

29.- ASTM Vol. 06.02, Paint-Pigments, Resins and Polymers, Section 6 (1985).