



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**POLICONDENSACIÓN DEL ÁCIDO TEREFTÁLICO Y ETILÉN-GLICOL.
INFLUENCIA DEL DISOLVENTE EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

GRACIELA RUTH DELGADILLO GARCÍA

México, D.F.

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



TESIS 1978
CLAS. U. 117
ABO. 117
FECHA _____
REC. _____

67

20

A mi escuela

A mis maestros

A mi asesor

A mis alumnas

Dedico ~~este~~ trabajo

A Mamá Pelita

Por sus consejos

A mis tías

Doy gracias, al apoyo, ayuda, amor y cariño que
me han brindado:

Mi padre

Daniel J. Delgadillo

Mi madre

Celia García

Mis hermanos

Jorge Luis

Daniel Alberto

Guillermo Ernesto

Héctor Raúl

Roberto Edgar

MAT'28, 1-7

".....Entonces se sintió un gran terremoto porque
bajo del cielo un ángel del señor ".

que la presencia del señor nos ayude a vivir
nuestros propósitos encomendándonos a nuestro ángel.

GRACIELA.

Jurado asignado originalmente según el tema:

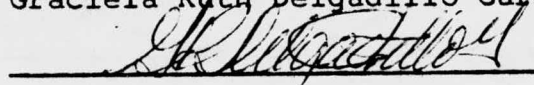
PRESIDENTE Julio Terán Zavaleta.
VOCAL José Bellido Velasco.
SECRETARIO Fernando Iturbe Hermann.
1er. SUPLENTE Amelia Cruz.
2do. SUPLENTE Gisela Hernández.

Sitió donde se desarrolló el tema:

División de Estudios Superiores. Fac. Química

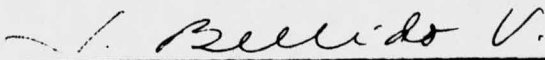
Nombre completo y firma del **sustentante**:

Graciela Ruth Delgadillo García.



Nombre **completo** y firma del asesor del tema:

José Bellido Velasco.



INDICE

- I. Antecedentes y Objetivos.
- II. Generalidades.
 - II.1.- Preparación, Propiedades y producción del Poli(tereftalato de Etilen glicol).
 - II.2.- Usos del Poli(tereftalato de etilen glicol).
- III. Bases teóricas
 - III.1.- Descripción de la Polimerización condensada
 - III.2.- Cinética y Mecanismo de la reacción.
 - III.3.- Cálculo de las constantes de crecimiento de la Polimerización condensada.
- IV. Parte Experimental
 - IV.1.- Purificación de Reactivos
 - IV.2.- Descripción del Experimento
 - IV.3.- Aparatos usados en el experimento.
- V. Resultados
 - V.1.- Tablas y Gráficas
 - V.2.- Conclusiones
- Apéndice
- VI. Bibliografía.

I. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.

El objeto de esta tesis es encontrar las variaciones que ocasionan los disolventes de distinta polaridad en la velocidad de la reacción de policondensación cuando se sintetiza en solución poli(tereftalato de etilen glicol).

La macromolécula del Poli(tereftalato de etilen glicol) se utiliza en gran escala para producir fibras textiles sintéticas del tipo poliéster. En las últimas tres décadas estas fibras han tenido gran importancia debido a sus magníficas propiedades físicas, químicas y biológicas.

Con el objeto de determinar la influencia que ejerce el disolvente empleado en la obtención de poliésteres saturados mediante reacciones de condensación en solución se siguió el siguiente plan de trabajo:

1.- Se eligieron tres disolventes de polaridad diferente: metanol, dioxano y tetrahidrofurano.

2.- Con cada disolvente se llevaron a cabo varias policondensaciones:

a) Con adición de catalizador

b) Sin catalizador

Las policondensaciones realizadas están dadas en la tabla I.

TABLA I

Experimento no.	Disolvente	Catalizador
1	tetrahidrofurano	ac. sulfúrico
2	dioxano	ac. sulfúrico
3	metanol	ac. sulfúrico
4	tetrahidrofurano	no
5	dioxano	no
6	metanol	no

3.- Las constantes de propagación se evaluaron en cada, uno de los experimentos considerados en el inciso 2 tomando en cuenta que el consumo del monómero ácido en la reacción de polimerización puede ser descrito por la ecuación:

$$-\frac{d \text{ COOH}}{dt} = k_{\text{cre}} [\text{COOH}] [\text{OH}] \quad \dots (I.1)$$

en donde: $[\text{COOH}]$ = Concentración molar del ácido dicarboxílico.

$[\text{OH}]$ = Concentración molar del dialcohol

k_{cre} = Constante de propagación ó de crecimiento.

t = Tiempo.

Ya que la velocidad de este tipo de condensaciones está determinada por la reactividad de los componentes de la mezcla de reacción (expresada a través de la constante de veloci-

dad k), así como a través de la concentración de los grupos funcionales y la del catalizador c , la disminución de la concentración del monómero puede describirse por la ecuación:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k [c] [\text{COOH}] [\text{OH}] \dots\dots\dots (I.2)$$

en donde:

$[\text{COOH}]$ ==concentración molar del ácido tereftálico.

$[\text{OH}]$ ==concentración molar del etilen glicol.

$[c]$ = concentración molar del catalizador.

Como al comienzo de la reacción el número de grupos carboxilo es, en este caso, igual al número de grupos hidroxilo ($[\text{COOH}] = [\text{OH}]$), la ecuación (I.2) se transforma en:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k [c] [\text{COOH}]^2 = k \cdot c_{re} [\text{COOH}]^2$$

Despejando a las variables e integrando dentro de un rango de concentraciones y de un intervalo de tiempo definido, se puede calcular a $k \cdot c_{re}$.

4.- Para obtener resultados comparables se decidió hacer la evaluación de la constante de velocidad dentro de un intervalo de tiempo de 3,5 horas en todos los experimentos.

II.1.- PREPARACION, PROPIEDADES Y PRODUCCION DEL POLI(TEREFTALATO DE ETILEN GLICOL)

Los poliesteres son una extensa e importante familia de resinas sintéticas, cuya utilidad industrial se hizo patente con los primeros policondensados hilables que se descubrieron (*1).

En el periodo de 1929 a 1932 Carothers y sus colaboradores establecieron la base de las investigaciones sobre la preparación de poliesteres alifáticos a partir de los ácidos dicarboxílicos de alquilenos. Este desarrollo ha permitido la entrada de nuevas técnicas de procesado en moldeo y laminación y a menudo en productos estructurales complejos.

Los poliesteres fueron tan importantes durante la segunda Guerra Mundial al grado de que fueron clasificados como materiales secretos. La introducción de poliesteres que podían polimerizar rápidamente a temperatura ambiente sin presiones, externas pasó pronto a formar parte de las nuevas industrias abriendo nuevos mercados para los productos plásticos.

Cuando se comprendió que eran los polímeros de alto peso molecular los que servían para formar fibras textiles se procedió a la obtención de éstas por condensación directa tras un calentamiento prolongado en un destilador molecular de modo que la reacción alcanzase el grado de conversión requerido. Sin embargo se observó que para obtener buenos productos, bastaba calentar en condiciones que permitiesen la extracción del agua,

que produce la reacción.

Los estudios de Whinfield y Dickson (*2) en los laboratorios de la Calico Prienter's Association dieron como resultado el descubrimiento de poliesteres de punto de fusión alto y de gran valor técnico partiendo de los ácidos dicarboxílicos aromáticos simétricos que han llegado a ser muy valiosos en fibras textiles. Hoy en día se ha logrado la síntesis de muchos de estos poliesteres aromáticos y en los estudios realizados se ha observado que funden a temperaturas altas, son cristalinos y que también pueden ser transformados en fibras.

Las razones para el rápido incremento en volumen de producción de poliesteres son numerosas:

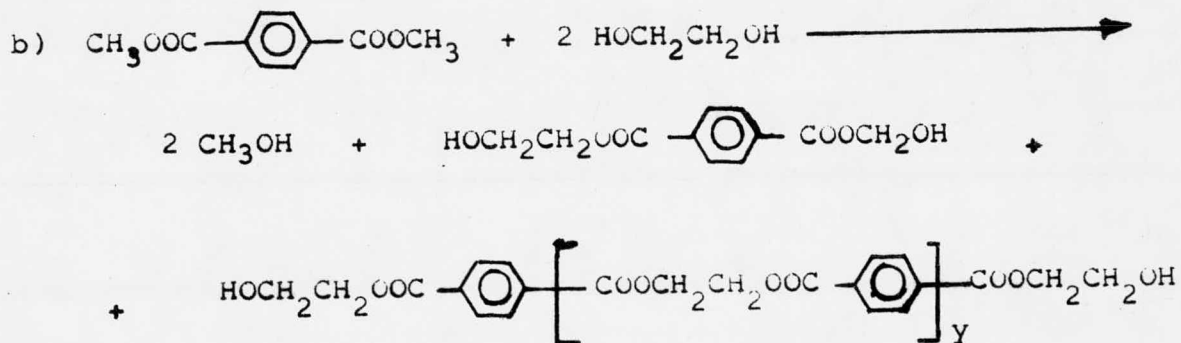
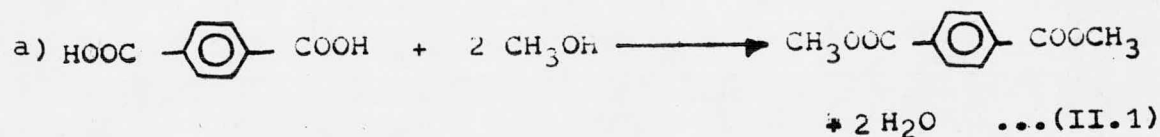
- 1.- Facilidad de producción.
- 2.- Amplia variedad de formulaciones para encontrar diferentes variedades de acuerdo al requerimiento.
- 3.- Aprovechables como líquidos, pastas u hojuelas.
- 4.- Adaptabilidad de éstos productos para muchos métodos de moldeo y laminación.
- 5.- Pueden ser polimerizados con diferentes catalizadores.
- 6.- Permiten el paso de microondas en la aplicación de radares.
- 7.- Resistencia al deterioro por exposición prolongada a la luz, oxidación, agua salada, por la presencia de fungicidas y muchas sustancias químicas.
- 8.- Excelentes propiedades mecánicas, térmicas, electri

cas, etc.

Los métodos de síntesis que se aplican a los poliésteres son simples desarrollos de los adoptados en la preparación de ésteres orgánicos sencillos entre los cuales se incluyen:

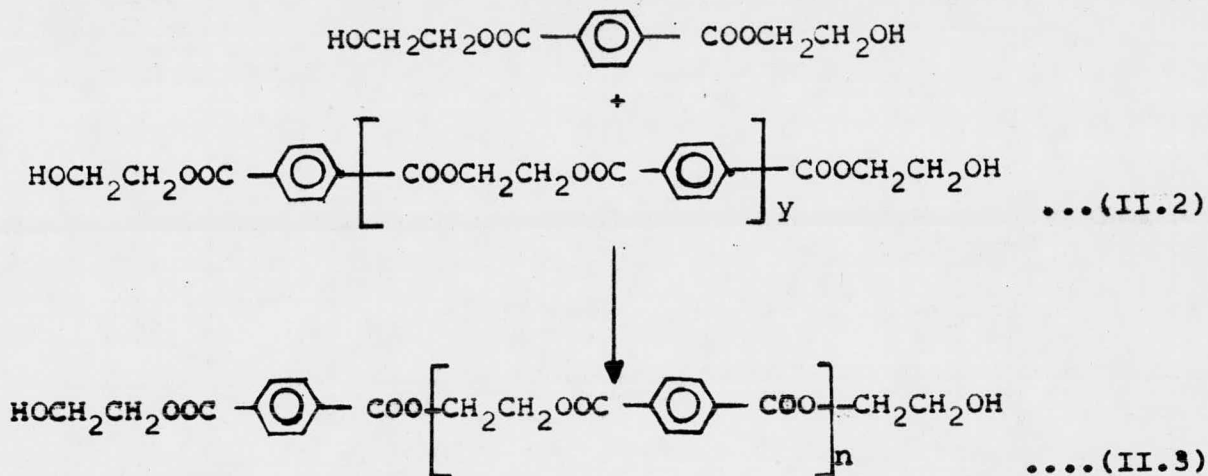
a) Esterificación directa del ácido y el glicol ó autocondensación de un w- oxiácido (ácido tereftálico).

b) Intercambio estérico entre el glicol y el ácido. Que en el caso del tereftalato de polietileno da un condensado que es una mezcla de tereftalato de bis (B- hidroxietilo) y polímeros de peso molecular bajo que contienen grupos terminales de ester de B- hidroxietilo; este condensado se calienta después en el vacío para eliminar el metanol y el agua producida obteniéndose un producto de peso molecular grande (c).



(y = 1-4 aproximadamente)

.....(II.2)



De los métodos citados anteriormente, el método (b) del intercambio de ester, ha resultado ser hasta ahora el mas conveniente para los poliesteres aromaticos pues los ácidos son difíciles de purificar, porque funden a temperaturas altas y son poco solubles. Los ester es son mucho mas fáciles de tratar.

PRODUCCION DEL POLITEREFTALATO DE ETILEN GLICOL

Tanto el etilen glicol como el ácido tereftálico son productos de la transformación química de los hidrocarburos derivados del petróleo. El glicol es producido a partir de etileno, de clorohidrina de etileno, o del óxido de etileno. El ácido tereftálico usado en la síntesis del poliester se obtiene comúnmente por la oxidación del p-xileno como un producto extraído del reformado de naftas. Esta oxidación se efectúa de varias maneras: una es el proceso de la reacción del p-xileno con aire a altas temperaturas, obteniéndose ácido p-toluico que ha

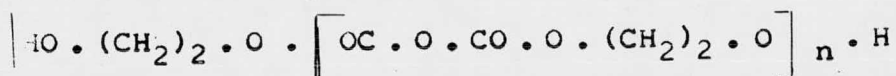
de ser convertido a metil para toluato que a su vez, se oxida con aire a metil tereftalato. Otro proceso de oxidación empleado a gran escala incluye la oxidación a partir de xileno para obtener ácido tereftálico. Esta oxidación se lleva a cabo por medio de ácido nítrico y aire en presencia de un agente catalítico o de bromuros de metales. Una alternativa más en el proceso de oxidación es la de una mezcla gaseosa de p-xileno, oxígeno, amoníaco en un convertidor indirecto, dándonos tereftalónitrilo, que puede ser rápidamente hidrolizado al ácido. El ácido tereftálico puede obtenerse también por secuencias de reacciones comenzando con benceno, tolueno o meta-xileno que pueden así reemplazar al para-xileno como materia prima. Estas rutas incluyen la clorometilación o carbonilación del tolueno, seguida de una oxidación en etapas. La isomerización térmica de las sales de metales alcalinos del ácido benzoico y de ácidos isoftálicos a tereftalatos es también una técnica posible.

El ácido p-dicarboxílico ha sido también preparado por la oxidación del para-diisopropileno con benceno.

El poli(tereftalato de etilen glicol) puede ser obtenido por esterificación directa de etilen glicol con ácido tereftálico. La técnica en la práctica está casi totalmente basada en el intercambio del ester del glicol con el ester dimetílico del ácido. La razón de esta elección se debe en gran parte al hecho de que el ester dimetílico tiene un punto de fusión bajo y es altamente soluble en etilen glicol, todo lo cual es muy conveniente para la primera etapa de la poliesterificación. El

ester dimetilico puede purificarse por destilación o cristalización.

La primera etapa de la manufactura del polímero consiste en un calentamiento del dimetil tereftalato con 2.1 - 2.2 equivalentes molares del etilen glicol, a temperaturas de 150-210°C, donde bajo la acción del catalizador conveniente se produce metanol y se forma el llamado "monómero" que es una mezcla consistente manuable, principalmente de 2 dihidroxietyl tereftalato $\left[\text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{OOC} \cdot \text{O} \cdot \text{COO} (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{OH} \right]$, junto con alguna proporción de dímero, trímero, etc., es decir de oligómeros que tienen la fórmula general:



La reacción de la formación del éster es reversible. Por esta razón el metanol liberado es separado a través de una columna de fraccionación para completar la transformación.

El aumento en la conversión también se produce por el exceso del glicol, empleado, el cual también es separado por destilación al final de la primera etapa. La policondensación propiamente se efectúa por calentamiento de la mezcla de este-res de glicol a una temperatura alta donde el proceso de alcoholes toma lugar con la eliminación de etilen glicol y la formación del polímero de alto peso molecular.

El crecimiento de las moléculas de poliéster es acompañado por un incremento en la viscosidad de la mezcla disuelta. La reacción termina cuando la viscosidad ha alcanzado un valor conocido que corresponde al peso molecular requerido.

La temperatura a la cual se lleva a cabo la policondensación debe ser tal que permita la retención del producto en disolución para que así pueda ser eventualmente sacado del reactor. Ya que la reacción de polimerización es reversible, es esencial la eliminación eficiente del diol liberado. Todos estos requerimientos se conocen llevando a cabo la segunda etapa de la reacción a 270-285°C con evacuación continua a presión menor de 1 mm de mercurio. Esto último es por supuesto posible en el caso de sintetizar el 2-dihidroxietil tereftalato. Sin embargo existen otros medios donde se usa el dimetil tereftalato. Este producto ha sido considerablemente estudiado para su preparación a partir de la sal disódica de tereftalato, y clorohidrina de etileno con la subsecuente polimerización. Sin embargo, ninguna de estas alternativas parece todavía haber sido aceptada a la producción en gran escala.

El proceso de polimerización como el paso de intercambio de éster requiere la presencia de catalizadores para proceder a una velocidad aceptable. Dicha catálisis esta provista tanto por la adición de compuestos (óxidos, carbonatos, alcoxidos o alcanatoatos) de cierta basicidad o metales anfóteros o metaloides.

Muchos compuestos metálicos muestran alguna actividad catalítica y por ello son escogidos comercialmente. Su uso provee un balance favorable entre las velocidades de las reacciones deseadas y aquellas reacciones de degradación indeseables que pueden también ser inducidas. En los inicios de la manu-

factura del poliéster un catalizador simple fue, por ejemplo, el óxido de plomo que se utilizó como promotor durante los diferentes grados de la reacción. Ahora ha venido a ser mas usada la mezcla de catalizadores: un componente el cual es especialmente activo en el intercambio del éster, el otro en la polimerización. Comparativamente, para estudiar la efectividad de varios metales, se han hecho estudios por varias personas. Al respecto se encuentra una bibliografía extensa en un artículo de Wilfong (*3).

En la manufactura del politereftalato de etilen glicol para fibras es usual adicionar una pequeña cantidad de dióxido de titanio a la masa reaccionante para que sirva como un pigmento blanco o de lustración que confiera una apariencia atractiva, a los filamentos resultantes. La cantidad normal de dióxido de titanio es alrededor de 0.5 % en peso del polímero, aunque puede ser incrementada o decrementada.

Pueden tambien adicionarse compuestos fosforados para desactivar al catalizador al final de la reacción o para evitar su precipitación como sales insolubles del ácido tereftálico, para ayudar en el control del peso molecular. Se ha propuesto la introducción de ésteres monocarboxílicos como reguladores de cadena.

Al final de la polimerización el polímero se descarga del reactor como un líquido que se enfría rapidamente hasta solidificación y despues se transforma en pastillas u hojuelas las culaes forman la materia prima para conversión a fibras o

películas.

II.2.- USOS DEL POLI(TEREFTALATO DE ETILEN GLICOL).

El poli(tereftalato de etilen glicol) (PREG) producido inicialmente fué llamado "Terylene". Fué producido después en los Estados Unidos bajo las marcas registradas de **Dacrón** y Fortrel.

El PTEG también es extruido dando una película fuerte transparente llamada Mylar.

Así pues los poliesteres se usan para producir películas transparentes termoplásticas y termofijas y también en fibras rextiles (Dacrón y Fortrel).

La importancia de los tipos termofijos deriva de la naturalaleza de los procesos de curado (no producen gases comúnmente asociados con el tipo de polimerización por condensación).

Las propiedades típicas de una pieza moldeada de un poliester termoplástico aromático son las siguientes: (*4)

- a) Resistencia a la tensión 8 000 psi.
- b) Resistencia a la flexión de 13 000 psi.
- c) Resistencia a la compresión 13 000 psi.
- d) Resistencia al impacto del rasgado 1.2 ft-lb/ in .
- e) La dureza en estado rígido del R_{117} por ejemplo tiene un coeficiente térmico de 5.3 in / in por °C.

f) La deflexión con la temperatura producida por el calor es de 66 psi a 310° F.

g) Además tiene excelentes propiedades eléctricas y buena resistencia a los solventes y ácidos.

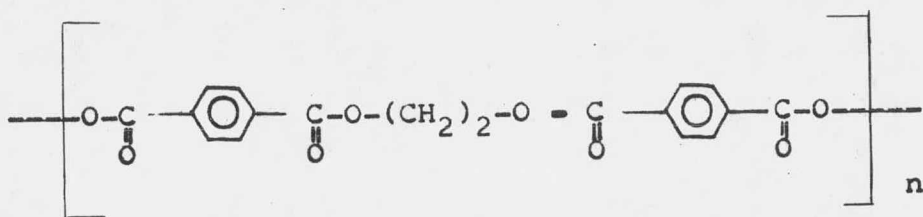
La película de PTEG tiene un esfuerzo a la tensión de 25 000 psi que está sobre el 300% mucho mayor que las películas de celofán, polietileno o acetato de celulosa.

El PTEG que está orientado biaxialmente es usado ampliamente como imán (es decir tiene propiedades magnéticas), video y cintas industriales, microfilms, alambres y cables, envolturas y envases. Se acostumbra recubrir los paquetes con una capa de copolímero de cloruro de polivinilideno-cloruro de vinilo para reducir la transmisión del oxígeno. La película de PTEG metalizada se usa para capas decorativas, etiquetas, etc.

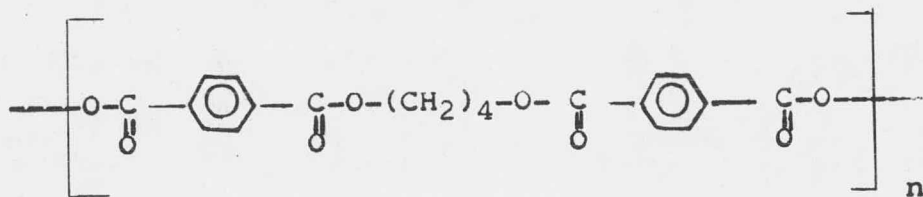
A pesar de las excelentes propiedades de las películas y fibras de PTEG, este polímero no es suficientemente dúctil para usarlo como un plástico.

La dificultad en el procesado del PTEG y de su baja ductilidad ha sido superadas por la producción de ésteres del ácido ftálico con peso molecular alto y alcoholes tales como el butilen glicol.

La diferencia en la fórmula estructural del PTEG y de los ésteres del ácido ftálico termoplásticos usados en el molde y extrusión es la siguiente:

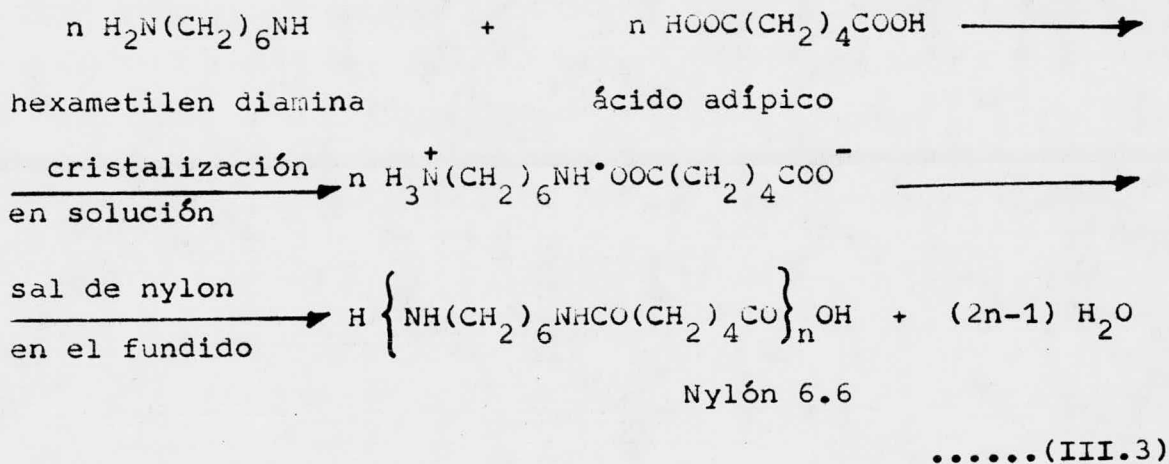


Poli(tereftalato de etileno).

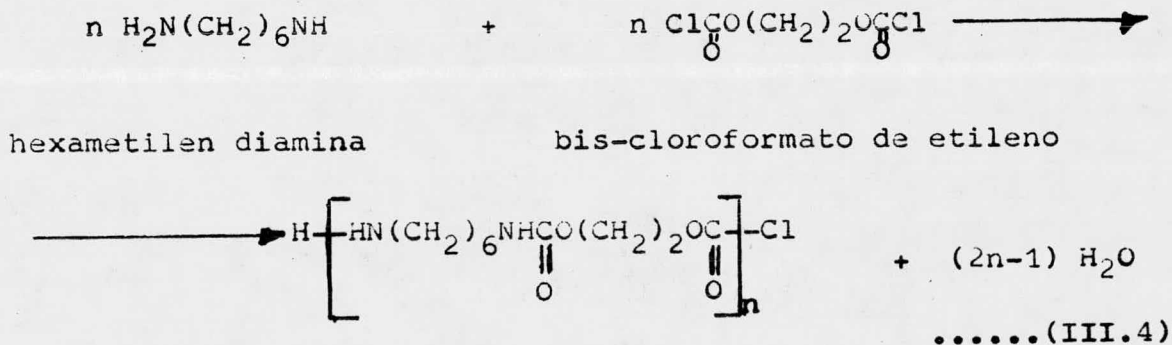


Poli(tereftalato de butileno).

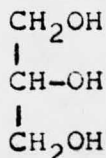
Poliamida.



Poliuretano.

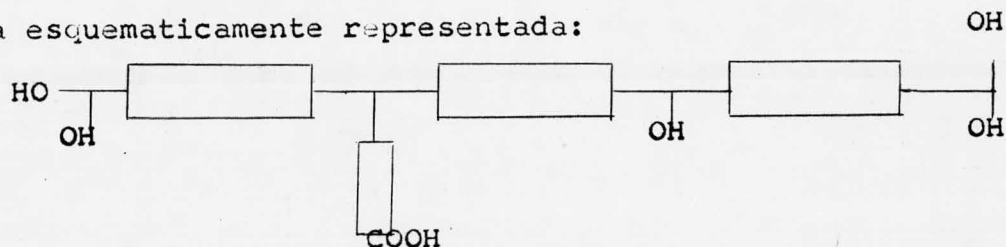


Si cada monómero posee dos grupos funcionales se producirán polímeros lineales. Las estructuras tridimensionales son formadas cuando la funcionalidad de uno o mas de los monómeros excede de dos: como ejemplo de un monómero con más de dos grupos funcionales tenemos al glicerol.



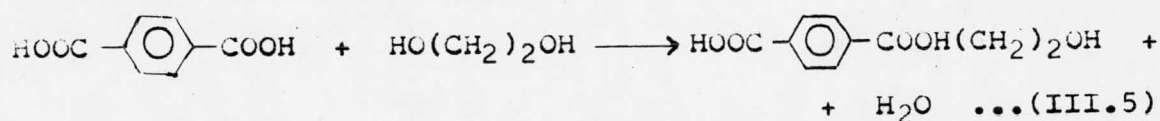
Cada uno de los grupos hidroxilo, puede ser esterificada

do y después de unas cuantas condensaciones con un ácido dibásico apropiado, la molécula resultante puede tener la estructura esquemáticamente representada:

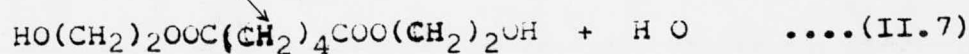
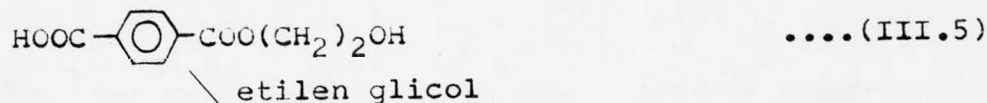
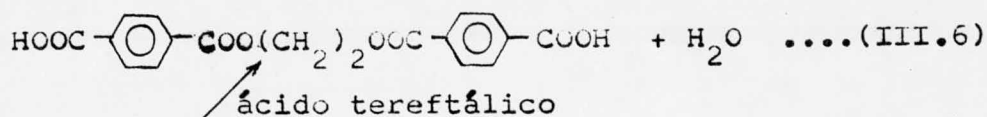


En esta representación sólo los grupos reaccionantes se muestran explícitamente. Los esqueletos del glicerol y del ácido dibásico son simbolizados por T y respectivamente.

Los poliésteres se obtienen por las reacciones entre un alcohol y un ácido o un cloruro de acilo y por un intercambio de un ester. Por ejemplo en la reacción del polímero comercial Poli(tereftalato de etilen glicol), la primera etapa es la formación de un ácido hidroxi-carboxílico en el cual la difuncionalidad de los reactivos queda preservada en el producto:



Este producto puede después reaccionar ya sea con una molécula de ácido tereftálico o de etilen glicol para producir un ácido dicarboxílico o un diol, de mayor longitud: esto es :



El peso molecular aumenta con el grado de conversión. Comercialmente el peso molecular es limitado por la adición de una pequeña cantidad de ácido acético, un reactivo monofuncional.

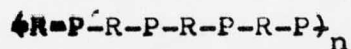
Las reacciones de poliestерificación se llevan a cabo usando en lo posible cantidades estequiométricas de los dos reactivos y :

- 1.- Empleando un catalizador del tipo ácido-base.
- 2.- Llevando los reactivos a una temperatura alta.
- 3.- Usando equipos que cuenten con un arreglo eficiente para estar eliminando al agua producida.

El uso de catalizadores, temperaturas elevadas y concentraciones altas aseguran que se obtengan grandes conversiones en períodos de tiempo razonables.

Si no hay reacciones secundarias durante la condensación, el polímero puede formarse por crecimiento de uno o de los extremos de la cadena, es decir en dos sentidos y por tan to el polímero será lineal. De este modo la condensación entre el etilen glicol y el ácido ftálico, da el ftalato de polietileno lineal.

Si representamos las unidades de glicol y ácido ftálico por R y P respectivamente, el ftalato lineal de polietileno se puede representar por la expresión:



Los sistemas difuncionales para ser aplicables en fi-

bras, deben dar polímeros de peso molecular grande con grupos moleculares capaces de mantener la cohesión suficiente entre las cadenas, además de poseer la simetría y alineación moleculares necesarias, de modo que su estructura sea tal que las moléculas se orienten fácilmente en el tensado, formando un sistema de cadenas paralelas, distribuidas de ser posible en una red cristalina.

Los condensados hilables de importancia técnica son en general sólidos tenaces, muy poco solubles en los disolventes mas corrientes y funden a temperaturas relativamente altas, dando líquidos viscosos. Los condensados fundidos se oxidan y degradan fácilmente por la acción del calor; su preparación plantea por tanto problemas poco corrientes, especialmente en la escala industrial y es preciso determinar con gran cuidado las condiciones de elaboración y manipulación de polímeros puros, para evitar la contaminación y la degradación. Como resulta necesario obtener pesos altos, practicamente hasta completarse la reacción, es importante reducir al mínimo las reacciones secundarias y mantener las proporciones necesarias de las sustancias reaccionantes a lo largo de la reacción, evitando pérdidas accidentales de los productos intermedios.

Las reacciones de policondensación, como entre ácidos dibásicos y diaminas o alcoholes dihidricos, o la autoesterificación de aminoácidos o de ácidos oxicarboxílicos, para obtener productos de peso molecular grande, se realizan empleando productos intermedios fundidos, disueltos, o en ciertas circuns-

tancias en fase sólida. Si los productos intermedios y el polímero son estables en estado de fusión (el requisito para ser estable en el estado de fusión es en general tener una resistencia a temperaturas inferiores a los 200°C) es evidente que la condensación en estado de fusión es un método de obtención mas elegante y económico pues evita la necesidad de aislar al producto del disolvente y de recuperar éste último.

Es necesario mantener las proporciones de equilibrio en la masa de reacción, y realizar el proceso en un recipiente resistente al ataque de las sustancias reaccionantes y que a su vez no altere químicamente a los productos intermedios ni a los productos finales. Si se trabaja a escala de laboratorio, son convenientes los recipientes de cristal, pero para la producción en mayor escala resultan indispensables los aparatos de acero inoxidable.

Para lograr un polímero de buena calidad el calentamiento debe ser uniforme durante la condensación. Suele ser conveniente agitar la masa de reacción para que se mezclen mejor las sustancias reaccionantes a la fusión y evitar el calentamiento no uniforme; la agitación además ayuda al mantenimiento del equilibrio de la reacción, porque facilita la eliminación de los productos de condensación. En general es necesario mantener al producto de la reacción fundido en atmósfera libre de oxígeno, para evitar la oxidación del polímero producido y la consiguiente contaminación y manchado del mismo.

Es fundamental regular el calor durante la condensación

de modo que la masa de reacción esté siempre en estado fluido. En general, se calientan inicialmente los reactivos, a una temperatura, suficiente para conseguir la disolución o la fusión del producto y después se eleva la temperatura, a medida que prosigue la condensación, con la formación de un polímero de punto de fusión más alto. En la escala experimental después de completarse la reacción, el producto se enfría y se obtiene en forma de polvo sólido.

Se puede seguir la marcha de la reacción de la policondensación determinando el peso molecular por los métodos de viscosidad en disolución o en fusión, ó por el método de los grupos terminales, sacando muestras de vez en cuando de la masa de reacción. Entre los métodos propuestos para observar la condensación, está el de la medida de la conductivilidad eléctrica del producto en fusión, determinando la velocidad de desaparición de los grupos activos, por ejemplo, los carboxilos terminales. También se aplica el método de la medida continua de la viscosidad en fusión.

III.2.- CINETICA Y MECANISMO DE REACCION.

Anteriormente se vió que los polímeros de condensación se forman esencialmente durante la reacción intermolecular alternante de los grupos reactivos que contienen los monómeros.

En esta polimerización, cualesquiera dos especies mole-

culares presentes pueden reaccionar. Durante la reacción el peso molecular del polímero aumenta continuamente hasta llegar a cierto límite. Son esenciales los tiempos de reacción largos para obtener pesos moleculares elevados. En cualquier momento todas las especies moleculares están presentes y tienen una distribución de pesos moleculares del tipo de Schulz-Flory(*5) como la que se ilustra en la figura (1). (*6).

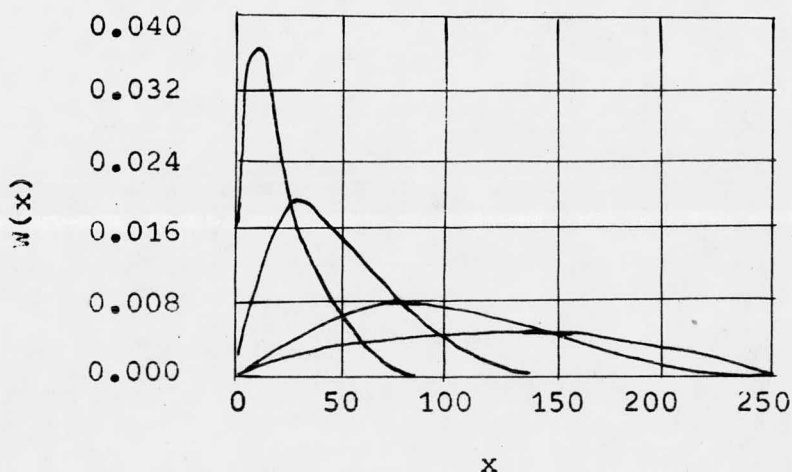


FIGURA 1

Distribución de las fracciones de las cadenas moleculares en un polímero lineal de condensación para distintos - grados de polimerización.

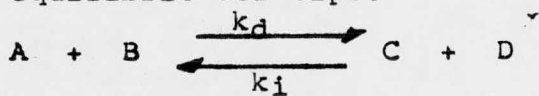
En donde: $w(x)$ es la fracción en peso.

x es el grado de polimerización.

Las reacciones de policondensación como hemos dicho se suceden por etapas. La esterificación que puede ser catalizada por medio de un ácido y esta puede ser reversible, pero si se mantienen las condiciones de equilibrio extrayendo a los productos secundarios volátiles la reacción puede llegar a alcanzar el grado de conversión que se ha fijado de antemano.

En los políesteres así formados, la longitud media de la cadena depende de las concentraciones de las sustancias reaccionantes y también de las condiciones de equilibrio. La policondensación es una reacción relativamente lenta y por tanto es despreciable detenerla en un valor prefijado del peso molecular. Como se conservan los grupos reactivos terminales, es posible continuar la reacción para aumentar su peso molecular.

La polimerización en etapas comprende típicamente las reacciones de equilibrio del tipo.



donde las velocidades de las reacciones directa (d) e inversa (i) son $k_d [A] [B]$ y $k_i [C] [D]$ respectivamente.

En el equilibrio estas velocidades son iguales, por consiguiente $K = k_i/k_d = [A] [B] / [C] [D]$

Si el sistema está alejado del equilibrio como en las fases iniciales de la polimerización, la reacción inversa es despreciablemente lenta y los cambios en las concentraciones de los reactivos pueden considerarse resultado únicamente de la reacción directa.

Considerando a la reactividad de los grupos funcionales

como independiente del peso molecular la cinética de polimerización en etapas puede simplificarse considerablemente para fines de cálculo.

En la formación de un poliéster a partir de un glicol y un ácido dibásico es bien sabido que es necesario usar catalizadores ácidos.

En ausencia de un ácido fuerte el mismo ácido a condensar actúa como catalizador.

La velocidad de la reacción se puede medir por la velocidad de desaparición de los grupos carboxilo. Esta última velocidad puede entonces describirse como una reacción de tercer orden:

$$- \frac{d [\text{COOH}]}{dt} = k [\text{COOH}]^2 [\text{OH}] \quad \text{.....(III.8)}$$

Si las concentraciones de los grupos carboxilo e hidroxilo son iguales se puede escribir:

$$- \frac{d [\text{COOH}]}{dt} = k [\text{COOH}]^3 \quad \text{.....(III.9)}$$

Despejando variables e integrando se tiene:

$$2kt = \frac{1}{[\text{COOH}]} - \frac{1}{[\text{COOH}]_0} \quad \text{....(III.10)}$$

donde $[\text{COOH}]_0$ = concentración inicial de los grupos carboxilo. Es conveniente introducir al concepto de grado de reacción p , definido como la fracción de los grupos funcionales que han

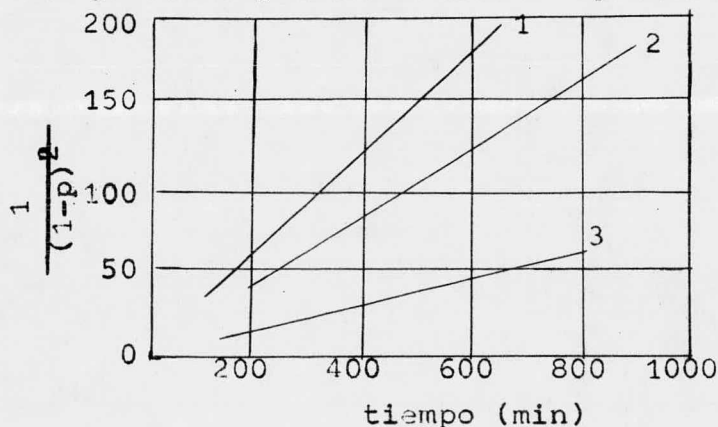
reaccionado en un tiempo t .

Entonces: $[\text{COOH}] = [\text{COOH}]_0 (1-p)$... (III.11)

$$2 kt [\text{COOH}]_0^2 = \frac{1}{(1-p)^2} - 1 \quad \dots (III.12)$$

$$1 + 2kt [\text{COOH}]_0^2 = \frac{1}{(1-p)^2} \quad \dots (III.13)$$

Esto indica que el valor de $1/(1-p)^2$ es función lineal del tiempo de reacción cuando k no varía como lo han comprobado experimentalmente Flory y Baker, Full y Heiss (*6), empleando sistemas como el de la reacción del ácido adípico con los glicoles y también ácido caproico (ver figura 2). (*6)



- 1 Reacciones del dietilenglicol con ácido adípico a 202°C. Los valores del tiempo han sido multiplicado por 2
- 2 Reacciones del dietilenglicol con ácido adípico a 166°C.
- 3 Reacciones del dietilenglicol con ácido caproico a 166°C.

Si se hallan presentes solamente reactivos bifuncionales y no ocurren reacciones secundarias, el número de grupos carboxilo sin reaccionar es igual al número total de moléculas del sistema (N). Si se definen los grupos ácido o glicol separadamente (no en pares) como unidades estructurales presentes, se tendrá a N_0 , en vez de N . El grado de polimerización medio en número $\bar{X}_n$ es:

$$\bar{X}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{[\text{C}]_0}{[\text{C}]} = \frac{1}{1-p} \quad \dots (III.14)$$

La escala del grado de polimerización de la figura (2) muestra que las esterificaciones no catalizadas requieren tiempos bastante largos para alcanzar grados de polimerización altos. Normalmente se añade al sistema una pequeña cantidad de catalizador, cuya concentración es constante a lo largo de la reacción. En este caso la concentración del catalizador debe incluirse en la constante de velocidad k^* , convirtiéndose la reacción descrita por la ecuación (III.8) en una reacción de segundo orden:

$$- \frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k' [\text{COOH}] [\text{OH}] \quad \dots(\text{III.15})$$

o bien, para cantidades estequiométricas:

$$- \frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k' [\text{COOH}]^2 \quad \dots(\text{III.16})$$

separando variables e integrando:

$$\frac{1}{[\text{COOH}]} - \frac{1}{[\text{COOH}]_0} = k't \quad \dots(\text{III.17})$$

pero $[\text{COOH}] = (1-p) ([\text{COOH}]_0)$

por consiguiente:

$$1 + k^* [\text{COOH}]_0 t = \frac{1}{1-p} \quad \dots(\text{III.18})$$

$$\text{en donde } k^* = \frac{\frac{1}{1-p} - 1}{t} \quad \dots(\text{III.19})$$

La velocidad de reacción efectiva k^* puede entonces evaluarse mediante una gráfica de $1/(1-p)$ contra el tiempo t . Las desviaciones de la ecuación (III.18) son de esperarse sobre todo a altas conversiones. En ese caso el ácido empleado

como catalizador esterifica él mismo a los grupos hidroxilo. A bajas concentraciones pueden también tener lugar una desviación ocasional en las rectas descritas por la ecuación (III.18). Esta desviación puede ser atribuida al fuerte cambio de polaridad de la mezcla de reacción.

La magnitud numérica de las constantes de velocidad depende en gran parte de los factores estéricos, ya que en una esterificación catalizada por un ácido, tiene lugar una transición de carbón trigonal a carbón tetragonal.

Por el contrario los efectos electrónicos no ejercen ninguna influencia a excepción del caso de ácidos carboxílicos conjugados, ya que por una parte los donadores de electrones favorecen la incorporación de Protones (H^+) y con ello aumentan la velocidad, pero por otra parte disminuyen el carácter electrofílico en el carbón del grupo carboxilo y así disminuyen también la facultad de almacenar grupos (OH).

Se ha dicho que la operación que regula la velocidad de poliesterificación es la de la eliminación de agua, pero esto no parece ser cierto. La reducción de la presión para acelerar la deshidratación no aumenta la velocidad de reacción, aunque desde luego influye en el equilibrio y dá lugar a la formación de productos de peso molecular grande.

La comprobación de que el tamaño de las moléculas no influye en la reactividad de los grupos terminales funcionales ha traído a discusión la reactividad de las moléculas grandes. Al crecer la viscosidad, disminuye la movilidad de las moléculas

reaccionantes. Esto hace que se evite el número de encuentros, entre los grupos funcionales.

III.3.- CALCULO DE LAS CONSTANTES DE CRECIMIENTO DE LA POLICONDENSACION.

En los experimentos con catalizador (No. 1,2,3), la constante de crecimiento se calculó a partir de la ecuación (III.18)

$$\frac{1}{1-p} = 1 + k^* [\text{COOH}]_0 t \quad \dots(\text{III.18})$$

$k^* [\text{COOH}]_0$ pudo evaluarse graficando $\frac{1}{1-p}$ contra tiempo. Ese valor es la pendiente de la recta descrita por la ecuación(III.18)

$$m = k^* [\text{COOH}]_0 \quad \dots(\text{III.19})$$

$$\frac{m}{[\text{COOH}]_0} = k^* \quad \text{pero} \quad k^* = k [c] \quad \dots(\text{III.20})$$

Despejando:

$$k = \frac{k^*}{[c]} \quad \dots(\text{III.20})$$

En donde:

- k^* Es la constante efectiva de polimerización.
- $[c]$ Es la concentración molar del ácido empleado como catalizador.
- k Es la constante de crecimiento de polimerización para las reacciones con catalizador.

Ver experimento No. 1

En los experimentos sin catalizador (No. 4,5,6), la constante de crecimiento se calculó a partir de la ecuación(III.13)

$$1 + 2 kt [\text{COOH}]_0^2 = \frac{1}{(1-p)^2} \quad \dots(\text{III.13})$$

Al graficar $\frac{1}{(1-p)^2}$ contra el tiempo, se obtuvo una recta cuya pendiente tiene un valor dado por

$$2k [\text{COOH}]_0^2 \quad \text{o sea} \quad m = 2k [\text{COOH}]_0^2 \quad \dots(\text{III.21})$$

Despejando:

$$k = \frac{m}{2 [\text{COOH}]_0^2} \quad \dots(\text{III.21})$$

Esta es la constante de crecimiento de polimerización para las reacciones sin catalizador. Ver experimento No. 4

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1.- PURIFICACION DE REACTIVOS.

(1) Acido Ftálico.

El ácido ftálico fue recristalizado una vez de agua hirviente y después de haberse enfriado, la sustancia cristalina precipitada se filtró y se secó al vacío producido por una trompa de agua hasta obtener constancia en el peso.

(2) Etilen Glicol.

El etilen glicol utilizado fue grado analítico de la marca "Baker" por lo que no se purificó.

(3) Tetrahidrofurano (THF)

El THF utilizado fué de la marca Dupont. Para purificarlo se colocaron en un matraz de bola (capacidad 500 ml) con dos entradas esmeriladas, un volumen del THF antes mencionado hasta llegar a $\frac{2}{3}$ partes del matraz. Por una de las entradas se introdujo una corriente de nitrógeno y simultaneamente por la otra entrada se introdujeron 1.5g de naftalina y 0.5g de sol

dio metálico, después de lo cual, se cerraron ambas entradas.

El THF se dejó en atmósfera de nitrógeno con los reactivos mencionados y se protegió de la luz, se agitó la mezcla anterior durante 24 horas por medio de una barra magnética forrada de vidrio. Después de ese tiempo se hizo una destilación fraccionada por medio de una columna de Vigreux.

Una muestra de este THF fue analizada por cromatografía de gases para corroborar su pureza. (Ver figura 3).

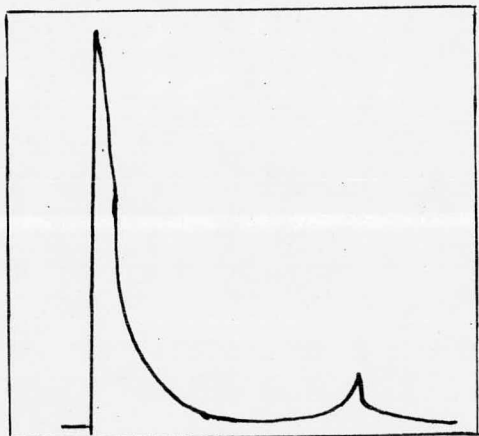


FIGURA 3

Cromatograma del THF empleado.

Area = 99.982% Gas acarreador = N_2 Temperatura = 25°C

(4) p-Dioxano

No fue necesario purificar el p-Dioxano utilizado ya que éste era grado analítico de la marca "Baker".

(5) Metanol

Tampoco se purificó pues según datos de la literatura,

(*7) el grado comercial es suficientemente puro para nuestros requerimientos.

(6) Acido Sulfúrico.

El ácido sulfúrico empleado fue el que sirvió de catalizador y se empleo sin purificarse, grado comercial, concentrado.

IV.2.- DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO.

Se montó el equipo como se indica en la figura no. 5. En el matraz A de dos bocas de 500ml. de capacidad se colocaron primero el ácido ftálico, luego el etilen glicol y por último se adicionó el disolvente poco a poco y con agitación. Las proporciones de los reactivos están dadas en la Tabla II según el tipo de reacción (sin o con catalizador). Al empezar a disolverse el ácido, se comenzó el calentamiento por medio de una mantilla eléctrica.

Experimentos sin catalizador.

Una vez que el ácido ftálico estuvo completamente disuelto, se sacó por medio de una pipeta una muestra de la mezcla de reacción (aproximadamente 3 ml.). La toma de muestras

se continuó cada hora. Cada muestra al ser extraída se colocó rápidamente en un matraz de bola de 50 ml. de capacidad previamente tarado e inmediatamente se llevó al evaporador rotatorio en donde se le extrajo el solvente. Una vez libre de solvente, la muestra se volvió a pesar y por diferencia de peso se calculó el número de gramos de producto obtenido.

Experimentos con Catalizador.

En el caso de las reacciones con catalizador este se agregó en la cantidad indicada en la tabla II una vez que el ácido ftálico estuvo completamente disuelto. Inmediatamente al concluirse la adición del catalizador se tomo una muestra de la mezcla de reacción (3 ml) y se procedió como en el caso de las reacciones sin catalizador a extraer al disolvente para obtener el producto completamente seco. La toma de muestras se continuó realizando cada quince minutos.

En ambos tipos de reacción (con y sin catalizador) previamente a la terminación del experimento se colocaron en el puente de esterificación un poco de fibra de vidrio y 4 pequeños trozos de sodio metálico recién cortado y enjuagado con el mismo disolvente que se estaba utilizando. El muestreo continuo durante 4 horas mas.

Una vez secadas las muestras se guardaron en un desecador al cual se le hizo vacío.

Para conocer su número de acidez, se peso una cantidad de cada muestra la cual se colocó en un vaso de precipitados.

A la parte que se pesó se adicionaron 37.5 ml. de acetona agitando la mezcla vigorosamente. Una vez Disuelta la muestra, se adicionaron 2 o 3 gotas de una solución de fenoftaleína y se procedió a titular con hidróxido de sodio 1.01 normal. Los cálculos para obtener el número de acidez se efectuaron de la siguiente manera:

$$\text{Número de acidez} = \frac{\text{ml. gastados de NaOH} \times N \times \text{PM. de NaOH}}{\text{Peso de la muestra en gramos}}$$

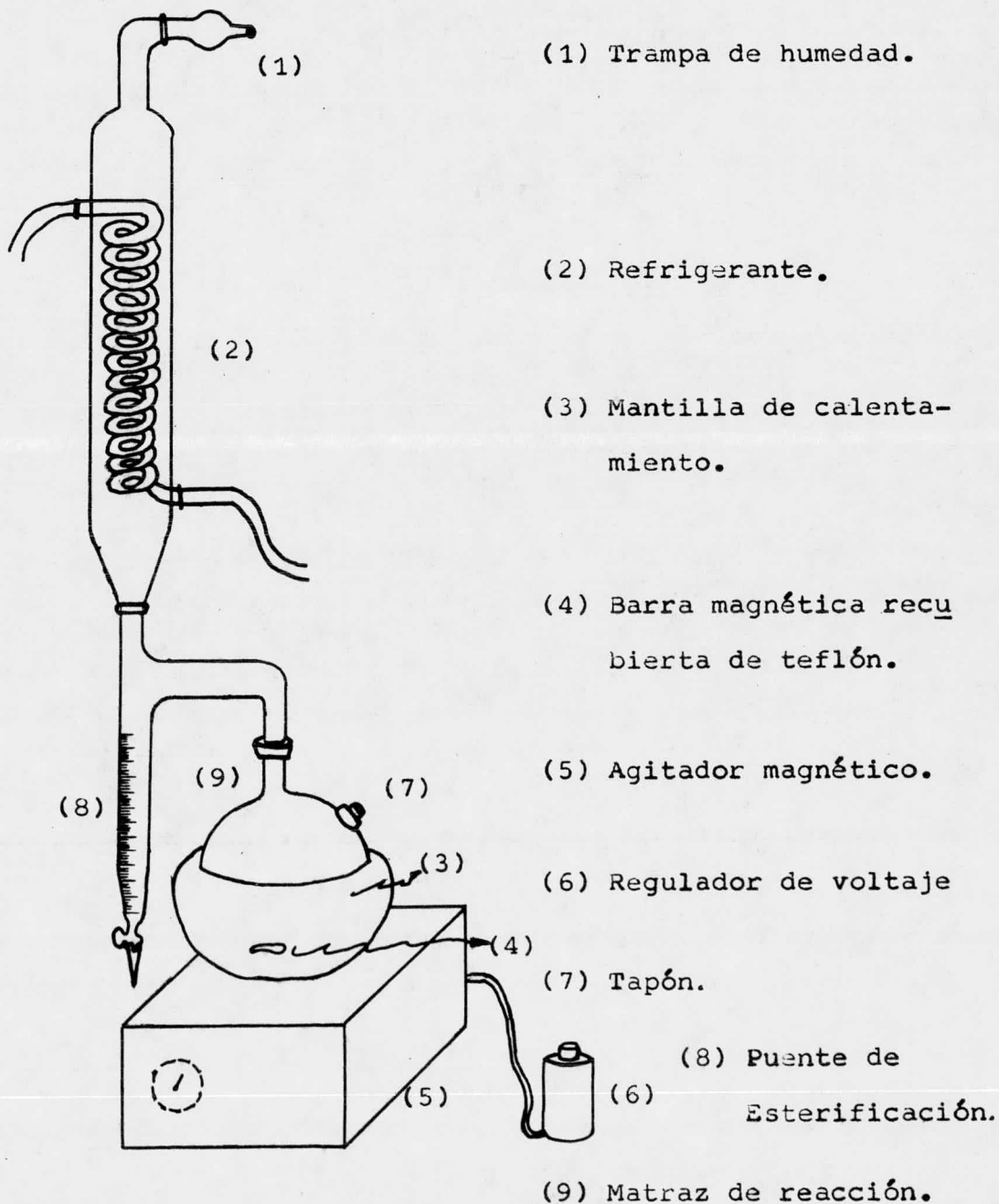
Nota*. La acetona se tituló previamente para conocer los mililitros de hidróxido de sodio 1.01 N que consumen los 37.5 mililitros adicionados y cuyo resultado debe sustraerse al de las muestras individuales.

TABLA II

Experimento no.	Reactivos			
	Acido (g)	Dialcohol (g)	Disolvente (ml)	Catalizador (g)
1	16.613	6.2	125	0.083
2	16.613	6.2	125	0.083
3	16.613	6.2	125	0.083
4	16.613	6.2	200	-
5	16.613	6.2	200	-
6	16.613	6.2	200	-

IV. 3.- APARATOS USADOS EN EL EXPERIMENTO.

Figura No. 4



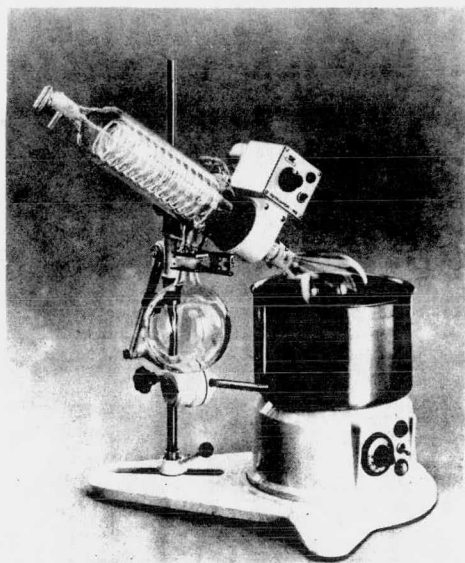


Figura No. 5

Evaporador Rotatorio

V. RESULTADOS

V.1.- TABLAS Y GRAFICAS.

En la tabla III se dan los valores de las constantes de crecimiento de la Policondensación para los experimentos realizados.

Para los experimentos No. 1, 2, 3, se usó para el cálculo de la constante de crecimiento la ecuación (III.20) descrita anteriormente.

Para los experimentos No. 4, 5, 6, se usó la ecuación (III.21), para el cálculo de la constante de crecimiento.

Para obtener resultados comparables se decidió hacer la evaluación de la constante de velocidad dentro de un intervalo de tiempo de 3.5 horas en todos los experimentos.

En las siguientes tablas y gráficas se dan los valores, obtenidos de la parte experimental. Los puntos marcados (*) no se consideraron al hacer las gráficas y los cálculos por ser posibles errores experimentales.

En el caso de los experimentos número 1, 2 y 3, el número de acidez se calculó sin descontar el número de mililitros de sosa consumidos por el ácido sulfúrico ya que esa cantidad era despreciable.

TABLA III

Experimento	m (s ⁻¹)	[COOH] _o (mol l ⁻¹)	k* = $\frac{m}{[\text{COOH}]_o}$ (s ⁻¹ mol ⁻¹ l)	[c] (mol l ⁻¹)	k = $\frac{k^*}{[c]}$ (s ⁻¹ mol ⁻² l ²)
No. 1	2.063x10 ⁻⁴	0.7088	2.91x10 ⁻⁴	6x10 ⁻³	4.85x10 ⁻²
No. 2	5.873x10 ⁻⁴	0.7088	8.28x10 ⁻⁴	6x10 ⁻³	13.80x10 ⁻²
No. 3	3.523x10 ⁻⁴	0.7088	4.97x10 ⁻⁴	6x10 ⁻³	8.28x10 ⁻²

En donde: m=Pendiente de la recta al graficar 1/1-p vs. tiempo

[COOH]_o=Concentración inicial del ácido ftálico para los experimentos 1,2,3.

[c] =Concentración molar del catalizador k*=Constante de velocidad efectiva

Experimento	m (s ⁻¹)	[COOH] _o (mol l ⁻¹)	2 [COOH] _o ² (mol ² l ⁻²)	k = $\frac{m}{2 [\text{COOH}]_o^2}$ (s ⁻¹ mol ⁻² l ²)
No. 4	5.95x10 ⁻⁵	0.463	0.4287	1.388x10 ⁻⁴
No. 5	8.41x10 ⁻⁵	0.463	0.4287	1.962x10 ⁻⁴
No. 6	3.88x10 ⁻⁵	0.463	0.4287	0.905x10 ⁻⁴

En donde: m=Pendiente de la recta al graficar 1/(1-p)² vs. tiempo

[COOH]_o=Concentración inicial del ácido ftálico para los experimentos 4,5,6.

k=Es la constante de crecimiento de polimerización para los experimentos.

EXPERIMENTO NUMERO 1

tiempo (min)	muestra ob- tenida (g)	muestra para titular (g)	ml. de NaOH (1.01 N)	número de ácidez	$\frac{[\text{COOH}]}{(\text{mol/g})}$	$\frac{[\text{COOH}]}{[\text{COOH}]_0}$	$\frac{1}{1-p}$	% conversión
0	0.2110	0.2040	2.9	574.31	7.178×10^{-3}	-	-	-
15	0.3125	0.3100	2.9	377.93	4.724×10^{-3}	.6580	1.5196	34.20
30	-	-	-	-	-	-	-	-
45	0.3331	0.3245	2.7	336.14	4.201×10^{-3}	.5850	1.7092	41.50
60	0.3260	0.3245	2.5	311.24	3.890×10^{-3}	.5419	1.8452	45.81
75	0.3636	0.3510	2.4	276.24	3.453×10^{-3}	.4809	2.0790	51.91
90	0.3640	0.3520	2.3	263.97	3.299×10^{-3}	.4596	2.1756	54.04
105	0.3550	0.3528	2.3	263.37	3.292×10^{-3}	.4585	2.1806	54.15
120	0.4006	0.3819	2.3	243.30	3.041×10^{-3}	.4236	2.2305	57.64
135	0.4175	0.4013	2.2	221.48	2.768×10^{-3}	.3856	2.5930	61.44
150	0.4910	0.4025	2.1	210.78	2.634×10^{-3}	.3670	2.7246	63.30
165	0.4926	0.4538	2.1	186.95	2.336×10^{-3}	.3255	3.0719	67.45
180	0.4791	0.4566	2.0	176.96	2.212×10^{-3}	.3081	3.2454	69.19
195	0.5365	0.4588	1.9	167.30	2.091×10^{-3}	.2930	3.4328	70.70
210	0.5380	0.5018	1.75	140.89	1.761×10^{-3}	.2453	4.0763	75.47
225	0.5485	0.5122	1.7	134.08	1.676×10^{-3}	.2334	4.2833	76.66
240	0.5925	0.5213	1.5	116.24	1.453×10^{-3}	.2023	4.9407	79.77
255	0.5940	0.5514	1.3	95.25	1.190×10^{-3}	.1658	6.0295	83.42
270	0.5980	0.5638	0.9	64.49	0.806×10^{-3}	.1123	8.9054	88.77
285	0.5980	0.5714	0.8	56.56	0.707×10^{-3}	.0984	10.1540	90.16
300	0.6016	0.5832	0.7	48.49	0.606×10^{-3}	.0844	11.8400	91.56

EXPERIMENTO NUMERO 2

tiempo (min)	muestra ob- tenida (g)	muestra para titular (g)	ml. de NaOH (1.01N)	número de ácidez	$\frac{[\text{COOH}]}{(\text{mol/g})}$	$\frac{[\text{COOH}]}{[\text{COOH}]_0}$	$\frac{1}{1-p}$	% conversión
0	0.4970	0.3850	3.4	356.78	4.459×10^{-3}	-	-	-
15	0.5055	0.4036	2.5	250.25	3.128×10^{-3}	.7014	1.4266	29.86
30	0.5215	0.4115	2.5	245.44	3.068×10^{-3}	.6879	1.4535	31.21
45	0.5235	0.4585	2.4	211.47	2.643×10^{-3}	.5927	1.7871	40.73
60	0.5360	0.3066	1.9	250.45	3.129×10^{-3}	.7016	1.4251*	29.84
75	0.5460	0.5018	1.9	152.96	1.912×10^{-3}	.4287	2.3325	57.13
90	0.5555	0.5186	1.3	101.27	1.265×10^{-3}	.2838	3.5230	71.62
105	0.5670	0.5213	1.2	92.99	1.162×10^{-3}	.2606	3.8367	73.94
120	0.5760	0.4620	0.8	69.95	0.874×10^{-3}	.1960	5.1005	80.40
135	0.5765	0.5360	0.8	60.29	0.753×10^{-3}	.1698	5.9177	83.11
150	0.5795	0.5408	0.7	59.76	0.747×10^{-3}	.1675	5.9702	83.25
165	0.5800	0.5514	0.7	51.28	0.641×10^{-3}	.1437	6.9274	85.63
180	0.5940	0.5636	0.5	50.17	0.627×10^{-3}	.1406	7.1116	85.94
195	0.6045	0.5730	0.5	35.25	0.440×10^{-3}	.0988	10.1214*	90.12
210	0.6070	0.5822	0.5	34.69	0.433×10^{-3}	.0972	10.2848*	90.28
225	0.6080	0.5868	0.4	34.42	0.430×10^{-3}	.0964	10.3654*	90.36
240	0.6085	0.5900	0.4	27.38	0.342×10^{-3}	.0767	13.0306*	92.33
255	0.6125	0.5912	0.4	27.33	0.341×10^{-3}	.0766	13.0545*	92.34
270	0.6170	0.5945	0.4	18.80	0.339×10^{-3}	.0761	13.1265	92.39
285	0.6185	0.5988	0.3	20.24	0.253×10^{-3}	.0567	17.6274*	94.33
300	0.6285	0.6012	0.3	20.16	0.251×10^{-3}	.0565	17.6974	94.35

EXPERIMENTO NUMERO 3

tiempo (min)	muestra ob- tenida (g)	muestra para titular (g)	mb. de NaOH (1.01 N)	número de acidez	$\frac{[\text{COOH}]}{(\text{mol/g})}$	$\frac{[\text{COOH}]}{[\text{COOH}]_0}$	$\frac{1}{1-p}$	% conversión
0	0.2885	0.2640	1.9	290.75	3.634×10^{-3}	-	-	-
15	0.3400	0.2838	1.8	256.23	3.202×10^{-3}	.8812	1.1340	11.88
30	0.3460	0.3031	1.7	226.59	2.832×10^{-3}	.7793	1.2831	22.07
45	0.3725	0.3245	1.6	199.19	2.489×10^{-3}	.6851	1.4596	31.49
60	0.3835	0.3333	1.5	181.81	2.272×10^{-3}	.6253	1.5992	37.47
75	0.4000	0.3580	1.3	146.37	1.829×10^{-3}	.5034	1.9864	49.66
90	0.4050	0.3618	1.11	122.83	1.535×10^{-3}	.4224	2.3670	57.76
105	0.4145	0.3786	1.1	117.38	1.467×10^{-3}	.4037	2.4769	59.63
120	0.4270	0.3846	0.9	94.53	1.181×10^{-3}	.3251	3.0757	67.49
135	0.4300	0.4012	0.7	70.48	0.881×10^{-3}	.2424	4.1252	75.76
150	0.4390	0.4068	0.7	69.51	0.868×10^{-3}	.2390	4.1828	76.10
165	0.4490	0.4122	0.7	68.68	0.858×10^{-3}	.2362	4.2334	76.38
180	0.4555	0.4230	0.7	66.85	0.835×10^{-3}	.2290	4.3492	77.10
195	0.4560	0.4286	0.7	65.98	0.824×10^{-3}	.2269	4.4066	77.31
210	0.4780	0.4336	0.6	55.90	0.698×10^{-3}	.1922	5.2012	80.78
225	0.4860	0.4418	0.6	54.86	0.685×10^{-3}	.1886	5.2998	81.14
240	0.5140	0.4836	0.6	50.12	0.626×10^{-3}	.1724	5.8010	82.76
255	0.5160	0.4930	0.6	49.16	0.614×10^{-3}	.1690	5.9143	83.10
270	0.5355	0.5008	0.5	40.23	0.504×10^{-3}	.1387	7.2092	86.13
285	0.5405	0.5096	0.5	39.64	0.495×10^{-3}	.1363	7.3347	86.37
300	0.5480	0.5122	0.5	39.43	0.492×10^{-3}	.1356	7.3738	86.44

EXPERIMENTO NUMERO 4

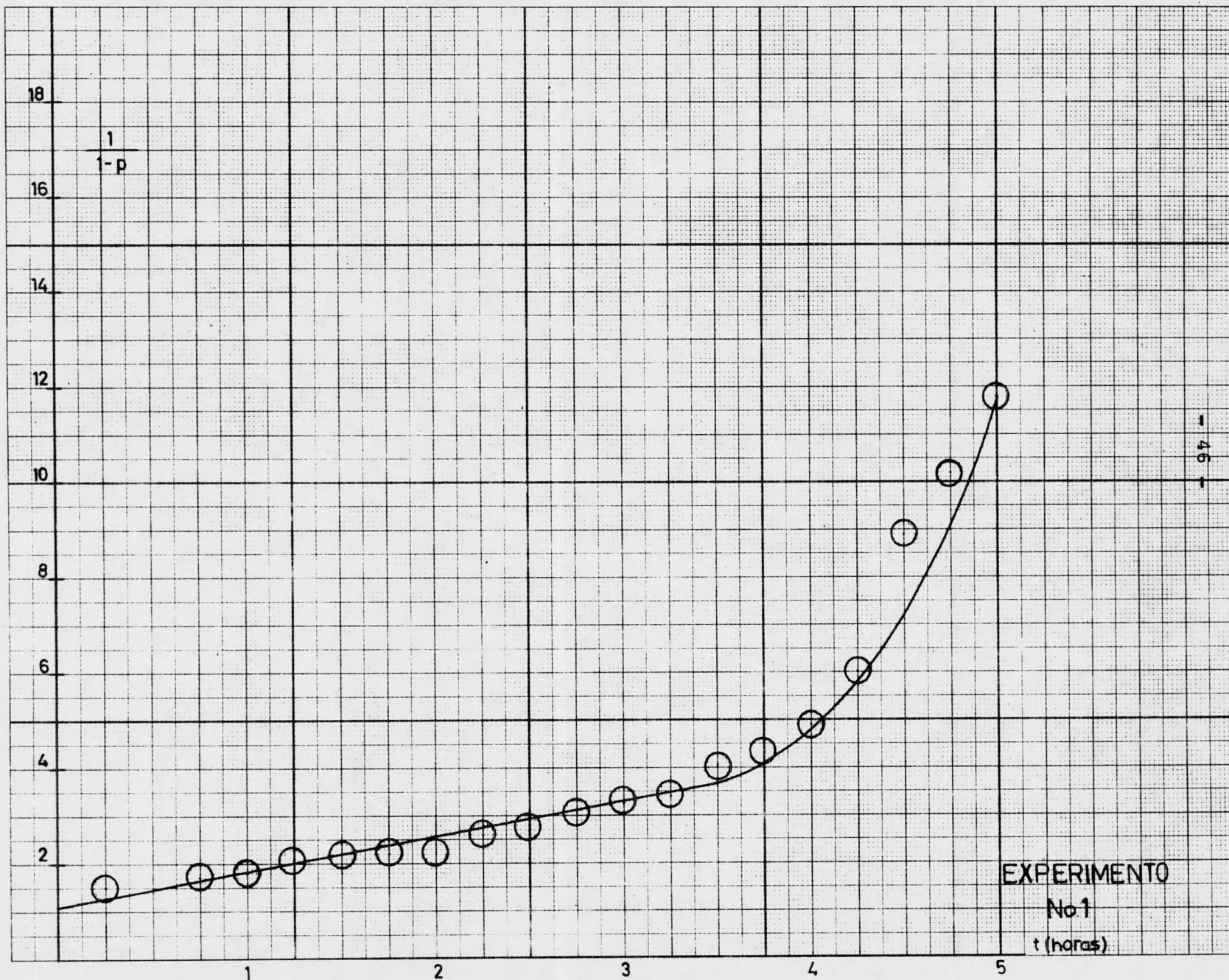
tiempo (h)	muestra ob- tenida (g)	muestra para titular (g)	ml. de NaOH (1.01 N)	número de acidez	$\frac{[\text{COOH}]}{[\text{COOH}]_0}$ (mol/g)	$\frac{1}{(1-p)^2}$	% conversion
0	0.1810	0.1560	0.80	207.18	2.589×10^{-3}	-	-
1	0.1855	0.6111	0.75	188.08	2.351×10^{-3}	.9078	9.22
2	0.1887	0.1710	0.75	177.19	2.214×10^{-3}	.8552	14.48
3	0.1912	0.1800	0.70	157.11	1.963×10^{-3}	.7583	24.17
4	0.1925	0.1825	0.70	154.96	1.937×10^{-3}	.7479	25.21
5	0.2113	0.1914	0.70	147.75	1.846×10^{-3}	-	*
6	0.2255	0.1655	0.70	170.88	2.136×10^{-3}	-	*
7	0.2318	0.1735	0.65	151.35	1.892×10^{-3}	.7305	1.8739*
8	0.2445	0.2010	0.60	120.60	1.507×10^{-3}	.5821	2.9512
21	0.2495	0.2080	0.60	116.54	1.456×10^{-3}	.5225	3.1604
22	0.2518	0.2170	0.60	11.45	1.393×10^{-3}	.5379	3.4561
23	0.2605	0.2295	0.50	88.02	1.100×10^{-3}	.4248	5.5415*
24	0.2692	0.2345	0.50	86.14	1.076×10^{-3}	.4157	5.7868
25	0.2814	0.2540	0.50	79.53	0.994×10^{-3}	.3838	6.7863
26	0.2912	0.2550	0.50	79.22	0.990×10^{-3}	.3823	6.8395
27	0.2941	0.2590	0.40	62.39	0.779×10^{-3}	.3011	11.0272
28	0.3135	0.2790	0.40	57.92	0.724×10^{-3}	.2795	12.8000
29	0.3341	0.2865	0.35	49.35	0.617×10^{-3}	.2381	17.6392
30	0.3528	0.3040	0.35	46.51	0.581×10^{-3}	.2245	19.8400*
31	0.3416	0.3105	0.35	45.54	0.569×10^{-3}	.2198	20.6900*
32	0.3655	0.3120	0.35	45.32	0.566×10^{-3}	.2187	20.9000*

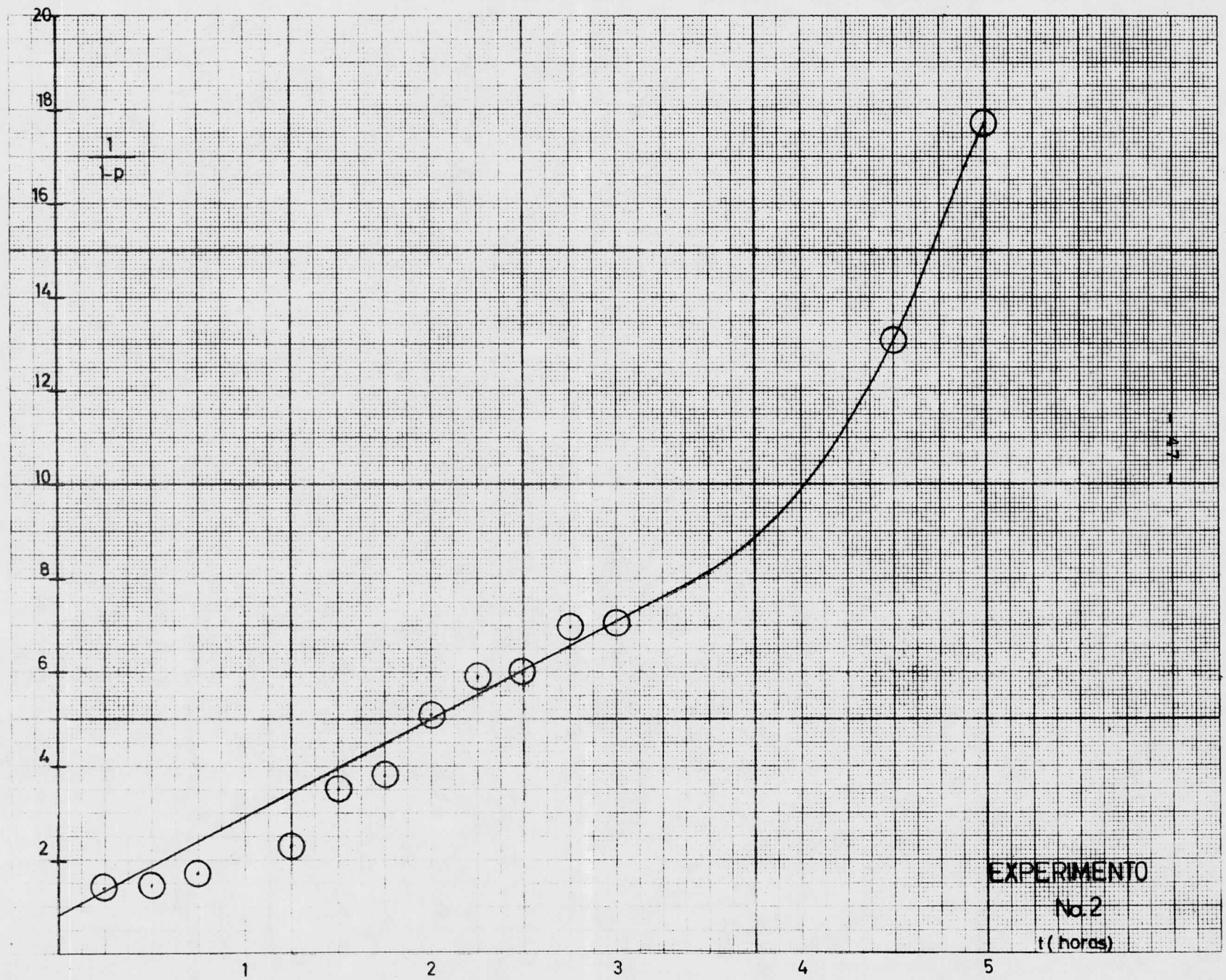
EXPERIMENTO NUMERO 5

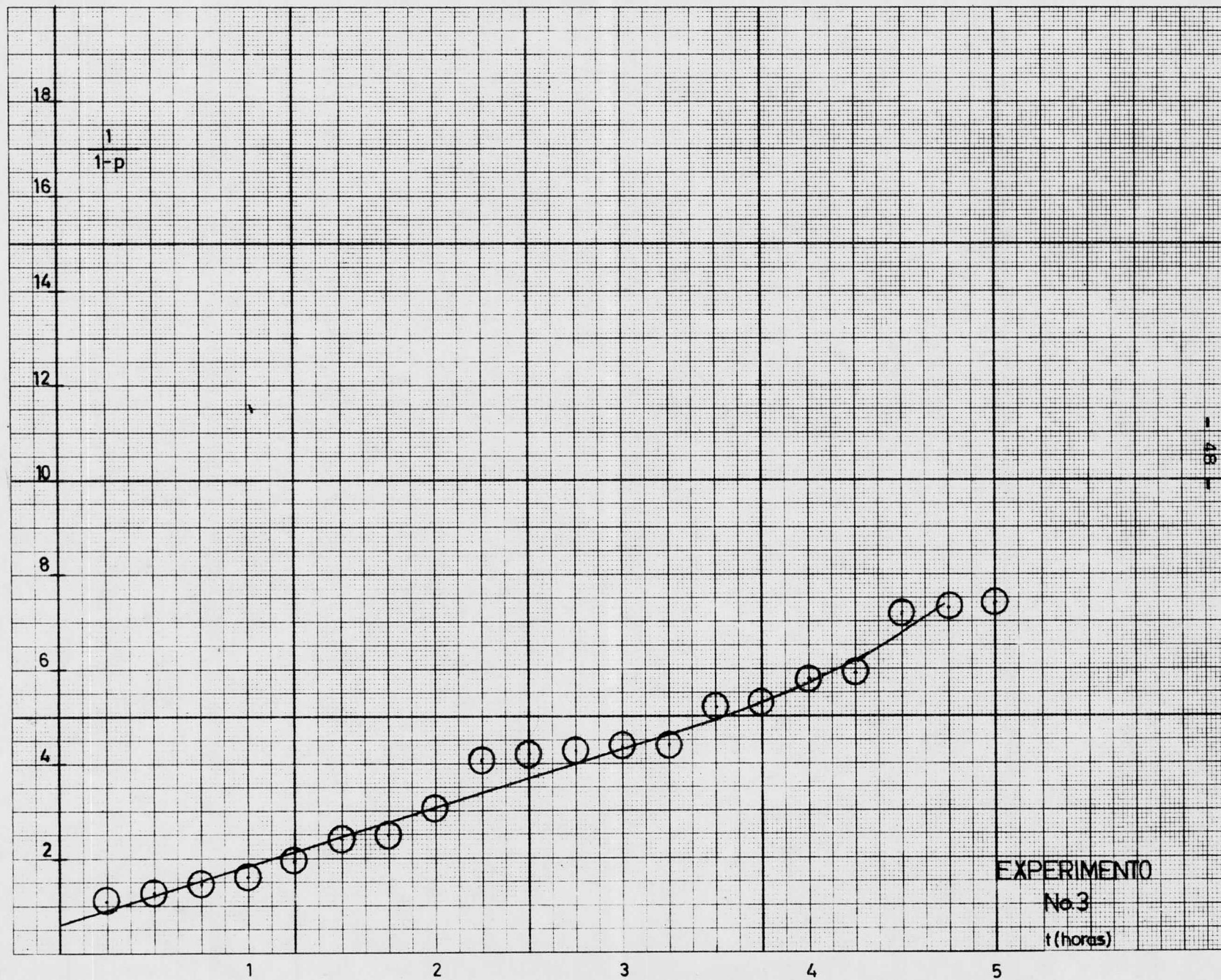
tiempo (h)	muestra ob- tenida (g)	muestra para titular (g)	ml. de NaOH (1.01 N)	número de acidez	[COOH] (mol/g)	$\frac{[\text{COOH}]}{[\text{COOH}]_0}$	$\frac{1}{(1-p)^2}$	% conversion
0	.2165	0.1985	1.3	264.58	3.307×10^{-3}	-	-	-
1	.2205	0.2006	1.2	241.67	3.020×10^{-3}	.9134	1.1985	8.66
2	.2320	0.2118	1.2	228.89	2.861×10^{-3}	.8651	1.3361	13.49
3	.2325	0.2176	1.1	204.23	2.552×10^{-3}	.7719	1.6783	22.81
4	.2330	0.2188	1.0	184.64	2.308×10^{-3}	.6978	2.0533	30.22
5	.2490	0.2380	0.9	152.77	1.909×10^{-3}	.5774	2.9994	42.26
6	.2500	0.2430	0.9	149.62	1.870×10^{-3}	.5655	3.1270	43.45
7	.22510	0.2445	0.9	148.71	1.858×10^{-3}	.5620	3.1654	43.80
8	.2525	0.2466	0.9	147.44	1.843×10^{-3}	.5572	3.2202	44.28
21	.2540	0.2476	0.8	130.53	1.631×10^{-3}	.4933	4.1085	50.67
22	.2650	0.2488	0.8	129.90	1.623×10^{-3}	.4909	4.1485	50.91
23	.2705	0.2500	0.8	129.28	1.616×10^{-3}	.4886	4.1884	51.14
24	.2735	0.2586	0.8	124.98	1.562×10^{-3}	.4723	4.4815	52.77
25	.2820	0.2641	0.8	123.64	1.545×10^{-3}	.4673	4.5792	53.27
26	.2840	0.2666	0.8	121.23	1.515×10^{-3}	.4581	4.7631	54.19
27	.2970	0.2710	0.8	104.35	1.304×10^{-3}	.3943	6.4287	60.57
28	.3005	0.2824	0.6	85.83	1.072×10^{-3}	.3244	9.5024	67.53
29	.3150	0.2935	0.5	68.82	0.860×10^{-3}	.2601	14.7803	73.99
30	.4135	0.3540	0.4	45.64	0.570×10^{-3}	.1724	33.6000*	82.76
31	.4980	0.4518	0.4	35.76	0.447×10^{-3}	.1351	54.7420*	86.49

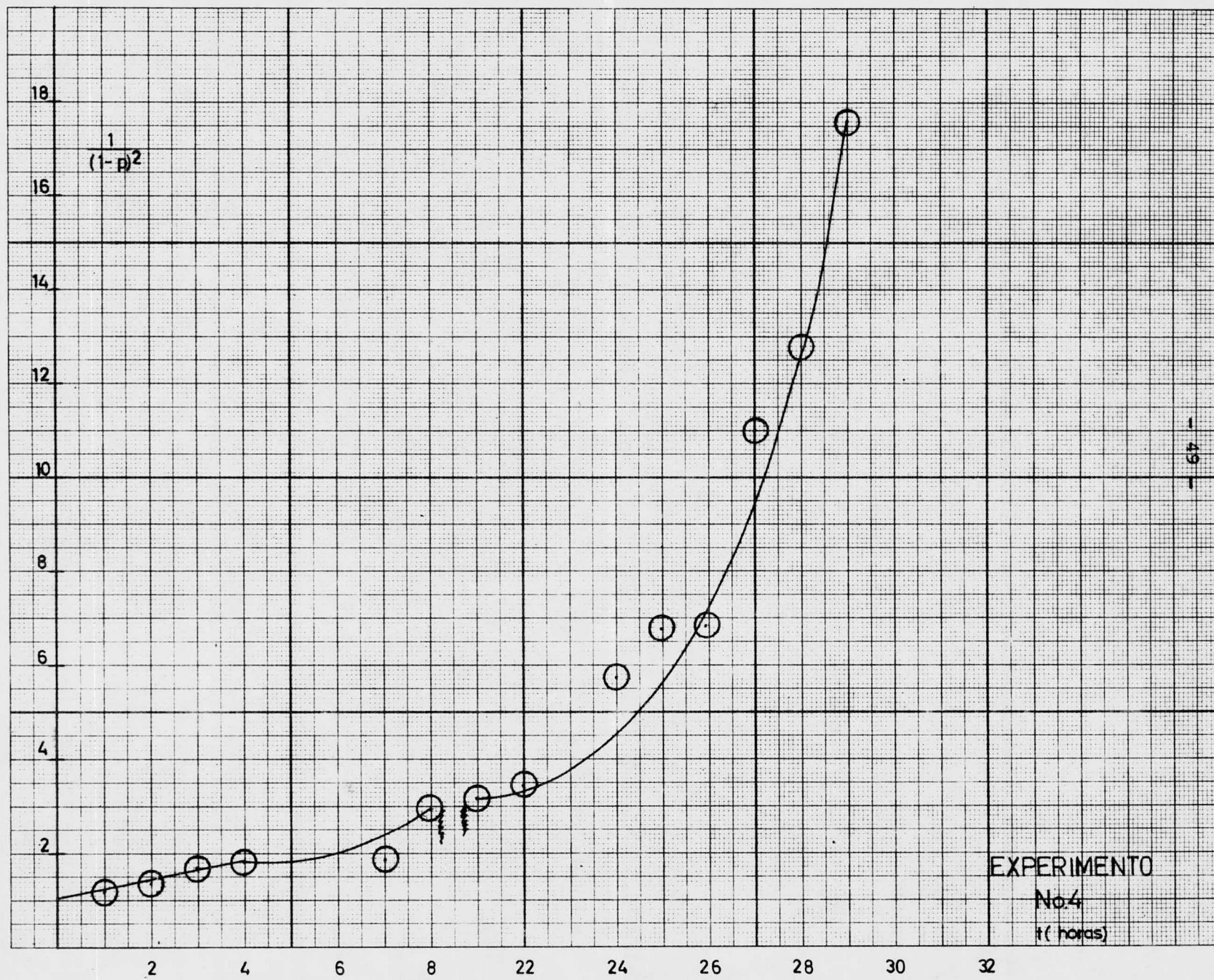
EXPERIMENTO NUMERO 6

tiempo (h)	muestra ob- tenida (g)	muestra para titular (g)	ml. de NaOH (1.01 N)	número de acidez	$[\text{COOH}]$ (mol/g)	$\frac{[\text{COOH}]}{[\text{COOH}]_0}$	$\frac{1}{(1-p)^2}$	conversión
0	0.3400	0.3010	1.1	147.64	1.845×10^{-3}	-	-	-
1	0.3650	0.3245	1.0	124.49	1.556×10^{-3}	.8431	1.4064	15.69
2	0.3810	0.3628	1.05	112.47	1.405×10^{-3}	.7615	1.7244	23.85
3	0.3850	0.3630	1.00	111.29	1.391×10^{-3}	.7538	1.7599	24.62
4	0.3915	0.3719	1.00	108.63	1.357×10^{-3}	.7357	1.8471	26.43
5	0.4000	0.3812	0.90	95.38	1.192×10^{-3}	.6460	2.3960	35.40
6	0.4110	0.3985	0.80	81.10	1.013×10^{-3}	.5493	3.3141	45.07
7	0.4270	0.4055	0.80	79.70	0.996×10^{-3}	.5398	3.4331	46.02
8	0.4345	0.4168	0.70	67.85	0.848×10^{-3}	.4595	4.7348	54.05
21	0.4600	0.4438	0.70	63.72	0.796×10^{-3}	.4315	5.3685	56.85
22	0.4615	0.4468	0.70	63.29	0.791×10^{-3}	.4286	5.4417*	57.14
23	0.4630	0.4475	0.60	54.16	0.677×10^{-3}	.3668	7.4310	63.32
24	0.4640	0.4480	0.50	45.08	0.562×10^{-3}	.3853	10.7260	61.47
25	0.4915	0.4763	0.50	42.41	0.530×10^{-3}	.2872	12.1191	71.28
26	0.4925	0.4789	0.40	33.74	0.421×10^{-3}	.2285	19.4477	77.15
27	0.4960	0.4800	0.30	25.25	0.315×10^{-3}	.1710	34.1889*	82.90
28	0.5025	0.4812	0.30	25.18	0.314×10^{-3}	.1705	34.3790*	82.95
29	0.5050	0.4908	0.30	24.69	0.308×10^{-3}	.1672	35.7574*	83.28
30	0.5400	0.5122	0.30	23.66	0.295×10^{-3}	.1602	38.9300*	83.98
31	0.5800	0.5438	0.25	18.57	0.232×10^{-3}	.1257	63.2000*	87.43





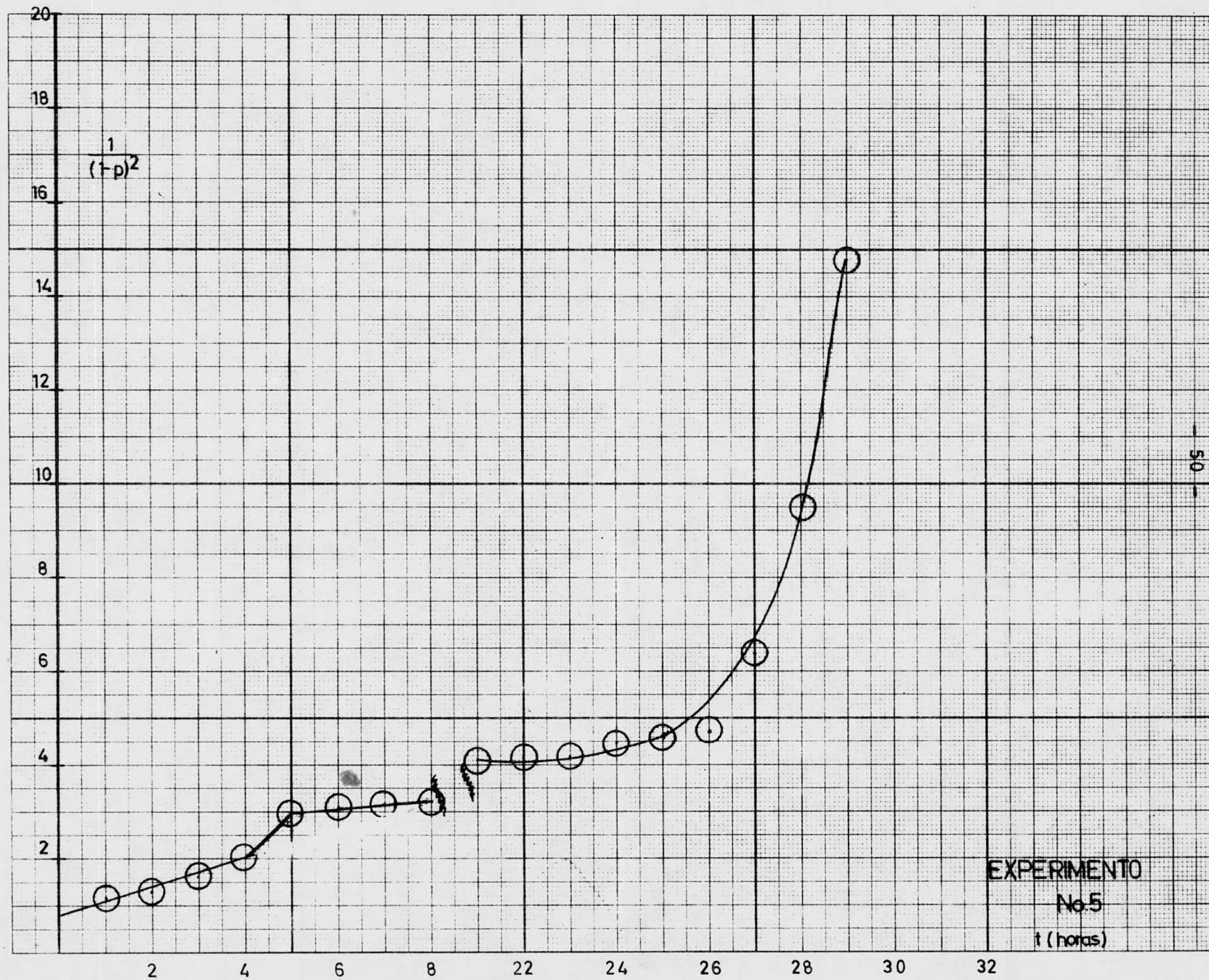




EXPERIMENTO

No.4

t (horas)



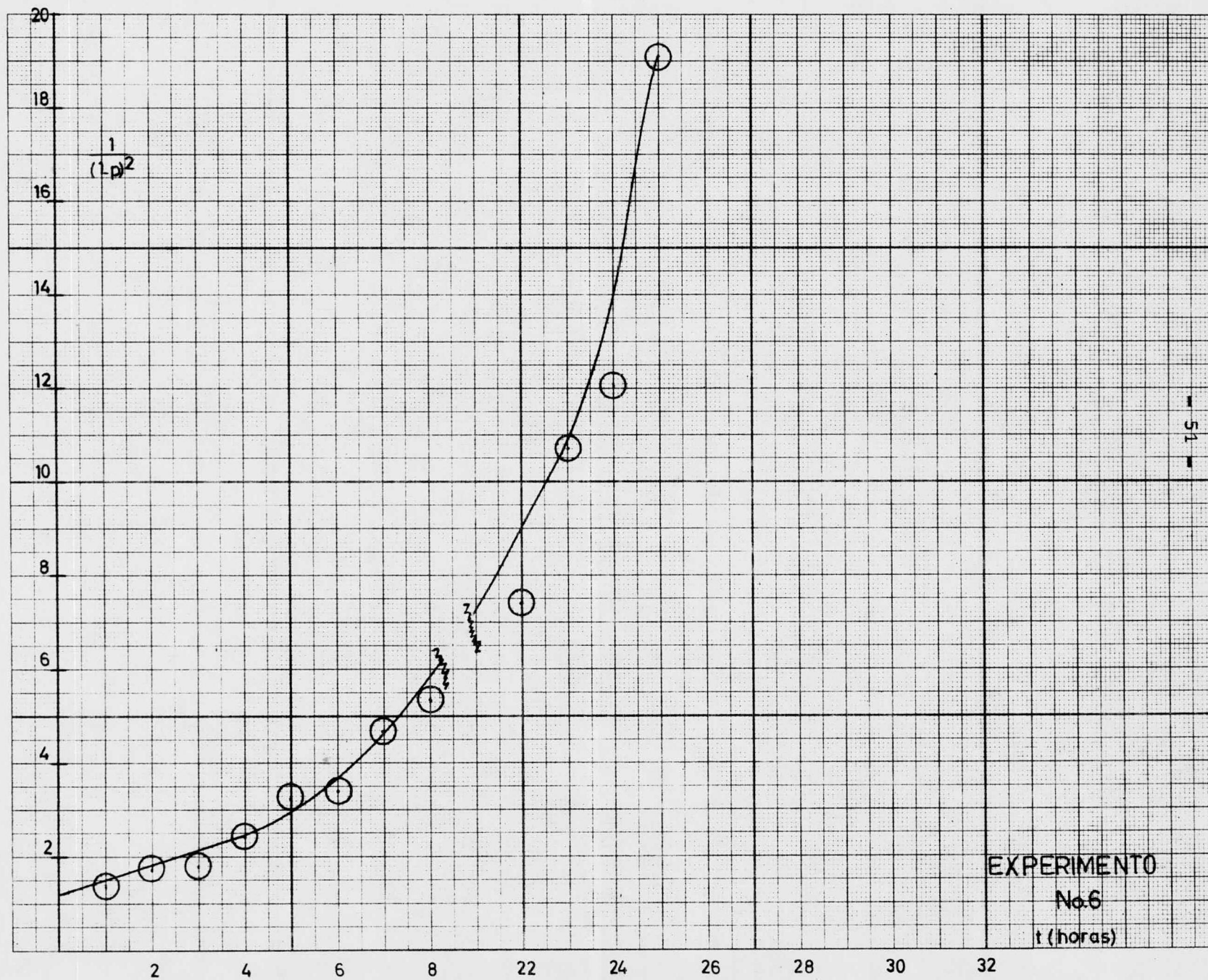


TABLA IV.

Reacciones con catalizador

Disolvente (*)	velocidad
metanol	8.28×10^{-2}
THF	4.85×10^{-2}
dioxano	13.80×10^{-2}

Reacciones sin catalizador

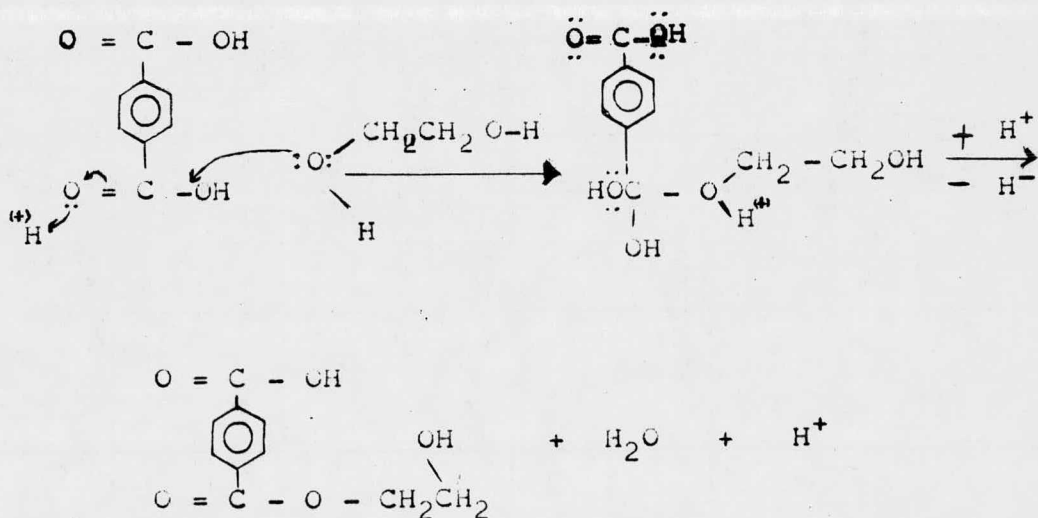
Disolvente (*)	velocidad
metanol	0.905×10^{-4}
THF	1.388×10^{-4}
dioxano	1.962×10^{-4}

(*) Los disolventes están ordenados de acuerdo a su polaridad

metanol THF dioxano.

V.2.- CONCLUSIONES.

En la tabla IV se puede observar que la polaridad del disolvente inhibe la velocidad de Policondensación del ácido tereftálico con el etilen glicol tanto en los experimentos efectuados con catalizador como los de sin catalizador. Con el objeto de explicar los resultados de las gráficas (Experimento No 1,2,3) y (Experimento No. 4,5,6) se ha considerado el mecanismo de reacción para la esterificación generalmente aceptado de la siguiente manera:



Se desprende de este mecanismo, que los protones juegan un papel esencial en la realización de la reacción.

El hecho de que la reacción sea mas lenta entre mas polar sea el medio en que se efectúa parece indicar la existencia de una competencia por capturar protones entre el grupo carbo

nilo del carboxilo y el disolvente. Esta situación parece darse también en el caso de las reacciones catalizadas. Sin embargo hay un cambio drástico entre las velocidades de reacción para los experimentos cuando se usa como disolvente THF y cuando es el metanol.

Es razonable suponer que el enmascaramiento de los protones disponibles por parte del disolvente tiene un límite dado por la saturación del disolvente.

Ese límite representa un estado de equilibrio que se alcanza a un tiempo variable según la naturaleza de las moléculas que integran al disolvente. En el caso de las reacciones catalizadas el cambio drástico observado en la Tabla III, podría atribuirse a que el tiempo de saturación del THF con protones es mayor que el tiempo requerido para saturar al metanol. Una vez "saturado" el disolvente la polaridad del mismo deja de influir en la reacción y ésta se realiza haciendo uso de los protones no asociados con el disolvente.

Si estas conclusiones son acertadas entonces los cálculos de las constantes de velocidad tal y como están hechas en este trabajo no son correctas.

Surge entonces la duda sobre si la disminución en la velocidad de propagación debe atribuirse a un cambio en la concentración de los protones disponibles o a cambios sufridos en las magnitudes que contempla la constante cinética de propaga-ción o bien a un cambio en ambas cosas. Para responder a este planteamiento será necesario efectuar los siguientes experimen-

tos.

(a). Para explorar el caso de la posible asociación del disolvente con los protones, es necesario realizar medidas de titulación potenciométrica adicionando al disolvente el ácido sulfúrico en cantidades variables conocidas hasta detectar la concentración de "saturación". Para esto se propone el si guiente experimento:

Colocar un volumen de disolvente igual al de experimento, después colocar los electrodos tanto el de referencia como el indicador y registrar por medio del potenciómetro las lecturas obtenidas al ir agregando volúmenes conocidos del ácido sulfúrico y suspender en el momento que no haya variación en la lectura del potenciómetro y esta concentración será considerada como la de saturación. Repetir el experimento para cada uno de los disolventes.

Después se repetirán los experimentos empleandose los mismos disolventes pero esta vez saturados con protones.

Si la tesis manejada aquí es correcta no deberán manifestarse cambios en la velocidad de policondensación al realizarse con los distintos disolventes saturados. Si aún después de la saturación de los disolventes se siguieran detectando cambios en la velocidad de polimerización entonces sería conveniente investigar si pudieran ser atribuidos a modificaciones en la constante cinética de propagación para lo cual deberán realizarse los experimentos planteados en el inciso (b).

(b). Recurrir a determinaciones calorimétricas para evaluar a la H de propagación en cada uno de los disolventes usados y bajo las mismas condiciones de reacción seguidas en los experimentos.

APENDICE: PURIFICACIÓN DE REACTIVOS

(1) ACIDO FTALICO

Los ácidos dicarboxílicos se recrystalizan una vez de a gua hirviente y después de haberse enfriado, la sustancia cristalina precipitada se filtra y se seca a vacío hasta obtener constancia en el peso.

(2) ETILEN GLICOL

Este se puede purificar simplemente por una destilación al vacío

(3) TETRAHIDROFURANO (THF)

Bhattacharyya y sus colaboradores (*8) purificaron THF para estudios de conductancia reflujiéndolo durante toda la noche con una aleación sodio-potasio seguida de una destilación fraccionada. En algunos casos el éter fue posteriormente purificado por agitación con la aleación para la cual benzofenona se adicionó y se destiló posteriormente al vacío.

(4) P-DIOXANO.

Puede purificarse según Hess y Frahm (*9), quienes en contraron que las principales impurezas del dioxano comercial son ácido acético, agua y acetal glicol.

Dependiendo de la composición del dioxano, el calentamiento con HCl puede ser suficiente para eliminar al acetal. Cuando el acetal está presente en pequeñas cantidades es recomendable un calentamiento con sodio. Se puede completar la purificación mediante una cuidadosa destilación fraccionada y cristalización (muchas veces ésta última se puede omitir). Así se obtiene una pureza de no menos del 99.95 % y es muy estable indefinidamente cuando está protegido de la atmósfera de oxígeno. También el p-dioxano puede ser purificado según Brown, (*10) por secado con sulfato de magnesio anhidro, reflujiéndolo con sodio y efectuando a continuación una destilación fraccionada.

(5) METANOL.

Prácticamente todo el metanol utilizable hoy es sintético (*11). Las impurezas que han sido identificadas en un producto de manufactura representativo son: CO_2 , eter metílico, metilal, metilol, formato de metilo, acetato de metilo, formaldehído, acetaldehído, acetona, etanol, 2-propanol, 1 butanol, 2 butanol, 2 metil-2-propanol y agua. La concentración de todas estas impurezas es sumamente pequeña. El grado comercial es suficientemente puro para los propósitos de este trabajo.

VI. BIBLIOGRAFIA

- (* 1) Hill.- Tecnología de Fibras Artificiales.
- (* 2) Whinfield J. R. y Dickson J. T. P. B. 578079
- (* 3) R. E.- Polymer Science 54-385 (1969)
- (* 4) William B. Seymoier.- Modern Plastics Technology
- (* 5) Flory Paul.- "Principles of Polymer Chemistry Cornell University Press, Ithaca, New York.
- (* 6) Billmeyer.- Textbook of Polymer Science
- (* 7) Techniques of Chemistry Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification 3erd. Edition. Riddick and Bunger.
- (* 8) Bhattacharyya D.N., C. L. Lee et al. J. Phys. Chem 69 608 (1965)
- (* 9) Hess K. and H Frahm. Ber. Dent. Chem.
- (*10) Gesell. 71 B, 2627 (1968)
- (*11) Technique of Organic Chemistry. Weissberger Proskamer Riddick Toops. Volume VII Organic Solvents Second Edition.
- (*12) Allen P. C., Chemistry and Industry 344, (1951)
- (*13) Anón; Timer Rev. of Ind. (marzo 1962)
- (*14) Bjorkstens Research Laboratories.- Polyesters and their Applications
- (*15) Dean John A.- Lange's Handbook of Chemistry.

- (*16) Goodman and Rhys.- Polyesters Saturated Polymers.
- (*17) Lake G. K. Ibid No. 2
- (*18) Larson L. L. Textile World J. 101, 112 (1962)
- (*19) Lawrence.- Polyester Resins
- (*20) Morgan.- Condensation Polymers



Impresiones Lupita

MEDICINA No. 25
FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD
CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.
TEL. 548-49-79