

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY

ESCUELA DE GRADUADOS

"ESTUDIO DE REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN"

A) TRIOXANO

B) ACRILAMIDA

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL
GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD FÍSICO-QUÍMICA

PRESENTADA POR
MIGUEL SALOMA TERRAZAS

1966.

AGRADEZCO SINCERAMENTE AL
DR. ERNESTO URETA, ASESOR
DE ESTA TESIS, SU VALIOSA
ASISTENCIA.

AL INSTITUTO TECNOLÓGICO
Y DE ESTUDIOS SUPERIORES
DE MONTERREY Y LA COMPA--
ÑÍA SYNTEX, S.A., POR EL
FINANCIAMIENTO ECONÓMICO.

RESUMEN

PARTE I.- POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO USANDO INICIADORES DE TIPO ANIÓNICO.

LOS INICIADORES ESTUDIADOS FUERON: FENIL-SODIO - FENIL-POTASIO Y NAFTIL-POTASIO.

LA ACCIÓN DE TALES INICIADORES FUÉ NEGATIVA, TAL ACCIÓN SE TRATA DE EXPLICAR EN FUNCIÓN DEL CARÁCTER DÉBILMENTE BÁSICO DEL TRIOXANO, QUE EN CIERTA FORMA SE CONTRAPONE CON DICHS INICIADORES.

PARTE II.- POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO EN SUSPENSIÓN.

SE ESTUDIÓ LA ACCIÓN DE TRES ÁCIDOS DIFERENTES - (ÁCIDO SULFÚRICO, ÁCIDO TRICLOROACÉTICO, ÁCIDO ACÉTICO), - COMO INICIADORES EN LA POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO EN SUSPENSIÓN, USANDO VASELINA LÍQUIDA COMO MEDIO DE DISPERSIÓN Y DIÓXIDO DE TITANIO COMO "AGENTE DE SUSPENSIÓN".

PARTE III.- ESTUDIO DE LA RELACIÓN CONCENTRACIÓN DE INICIADOR-PESO MOLECULAR EN LA POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN DE LA ACRILAMIDA.

LA INVESTIGACIÓN SE LLEVÓ A CABO, USANDO PERSULFATO DE POTASIO COMO INICIADOR Y DENTRO DE UN RANGO DE CONCENTRACIONES (INICIADOR) QUE VARIÓ DE 1.1×10^{-4} A - -

$$23.4 \times 10^{-4} \frac{\text{MOLES}}{\text{LITRO}} \cdot$$

LOS PESOS MOLECULARES PROMEDIO SE DETERMINARON -
POR VISCOSIMETRÍA. LA RELACIÓN EMPÍRICA ENCONTRADA FUÉ:

$$\frac{1}{[\eta]^2} = 1.5 \times 10^{-4} M_N - 15$$

I N D I C E

	<u>PAGINA</u>
RESUMEN.	III
INDICE DE FIGURAS.	VII
INDICE DE GRAFICAS.	VIII
INTRODUCCION	1
REACTIVOS	3

PARTE I

1).- ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO USANDO SODIO NAFTALENO Y POTASIO-NAFTALENO COMO INICIADORES	5
2).- INVESTIGACIÓN DE LA ACCIÓN DE FENIL-POTA-- SIO COMO INICIADOR EN LA POLIMERIZACIÓN - DEL TRIOXANO,	9
SÍNTESIS DEL CLORURO DE AMILO,	9
PURIFICACIÓN DEL BENCENO	12
PREPARACIÓN DEL FENIL-POTASIO.	12
INTENTO DE POLIMERIZACIÓN,	16

PARTE II

1).- POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO EN SUSPENSIÓN.	18
A).- POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO EN SUSPEN-- SIÓN USANDO COMO INICIADOR ÁCIDO SULFÚ-- RICO,	25

PAGINA

b).- POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO EN SUS <u>PENSIÓN</u> , USANDO COMO INICIADOR <u>ÁCI</u> DO TRICLOROACÉTICO.	27
c).- POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO EN SUS <u>PENSIÓN</u> , USANDO ÁCIDO ACÉTICO COMO INICIADOR.	28
2).- CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS OBTENI <u>DOS</u> EN LA POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO .	28

PARTE III

ESTUDIO DE LA RELACIÓN CONCENTRACIÓN DE INI <u>CIADOR</u> PESO MOLECULAR EN LA POLIMERIZACIÓN - EN SOLUCIÓN DE LA ACRILAMIDA	35
PARTE EXPERIMENTAL	37
DET. DE PESO MOLECULAR	38
DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.	43
BIBLIOGRAFÍA	53
CURRICULUM VITAE	56

INDICE DE FIGURAS

<u>NUMERO</u>		<u>PAGINA</u>
1.-	APARATO PARA LA POLIMERIZACIÓN DE TRIOXANO.	7
2.-	APARATO PARA LA PURIFICACIÓN DEL CLORURO DE AMILO.	11
3.-	APARATO PARA LA PURIFICACIÓN DE - BENCENO	13
4.-	APARATO PARA LA PURIFICACIÓN DE - FENIL-POTASIO	15

INDICE DE GRAFICAS

<u>NUMERO</u>		<u>PAGINA</u>
1.-	CONCENTRACIÓN VS. NSP./C (DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD INTRINSECA). . .	42
2.-	LOG. $\frac{1}{[\eta]^{\frac{1}{2}}}$ VS. LOG. MN	50
3.-	PESO MOLECULAR PROM. (Mn) VS. CONCENTRACIÓN DE INICIADOR) ([I]) .	51
4.-	LOG. $[\eta]^{\frac{1}{2}}$ VS. LOG. MN.	52

INTRODUCCION

EL PRESENTE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN CONSTA DE TRES PARTES:

- A).- ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO USANDO VARIOS INICIADORES DE TIPO ANIÓNICO.
- B).- POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO EN SUSPENSIÓN
- C).- RELACIÓN EMPÍRICA ENTRE LA CONCENTRACIÓN DE INICIADOR Y EL PESO MOLECULAR PROMEDIO, EN LA POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN DE LA ACERILA MIDA.

A).- LA POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO EN SUS DIFERENTES TIPOS USANDO INICIADORES DE TIPO CATIONICO, TALES COMO $FeCl_3$, $SnCl_4$, BF_3 , $SbCl_5$, H_2SO_4 , YODO, $AlCl_3$ Y $TiCl_4$ EN LA CUAL SE HA RELACIONADO ACIDEZ DEL INICIADOR CON EL PESO MOLECULAR PROMEDIO OBTENIDO (25), ASÍ COMO LA INFLUENCIA DEL AGUA EN TALES SISTEMAS DE POLIMERIZACIÓN, HA SIDO AMPLIAMENTE INVESTIGADA.

NO ENCONTRÁNDOSE REFERENCIAS DE QUE INICIADORES DE TIPO ANIÓNICO SE USARAN EN LA POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO Y SABRIENDO QUE INICIADORES DEL MISMO TIPO, SON CAPACES DE POLIMERIZAR EL FORMALDEHIDO (24), HACÍAN INTERESANTE INVESTIGAR EL COMPORTAMIENTO DE TALES INICIADORES FRENTE AL TRIOXANO.

B).- LAS GRANDES VENTAJAS DE LA POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN SOBRE LA POLIMERIZACIÓN EN MONÓMERO PURO, COMO SON ENTRE OTRAS, QUE EL GRAN CALOR DE POLIMERIZACIÓN PUEDE SER DISIPADO EFICIENTEMENTE, ASÍ COMO QUE SE PUEDEN OBTENER PRODUCTOS GRANULARES FÁCILMENTE FILTRABLES, Y EL CONOCIMIENTO DE QUE ÁCIDOS FUERTES, TALES COMO EL CLORURO DE ZINC, CLORURO FÉRRICO ETC., DEPOLIMERIZAN AL TRIOXANO RÁPIDAMENTE A FORMALDEHIDO MONOMÉRICO, EL CUAL CUANDO ES PRODUCIDO DE ESTA MANERA, ES EXTREMADAMENTE REACTIVO Y QUE EN AUSENCIA DE UN COMPUESTO ACEPTOR DE FORMALDEHIDO, EL MONÓMERO POLIMERIZA A POLIOXIMETILENO DE ALTO PESO MOLECULAR (18).

HICIERON QUE SE PLANEARA UNA INVESTIGACIÓN PARA ENCONTRAR EL MEDIO DE DISPERSIÓN ADECUADO PARA LLEVAR A CABO LA POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN, ASÍ COMO LOS INICIADORES ÁCIDOS MÁS EFECTIVOS EN ESE MEDIO.

C).- LA NECESIDAD DE CONTROLAR EL PESO MOLECULAR PROMEDIO EN LA POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN DE LA ACRILAMIDA, DIÓ ORIGEN A QUE SE ESTUDIASE LA RELACIÓN EMPÍRICA ENTRE EL PESO MOLECULAR PROMEDIO Y LA CONCENTRACIÓN DE INICIADOR.

REACTIVOS

- TRIOXANO.- MATHESON COLEMAN & BELL
- NAFTALENO.- EASTMAN ORGANIC CHEMICALS
- SODIO.- J.T. BAKER
- POTASIO.- J.T. BAKER
- NITRÓGENO.- NITRÓGENO S.A., 99.99% DE PUREZA.
- ALCOHOL N-AMÍLICO.- J.T. BAKER CHEM. CO.
- PIRIDINA.- J.T. BAKER CHEM CO.
- CLORURO DE TIONILO.- J.T. BAKER CHEM. CO.
- CARBONATO DE SODIO.- J.T. BAKER CHEM CO.
- HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO.- METAL HYDRIDES INC.
- BENCENO.- J.T. BAKER CHEM. CO.
- METANOL.- PRODUCTOS QUÍMICOS MONTERREY, S.A.
- TETRAHIDROFURANO.- EASTMAN ORG. CHEM.
- VASELINA.- J.T. BAKER, CHEM. CO.
- H_2SO_4 .- PRODUCTOS QUÍMICOS MTY., S. A.
- KAOLIN.- E. MERCK.
- $BA S O_4$.- J.T. BAKER CHEM. CO.
- CARBÓN ACT.- UNIÓN CARBIDE.
- DIÓXIDO DE TITANIO.- J.T. BAKER CHEM. CO.
- AC. TRICLOROACÉTICO.- J.T. BAKER CHEM. CO.
- AC. ACÉTICO.- J.T. BAKER CHEM. CO.
- P. CLOROFENOL.- FISHER SCIENTIFIC CO.

TETRACLOROETANO.- MATHESON COLEMAN, BELL.

FENOL.- J.T. BAKER CHEM. CO.

ACRILAMIDA.- EASTMAN ORGANIC CHEMICALS.

ALCOHOL ISOPROPILICO.- MATHESON COLEMAN BELL.

PERSULFATO DE POTASIO.- J.T. BAKER CHEMICAL CO.

PARTE I

1) ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO USANDO SODIO-NAFTALENO Y POTASIO-NAFTALENO COMO INICIADORES.

EN CONOCIMIENTO DE QUE LOS RADICALES IÓNICOS AROMÁTICOS, TALES COMO EL SODIO-NAFTALENO, INICIAN LA POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO, BUTADIENO Y OTROS MONÓMEROS (11) Y CUYA INICIACIÓN IMPLICA UN PROCESO DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES (12), SE PENSÓ EN INVESTIGAR SU EFECTIVIDAD PARA INICIAR LA POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO.

ESTA INVESTIGACIÓN SE LLEVÓ A CABO DE LA SIGUIENTE MANERA:

- A).- ESTUDIO DE LA ACCIÓN DEL SODIO-NAFTALENO PRODUCIDO EN EL MISMO SITIO DE LA REACCIÓN, A DOS DIFERENTES CONCENTRACIONES, SOBRE EL TRIOXANO.
- B).- ESTUDIO DE LA ACCIÓN DEL POTASIO-NAFTALENO PRODUCIDO EN EL MISMO SITIO DE LA REACCIÓN SOBRE EL TRIOXANO.
- C).- ESTUDIO DE LA ACCIÓN DEL POTASIO-NAFTALENO PRODUCIDO CON SODIO Y POTASIO EN EL MISMO SITIO DE REACCIÓN, SOBRE EL TRIOXANO.

A CONTINUACIÓN SE DETALLA EL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

PARTE EXPERIMENTAL.-

A).- EN UN APARATO COMO EL DE LA FIGURA NÚM. - -
UNO SE PROCEDIÓ A PONER 2G. DE TRIOXANO (0.02 MOLES) 0.12G.
(0.001 MOLES) DE NAFTALENO Y 0. 023g. (0.001 MOLES) DE SO--
DIO EN EL TUBO 3; EL APARATO SE CONECTÓ A LA BOMBA DE VA- -
CÍO Y SE LLENÓ DE NITRÓGENO, LUEGO DE LO CUÁL SE PROCEDIÓ -
A CALENTAR DICHA PARTE CON UN BAÑO DE AGUA, OBSERVÁNDOSE -
UNA PARCIAL FUSIÓN, YA QUE QUEDABA SIN FUNDIR EL SODIO, POR
LO CUAL SE USÓ UN BAÑO DE ACEITE.

AL CALENTAR $\approx 180.^{\circ}\text{C}$ LA MEZCLA COMENZÓ A REFLU- -
JAR; AL CESAR EL CALENTAMIENTO, SE OBSERVÓ EN LAS PEQUEÑAS
ESFERITAS DE SODIO UNA COLORACIÓN VERDE (DEBIDO A LA FORMA--
CIÓN DE SODIO; NAFTALENO. DESPUÉS DE UN PERÍODO DE CALENTA
MIENTO DE APROXIMADAMENTE 10 A 15 MINUTOS Y AL DEJAR EN- -
FRIAR, LA MEZCLA DE SOLIDIFICÓ, QUEDANDO ENTRAMPADAS LAS ES
FERITAS DE SODIO, PERSISTIENDO LA COLORACIÓN VERDE. EN SE-
GUIDA SE VOLVIÓ A CALENTAR CON EL BAÑO DE ACEITE A UNA TEM-
PERATURA APROXIMADA DE 192°C POR UNOS 10 MINUTOS Y AL EN- -
FRIARSE, SE OBSERVÓ DE NUEVO LA FORMACIÓN DE UN SÓLIDO - -
BLANCO OPALESCENTE; EL CALENTAMIENTO SE REPITIÓ POR TERCE--
RA VEZ, OBSERVÁNDOSE RESULTADOS SIMILARES A LOS ANTERIORES.

EL SÓLIDO BLANCO FUÉ PARCIALMENTE SOLUBLE EN - -

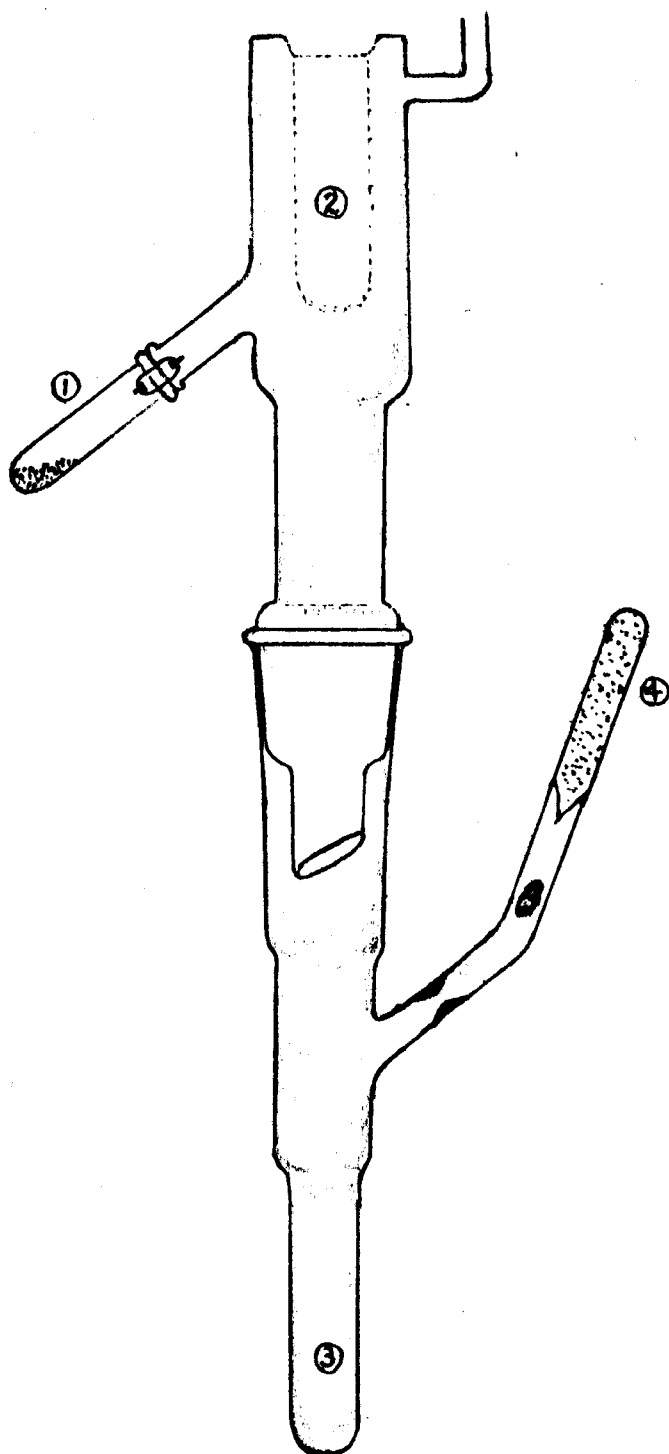


Fig. #1 Aparato para la Polimerización
de Trioxano.

AGUA, PERO SOLUBLE EN METANOL, HECHO INDICATIVO DE LA AU--
SENCIA DE MATERIAL POLIMÉRICO.

UNA SEGUNDA EXPERIENCIA CONSISTIÓ EN USAR LA MI-
TAD DE LA CANTIDAD DE SODIO Y NAFTALENO QUE SE USÓ EN LA -
PRIMERA; EL TRATAMIENTO FUÉ SIMILAR A LA ANTERIOR. LOS RE-
SULTADOS OBTENIDOS FUERON SEMEJANTES A LOS DE LA PRIMERA -
EXPERIENCIA.

B).- MANIPULÁNDOSE DE MANERA SIMILAR A LAS ANTE-
RIORES EXPERIENCIAS, SE USARON 2g. DE TRIDOXANO (0.02 MOLES),
0.128 g. DE NAFTALENO (0.001 MOLES) Y 0.039 g. DE POTASIO
(0.001 MOLES). LA TEMPERATURA MÁXIMA A LA CUAL SE LLEVA -
LA MEZCLA DE REACCIÓN FUÉ DE $\approx 145^{\circ}\text{C}$ OBSERVÁNDOSE UNA COLO-
RACIÓN ROJIZA Y PEQUEÑAS ESFERITAS DEL METAL QUE QUEDÓ SIN
REACCIONAR. EL PRODUCTO DE LA REACCIÓN FUÉ SOLUBLE EN ME-
TANOL.

C).- PROCEDIÉNDOSE DE MANERA IDÉNTICA A LAS ANTE-
RIORES SE PUSO EN EL TUBO 3 DE REACCIÓN, LA MISMA CANTIDAD
DE REACTIVOS QUE EN LA EXPERIENCIA (A) Y ADEMÁS 0.039 g. -
- (0.001 MOLES) DE POTASIO. EL APARATO SE CONECTÓ A LA -
BOMBA DE VACÍO Y POSTERIORMENTE SE LLENÓ DE NITRÓGENO, LUE-
GO DE LO CUAL SE PROCEDIÓ A CALENTAR CON UN BAÑO DE AGUA,
OBSERVÁNDOSE A LOS POCOS MINUTOS UNA COLORACIÓN VERDE QUE
GRADUALMENTE SE OSCURECIÓ. NO SE CONSUMIERON TOTALMENTE

EL SODIO Y POTASIO. LA MEZCLA SE SIGUIÓ CALENTANDO POR UNOS 15 MINUTOS, SIN UN CAMBIO APARENTE.

AL ENFRIARSE, SE FORMÓ UNA MEZCLA SÓLIDA ROJIZA, CONJUNTAMENTE CON UNOS CRISTALES BLANCOS EN FORMA DE AGUJAS, ADHERIDAS A LAS PARTES SUPERIORES DEL TUBO. LUEGO DE LO CUAL SE PROCEDIÓ A CALENTAR POR ESPACIO DE 10 MINUTOS, CON SUBSECUENTES ENFRIAMIENTOS, A LAS TEMPERATURAS DE 140, 170 Y 180°C, OBSERVÁNDOSE INICIALMENTE UNA COLORACIÓN ANARANJADA EN LA MEZCLA DE REACCIÓN. UNAS ESFERITAS DEL METAL, QUE QUEDÓ SIN REACCIONAR, TENÍAN UNA COLORACIÓN VERDE, QUE POCO A POCO SE FUÉ DIFUNDIENDO A LA MEZCLA; OTRAS DE LAS ESFERITAS DE METAL ERAN DE COLOR NEGRO. EL MATERIAL FUÉ SOLUBLE EN METANOL, LO CUAL INDICA QUE NO HUBO POLIMERIZACIÓN.

2) INVESTIGACIÓN DE LA ACCIÓN DE FENIL-POTASIO COMO INICIADOR EN LA POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO.

DE CONSIDERACIONES SIMILARES A LAS DEL POTASIO-NAFTALENO, SE INVESTIGÓ LA ACCIÓN DEL FENIL-POTASIO, COMO POSIBLE INICIADOR EN LA POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO.

PARTE EXPERIMENTAL.-

A).- SÍNTESIS Y PROCEDIMIENTOS DE PURIFICACIÓN.

SÍNTESIS DEL CLORURO DE AMILO (10).- EL CLORURO DE N-AMILO, LIBRE DE 2-3 CLOROPENTANOS, FUÉ PREPARADO -

TRATANDO EL ALCOHOL N-AMÍLICO CON CLORURO DE TIONILO EN PRESENCIA DE PIRIDINA.

UNA SOLUCIÓN DE 440 G. (5 MOLES) DE ALCOHOL N-AMÍLICO EN 435 G. (5.5 MOLES) DE PIRIDINA FUÉ TRATADA, MANTENIENDO A -10°C LA TEMPERATURA CON 772.5 G. (6.5 MOLES) DE CLORURO DE TIONILO. LA MEZCLA DE REACCIÓN FUÉ CALENTADA A 104°C . DURANTE 6 HORAS (EL DIÓXIDO DE AZUFRE FUÉ LIBERADO A $73-104^{\circ}\text{C}$), AL TÉRMINO DE LOS CUALES LA MEZCLA DE REACCIÓN FUÉ VERTIDA SOBRE 1000 G. DE HIELO SEPARÁNDOSE DE ESTA FORMA DOS CAPAS COLOR CAFÉ.

LA CAPA DE HALURO FUÉ LAVADA CON UNA SOLUCIÓN DE CARBONATO DE SODIO AL 10%, SECADA Y LUEGO FRACCIONADA, RECOGIÉNDOSE LA FRACCIÓN QUE DESTILA A 106°C . (735 MM. DE MERCURIO).

PURIFICACIÓN Y DESTILACIÓN AL ALTO VACÍO.- EL CLORURO DE AMILO YA FRACCIONADO, OBTENIDO POR EL PROCEDIMIENTO ANTERIOR, SE PURIFICÓ DE LA SIGUIENTE MANERA:

EN EL MATRAZ DEL APARATO MOSTRADO EN LA FIGURA 2, SE PUSO EL CLORURO DE AMILO Y UN POCO DE HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO; ESTA MEZCLA SE CONGELÓ CON AIRE LÍQUIDO E INMEDIATAMENTE EL SISTEMA SE CONECTÓ A LA BOMBA DE VACÍO DURANTE 2-5 MINUTOS, ESTA OPERACIÓN SE EFECTUÓ PARA ELIMI-

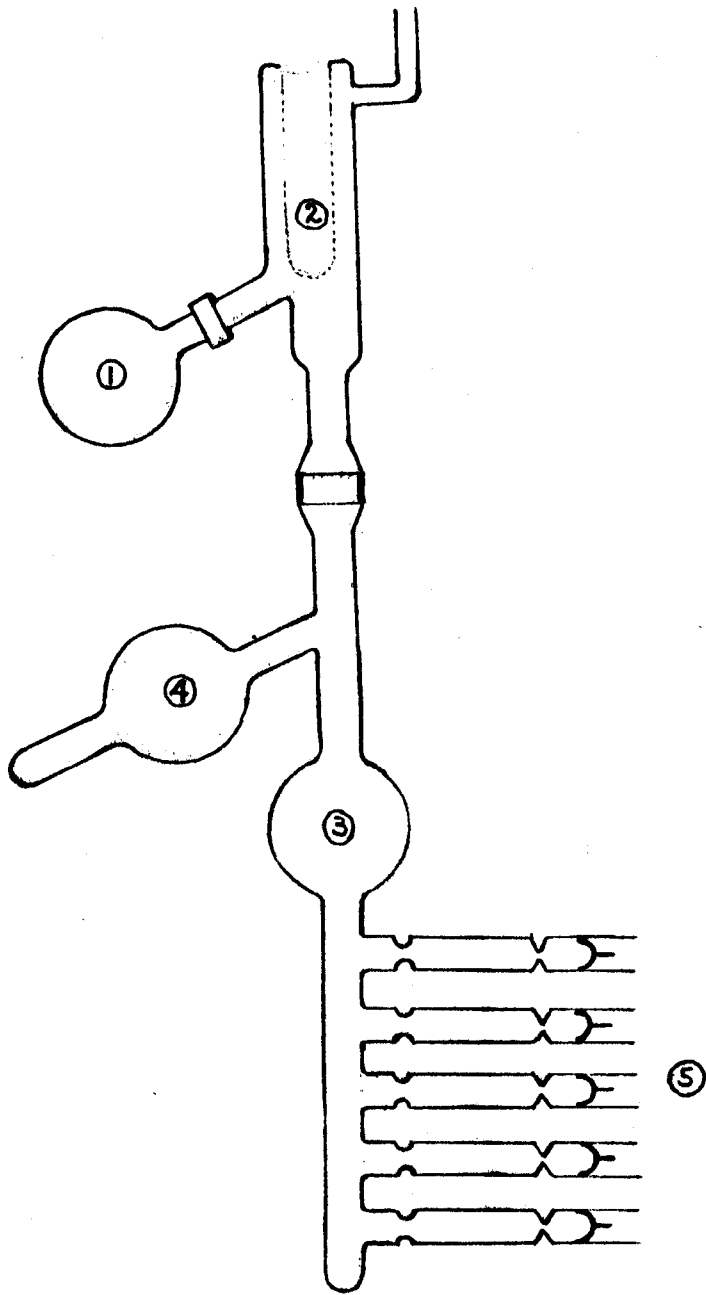


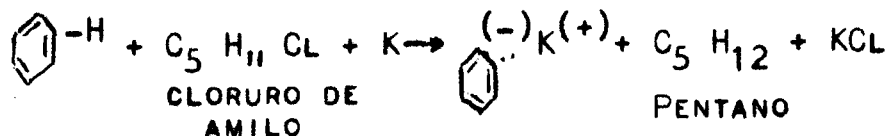
FIG. #2 Aparato para la purificación del cloruro de amilo.

NAR LOS GASES DEL SISTEMA.

POSTERIORMENTE, SE PROCEDIO A DESCONGELAR LA -- MEZCLA, SE AGITO (POR MEDIO DE UN AGITADOR MAGNETICO) Y -- NUEVAMENTE SE CONGELÓ ÉSTA, CONECTÁNDOSE LUEGO A LA BOMBA DE VACÍO., DESPUÉS DE ESTAS DOS OPERACIONES, SE AGITÓ LA MEZCLA DURANTE DOS DÍAS EFECTUANDO DESPUÉS SU DESTILACIÓN AL VACÍO, PARA LO CUAL SE CALENTÓ LIGERAMENTE EL MATRAZ 1 Y SE AÑADIÓ AIRE LÍQUIDO AL "DEDO FRÍO" 2; LOS VAPORES DE CLORURO DE AMILO SE CONGELARON EN EL DEDO, CAMBIANDO DES-- PUÉS EL AIRE LÍQUIDO QUE ESTE CONTENÍA POR AGUA CALIENTE, SE FUNDIÓ EL CLORURO DE AMILO Y SE DEPOSITÓ EN EL MATRAZ -- 3, PROCEDIÉNDOSE A LLENAR LAS ÁMPULAS 5, EL CLORURO DE -- AMILO RESTANTE SE PASÓ AL MATRAZ 4 EL CUAL POSTERIORMENTE, SE CERRÓ A LA FLAMA Y SE DESPRENDIÓ DE LA LÍNEA DE VACÍO.

PURIFICACIÓN DEL BENCENO.- EN UN MONTAJE COMO EL DE LA FIGURA 3, SE PONE BENCENO EN EL MATRAZ 1, AL CUAL SE LE AÑADIERON TROZOS PEQUEÑOS DE SODIO Y POTASIO, REFLUJÁN-- DOSE DURANTE 24 HORAS.

PREPARACIÓN DEL FENIL-POTASIO.-



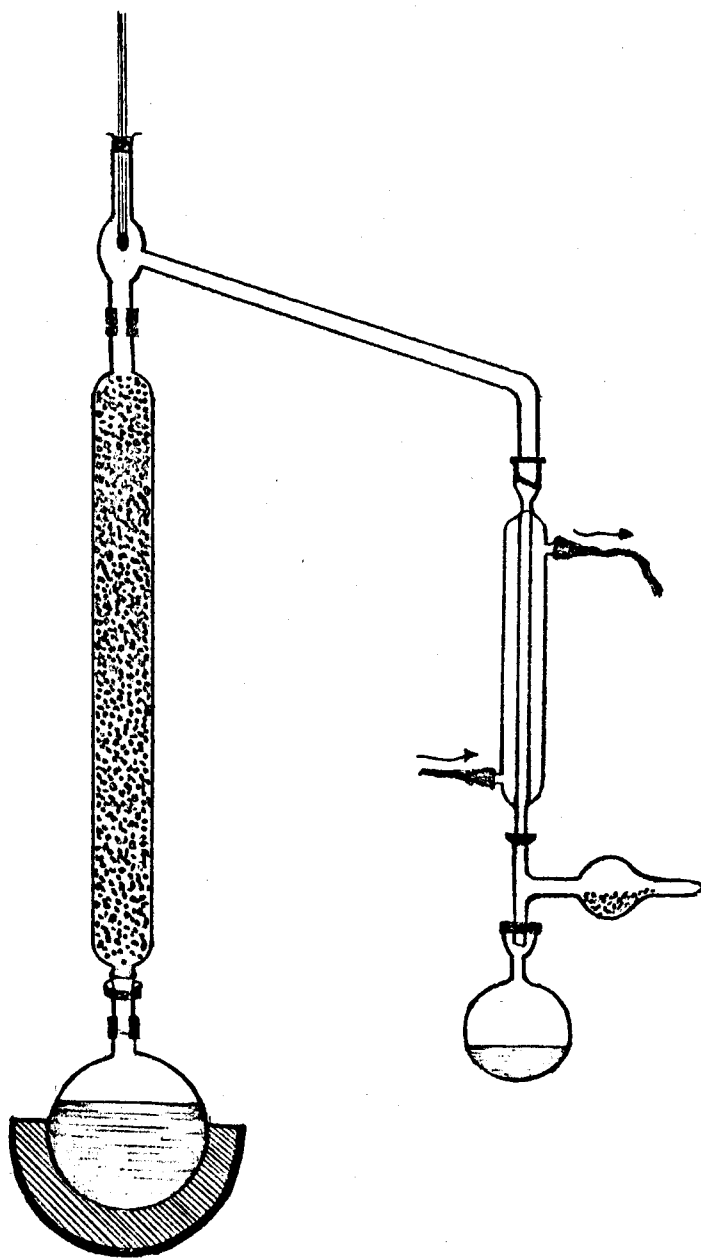
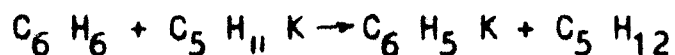
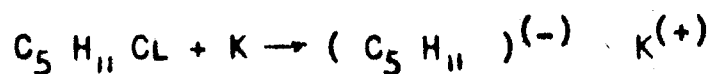


FIG. #3. Aparato para la purificación de benceno.

LOS COMPUESTOS ORGANOALCALINOS PARECEN PROVENIR, SEGÚN LO MUESTRAN GILMAN Y KIRBY (9), DE LA METALACIÓN POR MEDIO DEL AMIL-POTASIO Y NO POR LA ACCIÓN DE METALES ALCALINOS O SUS ALEACIONES SOBRE EL BENCENO.



CONECTANDO A LA LÍNEA DE VACÍO EL APARATO MOSTRADO EN LA FIGURA 4 SE EFECTUARON LAS SIGUIENTES OPERACIONES:

SE PUSO UNA RELACIÓN APROXIMADA 2:1 DE SODIO Y POTASIO (2.04 g. Y 1.25 g. RESPECTIVAMENTE) EN LA PARTE 3 DEL APARATO; SE ELIMINÓ TODO EL AIRE POR MEDIO DE LA BOMBA DE VACÍO Y ENSEGUIDA SE CALENTÓ ESA PORCIÓN HASTA FUNDIR LA MEZCLA LA CUAL SE DEPOSITA, LIBRE DE IMPUREZAS, EN EL MATRAZ 2.

EL BENCENO, PREVIAMENTE PURIFICADO SE DESTILÓ A EL MATRAZ 2 HASTA APROXIMADAMENTE 125 ML. Y; POR ÚLTIMO SE DESTILARON AL MISMO RECIPIENTE APROXIMADAMENTE 2ML. DE CLORURO DE AMILO QUE YA SE HABÍA PREPARADO Y SE MANTENÍA EN AMPOLLETAS CERRADAS AL VACÍO. ESTA MEZCLA SE AGITÓ DURANTE UNA NOCHE OBSERVÁNDOSE AL PRINCIPIO QUE SE DESARROLLA -

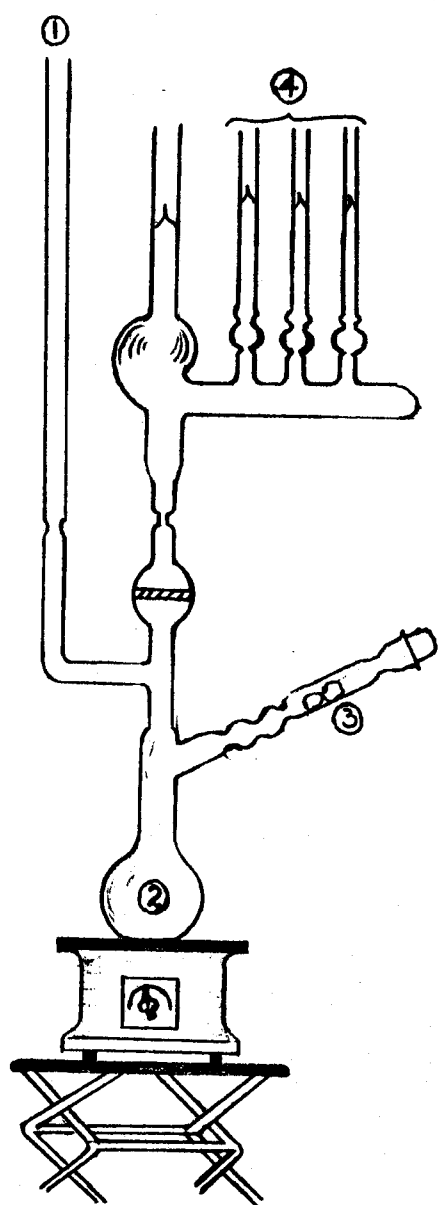


FIG. #4 Aparato para la preparación de fenil-potasio.

UN COLOR AZUL EL CUAL, A MEDIDA QUE LA AGITACIÓN CONTÍNUA, SE VA TORNANDO MORADO; POSTERIORMENTE SE SEPARAN DOS FASES: UNA LÍQUIDA Y OTRA SÓLIDA.

CONSIDERANDO QUE EL FENIL-POTASIO NO ES TOTALMENTE SOLUBLE EN BENCENO, SE LE DESTILA A LA MEZCLA DE REACCIÓN UN POCO DE TETRAHIDROFURANO SECO, PARA DISOLVERLO.

SE SEPARÓ EL APARATO DE LA LÍNEA DE VACÍO, CERRÁNDOLO CON LA FLAMA Y SE PROCEDIÓ A LLENAR LAS AMPOLLAS 4 Y LA PARTE SUPERIOR DEL MISMO, HACIENDO PASAR LA MEZCLA DE REACCIÓN A TRAVÉS DE UN FILTRO DE VIDRIO POROSO QUE ESTABA ACONDICIONADO EN EL APARATO, OBTENIÉNDOSE UN LÍQUIDO AMARILLO CRISTALINO.

B).- INTENTO DE POLIMERIZACIÓN.

EL ESTUDIO DE POLIMERIZACIÓN SE LLEVÓ A CABO EN EL APARATO MOSTRADO EN LA FIGURA 1, EL CUAL SE HALLABA CONECTADO A LA BOMBA DE VACÍO.

EN EL TUBO 1 SE PUSO EL TRIOXANO MIENTRAS QUE EL "DEDO FRÍO" 2 SE LLENÓ CON AIRE LÍQUIDO, A CONTINUACIÓN SE CALENTÓ LIGERAMENTE EL TRIOXANO EL CUAL, AL SUBLIMARSE, SE DEPOSITÓ EN LA PARED FRÍA DEL DEDO; ENTONCES SE PROCEDIÓ A CAMBIAR AIRE LÍQUIDO (CONTENIDO EN EL DEDO FRÍO) POR AGUA CALIENTE, PARA FUNDIR EL TRIOXANO Y DEPOSITARLO EN EL TUBO

3. FINALMENTE SE ROMPIÓ LA ÁMPULA 4 QUE CONTENÍA EL FENIL-POTASIO VERTIENDO SU CONTENIDO EN EL TUBO 3, PUDIENDO OBSERVAR INICIALMENTE UNA DECOLORACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE FENIL-POTASIO QUE, POSTERIORMENTE, AL ENTRAR EN CONTACTO CON MAYOR CANTIDAD DE TRIOXANO LA SOLUCIÓN ADQUIERE UN COLOR AMARILLO DE ASPECTO LIGERAMENTE TURBIO. SE DEJÓ REPOSAR DURANTE 20 MINUTOS, SE TOMARON DOS MUESTRAS PARA AVERIGUAR SI SE HABÍA EFECTUADO UNA POLIMERIZACIÓN (SOLUBILIDAD EN METANOL), OBTENIENDO RESULTADOS NEGATIVOS.

PARTE II.

1) POLIMERIZACION DEL TRIOXANO EN SUSPENSION.

TRABAJOS DESARROLLADOS POR WALKER (18) MOSTRARON QUE CUANDO EL TRIOXANO ES CALENTADO EN UN SISTEMA SUSTAN--
CIALMENTE ANHIDRO, EN PRESENCIA DE ÁCIDOS FUERTES, TALES --
COMO EL SULFÚRICO, CLORHÍDICO O MATERIALES ÁCIDOS, TALES --
COMO EL CLORURO DE ZINC, CLORURO FÉRRICO, ETC., ES RÁPIDA--
MENTE DEPOLIMERIZADO A FORMALDEHIDO MONOMÉRICO, EL CUAL --
CUANDO ES PRODUCIDO DE ESTA MANERA, ES EXTREMADAMENTE REAC--
TIVO Y EN AUSENCIA DE UN COMPUESTO ACEPTOR DE FORMALDEHIDO,
EL MONÓMERO POLIMERIZA A POLIOXIMETILENO DE ALTO PESO MO--
LECULAR.

BASADO EN LO ANTERIOR Y TRATANDO DE OBTENER UN --
PRODUCTO DE MEJORES CARACTERÍSTICAS, SE SELECCIONÓ UN PROCE--
SO DE POLIMERIZACIÓN QUE FAVORECIERE O AYUDASE A TAL FIN, --
SIN APARTARSE SUBSTANCIALMENTE DEL PRINCIPIO ANTERIOR, O --
SEA, EL DE UNA POLIMERIZACIÓN SIN DISOLVENTES. COMO ES SABI--
DO, LA POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN (UN MONÓMERO O MEZCLA --
DE MONÓMEROS DISPERSADOS POR UNA FUERTE AGITACIÓN MECÁNICA, --
EN GOTAS SUSPENDIDAS EN UNA SEGUNDA FASE LÍQUIDA, EN LAS --
QUE AMBOS, MONÓMERO Y POLÍMERO SON ESENCIALMENTE INSOLUBLES)
TIENE GRANDES VENTAJAS SOBRE LA POLIMERIZACIÓN EN MONÓMERO
PURO COMO SON ENTRE OTRAS, QUE EL GRAN CALOR DE POLIMERIZA--

CIÓN PUEDE SER DISIPADO EFICIENTEMENTE, ASÍ COMO QUE SE --
PUEDEN OBTENER PRODUCTOS GRANULARES FACILMENTE FILTRABLES.
POR LO QUE SE REFIERE AL MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN, ÉSTE
ES EL MISMO QUE EL DE LA POLIMERIZACIÓN EN MONÓMERO PURO,
TAL COMO LO MOSTRARON TROMMSDORFF, KOHLE Y LAGALLY (19).

TRABAJOS RELACIONADOS AL RESPECTO (POLIMERIZACIÓN
EN SUSPENSIÓN) NO SE ENCONTRARON, YA QUE ESTOS HAN SIDO POCO
USADOS FUERA DEL CAMPO DE LOS MONÓMEROS VINÍLICOS O ETILÉNI-
COS.

PARTE EXPERIMENTAL.-

LA FASE LÍQUIDA QUE SE SELECCIONÓ PARA LA DISPER-
SIÓN, FUÉ VASELINA Y EL INICIADOR ÁCIDO SULFÚRICO.

LOS ESTUDIOS DE POLIMERIZACIÓN SE LLEVARON A CABO
EN VASOS DE PRECIPITADO DE 250 ML. Y SE USÓ AGITACIÓN MECÁ-
NICA. LA RELACIÓN EN PESO DE VASELINA-TRIOXANO, SE VARIÓ -
DE 5:1 A 10:1 (25 ML. DE VASELINA Y 2 A 4 GR. DE TRIOXANO).

LAS PRIMERAS OBSERVACIONES GENERALES AL RESPECTO
FUERON: EL ÁCIDO SULFÚRICO CONCENTRADO (98%) REACCIONA CON
LA VASELINA IMPARTIÉNDOLE UN CALOR AMARILLO; AL AGREGAR EL
ÁCIDO SULFÚRICO A LA SUSPENSIÓN SE DESPRENDÍA UNA CANTIDAD
APRECIABLE DE FORMALDEHIDO; ESTO ERA NOTORIO, CONFORME AUMEN-
TABA LA TEMPERATURA; EL POLÍMERO OBTENIDO FUÉ DE COLOR AMA-
RILLO.

POSTERIORMENTE, SE USÓ UNA RELACIÓN MOLAR MENOR DE ÁCIDO SULFÚRICO, A $\approx 75^{\circ}$, USANDO 4.0 G. DE TRIOXANO Y 1 ML. DE ÁCIDO SULFÚRICO AL 49 % EN 25 ML. DE VASELINA.

PRIMERAMENTE SE AÑADIÓ EL TRIOXANO; DESPUÉS DE SU TOTAL FUSIÓN SE AGREGÓ EL ÁCIDO SULFÚRICO Y NO SE OBTUVO - - POLIMERIZACIÓN; GRAN PARTE DEL TRIOXANO SE SUBLIMÓ O SE DESPRENDIÓ COMO FORMALDEHIDO.

DESPUÉS SE PROCEDIÓ EN FORMA INVERSA: A 25 ML. DE VASELINA 75°C SE LES AGREGÓ 1 ML. DE ÁCIDO SULFÚRICO AL 49 % Y EN SEGUIDA 3.5 G. DE TRIOXANO, OBSERVÁNDOSE EN MENOS DE UN MINUTO LA FORMACIÓN DE UN PRECIPITADO BLANCO Y EL DESPRENDIMIENTO DE FORMALDEHIDO DETECTADO POR SU OLOR CARACTERÍSTICO; ALGO DE TRIOXANO SE SUBLIMA Y CONDENSA EN LAS PAREDES DEL VASO. DESPUÉS DE 7 MINUTOS DE CALENTAMIENTO SE OBSERVÓ UNA MASA BLANCA ADHERIDA AL FONDO DEL VASO; LA CONSISTENCIA DE LA MASA BLANCA ERA DURA.

EN PRUEBAS POSTERIORES SIMILARES A LAS ANTERIORES, SE FUÉ DISMINUYENDO LA CANTIDAD DE TRIOXANO (3.0, 2.5 Y 2.0 G.) OBSERVANDO EN LA ÚLTIMA, FORMACIÓN DE GRÁNULOS BLANCOS, APROXIMADAMENTE A 1 MINUTO DE INICIADA LA REACCIÓN; AL AUMENTAR LA AGITACIÓN PARA TRATAR DE MANTENERLOS EN SUSPENSIÓN, ÉSTOS (LOS GRÁNULOS) AL INCIDIR CONTRA LAS PAREDES DEL VASO SE ADHIERON A ELLAS. NO SE OBSERVÓ LA FORMACIÓN DE CRISTALES DE

TRIOXANO EN LA PARTE SUPERIOR DEL VASO. DESPUÉS DE 40 MINUTOS EL PRECIPITADO TIENE CONSISTENCIA GOMOSA Y UN COLOR -- LIGERAMENTE PARDO, DESPRENDIÉNDOSE UN INTENSO OLOR PICANTE (FORMALDEHIDO). HABIÉNDOSE COMPROBADO QUE ES POSIBLE LLEVAR A CABO POLIMERIZACIONES DE TRIOXANO EN EL SISTEMA VASELI NA ÁCIDO SULFÚRICO, SE TRATÓ DE MANTENER LAS PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN, PARA LO CUAL SE HIZO USO DE UN "AGENTE DE SUSPENSIÓN".

LOS AGENTES DE SUSPENSIÓN PROBADOS FUERON:

- A).- KOALÍN.
- B).- SULFATO DE BARIO.
- C).- CARBÓN ACTIVADO.
- D).- DIÓXIDO DE TITANIO.

A CONTINUACIÓN SE PASA A DETALLAR LOS RESULTADOS -- OBTENIDOS CON CADA UNO DE ELLOS.

A).- KOALÍN.- LOS ESTUDIOS SE LLEVARON A CABO -- USANDO UNA RELACIÓN VASELINA - TRIOXANO DE 10:1 (25 ML. DE VASELINA Y 2 G. DE TRIOXANO, COMO INICIADOR A $\approx 75^{\circ}\text{C}$ O SEA EN CONDICIONES SIMILARES A LAS ANTERIORES POLIMERIZACIONES.- LA RELACIÓN EN PESO DE KOALÍN USADA VARIÓ DE 0.01 % A 1.00 % (EN BASE AL MEDIO DE DISPERSIÓN).

SE NOTÓ UN AUMENTO EN LA CANTIDAD DE GRÁNULOS --

FORMADOS CONFORME SE AUMENTÓ EL PORCENTAJE DE KAOLÍN; SIN EMBARGO, NO SE LOGRÓ EN NINGUNA POLIMERIZACIÓN MANTENER LA SUSPENSIÓN DURANTE TODO EL CURSO DE LA MISMA.

EN POLIMERIZACIONES POSTERIORES, EN LAS QUE SE USÓ MÁS DEL 1% DE KAOLÍN, LA CANTIDAD FUÉ DEMASIADO GRANDE YA QUE SE SEDIMENTÓ EN EL FONDO DEL VASO.

B).- SULFATO DE BARIO.- EN LAS POLIMERIZACIONES EN LAS QUE SE PROBÓ EL SULFATO DE BARIO COMO AGENTE DE SUSPENSIÓN, SE USÓ UNA RELACIÓN VASELINA-TRIOXANO DE 1.15 Y 0.21 MOLES DE ÁCIDO SULFÚRICO POR MOL DE TRIOXANO.

LOS RESULTADOS FUERON SIMILARES A LOS OBTENIDOS CON EL KAOLÍN.

C).- CARBÓN ACTIVADO.- AL PROBARSE ESTA SUSTANCIA COMO AGENTE DE SUSPENSIÓN SE USÓ UNA RELACIÓN VASELINA-TRIOXANO DE 15:1 Y 0.21 MOLES DE ÁCIDO SULFÚRICO POR MOL DE TRIOXANO COMO INICIADOR. EN UNA POLIMERIZACIÓN CON 0.02 % DE CARBÓN ACTIVO, SE FORMÓ UNA SUSPENSIÓN, AUNQUE UNA PARTE MÍNIMA SE PEGÓ EN LAS PAREDES DEL VASO, ESTO DEBIDO POSIBLEMENTE A UNA DEFICIENTE AGITACIÓN.

EN LA POLIMERIZACIÓN USANDO 0.29% DE CARBÓN ACTIVO Y UNA RELACIÓN VASELINA - TRIOXANO DE 12:1 Y 0.16 MOLES

DE ÁCIDO SULFÚRICO POR MOL DE TRIOXANO A UNA TEMPERATURA - APROXIMADAMENTE DE 75°C SE LLEGÓ A FORMAR UNA SUSPENSIÓN, AUNQUE ALGO SE ADHIRIÓ A LAS PAREDES Y EL FONDO DEL VASO.

AUNQUE LOS RESULTADOS OBTENIDOS FUERON MÁS O MENOS BUENOS, EL CARBÓN ACTIVO TIENE COMO INCONVENIENTE EN EL COLOR QUE IMPARTE AL POLÍMERO FORMADO.

D).- DIÓXIDO DE TITANIO.- EL DIÓXIDO DE TITANIO SE ESTUDIÓ A DIFERENTES CONCENTRACIONES.

1º.- POLIMERIZACIÓN A 70°C CON UNA RELACIÓN VASELINA TRIOXANO DE 10:1 Y 0.42 MOLES DE ÁCIDO SULFÚRICO CONCENTRADO POR MOL DE TRIOXANO, Y 0.25 % DE DIÓXIDO DE TITANIO (BASE DEL MEDIO DE DISPERSIÓN). SE APRECIÓ QUE LA CANTIDAD DE DIÓXIDO DE TITANIO FUÉ DEMASIADO GRANDE YA QUE ÉSTE SE SEDIMENTÓ EN EL FONDO.

2º.- POLIMERIZACIÓN A \approx 70°C CON UNA RELACIÓN VASELINA - TRIOXANO DE 10:1 Y 0.21 MOLES DE SULFÚRICO AL 49% POR MOL DE TRIOXANO, CON 0.31 % DE DIÓXIDO DE TITANIO; CON ESTA RELACIÓN SE FORMARON PERLITAS QUE DESPUÉS DE UN CORTO TIEMPO SE ADHIRIERON A LAS PAREDES Y FONDO DEL VASO.

3º.- POLIMERIZACIÓN A \approx 32°C A UNA RELACIÓN VASELINA - TRIOXANO DE 15:1 Y 0.21 MOLES DE SULFÚRICO AL 49% - POR MOL DE TRIOXANO, CON .02 % DE DIÓXIDO DE TITANIO; ÉSTE

SE DISPERSÓ TOTALMENTE, FORMÁNDOSE PEQUEÑOS GRÁNULOS; LOGRÓ FORMARSE UNA SUSPENSIÓN AL AGREGAR EL TRIOXANO; AL CABO DE MEDIA HORA CASI TODO EL TRIOXANO HABÍA POLIMERIZADO, LOS GRÁNULOS DE POLÍMERO SE AGRUPARON. UNA PARTE DEL POLÍMERO QUEDÓ ADHERIDO A LAS PAREDES Y FONDO DEL VASO.

4º.- EN LA CUARTA POLIMERIZACIÓN SE ENCONTRÓ LA RELACIÓN APROPIADA PARA LLEVAR A CABO LA SUSPENSIÓN. LA PRUEBA SE REALIZÓ A UNA TEMPERATURA DE $\approx 75-80^{\circ}\text{C}$; UNA RELACIÓN VASELINA-TRIOXANO DE 15:1; 0.21 MOLES DE SULFÚRICO AL 49% POR MOL DE TRIOXANO, USÁNDOSE 0.029% DE DIÓXIDO DE TITANIO.

PARA LOGRAR UNA BUENA DISPERSIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO EN EL MEDIO (VASELINA) ES NECESARIO SACARLO PREVIAMENTE (150°C).

HABIÉNDOSE CONSEGUIDO LA FORMACIÓN DE UNA SUSPENSIÓN APROPIADA EN VASELINA USANDO DIÓXIDO DE TITANIO COMO AGENTE DE SUSPENSIÓN LA SIGUIENTE PARTE DEL TRABAJO CONSISTIÓ EN PROBAR DIFERENTES INICIADORES:

- A).- ACIDO SULFÚRICO A DIFERENTES RELACIONES MOLARES.
- B).- ACIDO TRICLOROACÉTICO.
- C).- ACIDO ACÉTICO.

A).- POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO EN SUSPENSIÓN USANDO
COMO INICIADOR ÁCIDO SULFÚRICO.

LAS PRUEBAS DE POLIMERIZACIÓN DESARROLLADAS CON -
EL ÁC. SULFÚRICO COMO INICIADOR FUERON A DIFERENTES CONCEN-
TRACIONES EN AGUA Y TETRAHIDROFURANO, A UNA MISMA TEMPERA-
TURA Y TIEMPO DE POLIMERIZACIÓN.

A CONTINUACIÓN SE DETALLAN CADA UNA DE LAS POLI-
MERIZACIONES Y LOS RESULTADOS OBTENIDOS (TABLA 1) Y FINAL-
MENTE LAS TÉCNICAS SEGUIDAS EN LA EXPERIMENTACIÓN.

CONDICIONES DE POLIMERIZACIÓN: TEMPERATURA AM- -
BIENTE ($\approx 29^{\circ}\text{C}$); TIEMPO DE POLIMERIZACIÓN: 1 HORA; 0.029%
DE DIÓXIDO DE TITANIO Y UNA RELACIÓN VASELINA-TRIOXANO DE
15:1.

EN LAS PRUEBAS EN LAS QUE SE USÓ TETRAHIDROFURA-
NO SE TUVIERON LOS SIGUIENTES RESULTADOS: (TABLA 2). SE -
USARON ESTAS RELACIONES MOLARES CON EL FIN DE COMPARAR SU
COMPORTAMIENTO CON RESPECTO A LAS ANTERIORES PRUEBAS.

NÓTESE QUE LA RELACIÓN 0.042 MOLES DE ÁCIDO SUL-
FÚRICO POR MOL DE TRIOXANO CON ÁCIDO SULFÚRICO AL 19.6% SE
OBTUVO EL MAYOR PORCENTAJE DE POLIMERIZACIÓN.

EL PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACIÓN DEL POLÍMERO
FUÉ EL SIGUIENTE: LA VASELINA SE SEPARA POR DECANTACIÓN, -

TABLA # 1.

% PROMEDIO DE POLIMERIZACIÓN OBTENIDO A DIFERENTES RELACIONES MOLARES DE ÁCIDO SULFÚRICO EN AGUA Y TRIOXANO.

	<u>MOLES DE ACIDO SULFÚRICO/MOL DE TRIOXANO</u>	<u>% PROMEDIO DE POLIMERIZACIÓN</u>
1.-	0.421 (AC. SULFÚRICO 98%)	13.25
2.-	0.210 (AC. SULFÚRICO 49%)	16.06
3.-	0.137 (" " 32.6%)	23.06
4.-	0.042 (" " 19.6%)	41.65
5.-	0.030 (" " 14.0%)	14.75
6.-	0.024 (" " 10.9%)	14.56
7.-	0.019 (" " 8.9%)	26.31

TABLA # 2

% PROMEDIO DE POLIMERIZACIÓN OBTENIDO A DIFERENTES RELACIONES MOLARES DE ÁCIDO SULFÚRICO EN TETRAHIDROFURANO Y TRIOXANO.

	<u>MOLES DE ACIDO SULFÚRICO/MOL DE TRIOXANO</u>	<u>% PROMEDIO DE POLIMERIZACIÓN</u>
	0.042 (AC. SULFÚRICO 19.6% EN TETRAHIDROFURANO)	13.11
	0.019 (" " 8.9% ")	16.81

DESPUÉS DE ESCURRIR EL VASO PERFECTAMENTE, SE LE AGREGA -
25 ML. DE ÉTER DE PETRÓLEO, SE AGITA POR UN TIEMPO, SE DE-
CANTA Y SE VUELVE A AGREGAR UNA CANTIDAD IGUAL DE ÉTER --
AGITANDO COMO EN LA VEZ ANTERIOR Y FINALMENTE DECANTANDO.
DE ESTA MANERA SE ELIMINA LA VASELINA DEL POLÍMERO. POSTE
RIORMENTE SE LE AGREGA 25 ML. DE METANOL, SE AGITA Y SE -
FILTRA EN UN CRISOL DE VIDRIO POROSO; SE LAVA CON APROXIMA
DAMENTE 10ML. DE METANOL Y SE SECA A PESO CONSTANTE BAJO
UNA LÁMPARA DE RAYOS INFRARROJOS ($\approx 55^{\circ}\text{C}$).

EL POLÍMERO OBTENIDO ES UN POLVO BLANCO INSOLU--
BLE EN AGUA.

B).- POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO EN SUSPENSIÓN USANDO
COMO INICIADOR ÁCIDO TRICLORO ACÉTICO.

LAS CONDICIONES DE POLIMERIZACIÓN FUERON LAS SI--
GUIENTES:

1.- RELACIÓN VASELINA-TRIOXANO 15:1; 0,029 DE -
DIÓXIDO DE TITANIO; TEMPERATURA AMBIENTE ($\approx 31^{\circ}\text{C}$); TIEMPO
DE POLIMERIZACIÓN: 1 HORA Y 0,0206 MOLES DE ÁCIDO DE TRI--
CLOROACÉTICO POR MOL DE TRIOXANO.

LA CANTIDAD DE MATERIAL INSOLUBLE EN METANOL FUÉ
INSIGNIFICANTE; EN VISTA DE LO ANTERIOR SE PROCEDIÓ A REPE
TIR LA ANTERIOR POLIMERIZACIÓN EN LAS MISMAS CONDICIONES,

CAMBIANDO ÚNICAMENTE EL TIEMPO DE POLIMERIZACIÓN A 5 HORAS; EL RESULTADO FUÉ EL MISMO.

EN ESTAS PRUEBAS DE POLIMERIZACIÓN EL ÁCIDO TRICLOROACÉTICO PRIMERAMENTE SE DISOLVIÓ EN LA VASELINA, LUEGO DE LO CUAL SE AGREGÓ EL DIÓXIDO DE TITANIO Y FINALMENTE EL TRIOXANO.

c).- POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO EN SUSPENSIÓN, USANDO ÁCIDO ACÉTICO COMO INICIADOR.

SE USÓ UNA RELACIÓN VASELINA - TRIOXANO DE 15:1; 0.029% DE DIÓXIDO DE TITANIO, TEMPERATURA AMBIENTE - - - (≈ 30°C); TIEMPO DE POLIMERIZACIÓN: 1 HORA; 0.394 MOLES DE ÁCIDO ACÉTICO/MOL DE TRIOXANO. NO SE OBTUVO POLÍMERO. AL REPETIRSE LAS ANTERIORES CONDICIONES A UN TIEMPO DE 5 HORAS SE OBTUVIERON RESULTADOS SEMEJANTES.

2.- CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS OBTENIDOS EN LA POLIMERIZACIÓN DEL TRIOXANO.

PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS OBTENIDOS EN LAS ANTERIORES POLIMERIZACIONES SE TRATÓ DE DETERMINAR SU VISCOSIDAD INTRÍNSECA, LA CUAL PERMITE CALCULAR EL PESO MOLECULAR: SEGÚN LA ECUACIÓN GENERAL: - - -

$$[\eta] = K M^A$$

(NO SE ENCONTRARON EN LA LITERATURA VALORES DE K Y A, PERO DE TODAS MANERAS SE DESEABA TENER POR LO MENOS

UNA IDEA APROXIMADA DE LOS PESOS MOLECULARES.

LOS DISOLVENTES USADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD FUERON LOS SIGUIENTES:

- A).- P-CLOROFENOL A 60°C (1 Y 2)
- B).- P-CLOROFENOL CONTENIENDO 2% EN PESO DE α PINE NO A 60°C (3, 4 Y 5)
- C).- TETRACLOROETANO-FENOL EN RELACIÓN 3:1 A 60°C (6).
- D).- TETRACLOROETANO-FENOL A DIFERENTES RELACIONES.

A CONTINUACIÓN SE DETALLAN LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON CADA UNO DE ELLOS.

A).- P-CLOROFENOL A 60°C. EL DISOLVENTE NO ACTUÓ A LA TEMPERATURA AMBIENTE. CUANDO SE CALENTÓ A 90°C SE CONSIGUIÓ UNA CASI TOTALIDAD DISOLUCIÓN, PERO ÉSTA TOMÓ UN COLOR PARDO OSCURO.

B).- TRATANDO DE CONSEGUIR UNA DISOLUCIÓN COMPLETA SE PROBÓ EL P-CLOROFENOL CONTENIENDO 2% EN PESO DE α PINENO, SU COMPORTAMIENTO FUÉ SEMEJANTE AL P-CLOROFENOL PURO. NO OBSTANTE ELLO SE PROBÓ LA DISOLUCIÓN EN LA DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA.

C).- EN ESTE DISOLVENTE TAMPOCO SE CONSIGUIÓ DISOL

VER COMPLETAMENTE LA MUESTRA DE POLÍMERO. TAMBIÉN SE TRATÓ DE DETERMINAR VISCOSIDAD INTRÍNSECA DE LAS DISOLUCIONES OBTENIDAS ENCONTRÁNDOSE RESULTADOS SIMILARES A LOS ANTERIORES.

D).- PUESTO QUE LA CANTIDAD DE POLÍMERO DISUELTO EN LA MEZCLA DE TETRACLOROETANO-FENOL EN LA RELACIÓN 3:1 - ERA MAYOR QUE EN CUALQUIERA DE LOS ANTERIORES DISOLVENTES ENSAYADOS, SE PENSÓ QUE VARIANDO LA PROPORCIÓN DE LA MEZCLA, SE PODRÍA ENCONTRAR LA ADECUADA PARA LLEVAR A CABO LA DISOLUCIÓN COMPLETA.

LAS RELACIONES QUE SE PROBARON FUERON: 1:1, 2:1, 4:1 5:1 Y CON NINGUNA SE OBTUVO UNA DISOLUCIÓN COMPLETA, - AÚN EN LOS CASOS EN QUE SE CALENTÓ HASTA 150°C Y POR TIEMPOS MAYORES DE 4 HORAS.

DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA.- LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA $[N]$ ESTÁ DADA POR

$$[N] = \lim_{c \rightarrow 0} N_{INH} = \lim_{c \rightarrow 0} N_{SP}/C$$

$$N_{INH} = \ln N_{REL}/C \quad N_{SP} = N_{REL} - 1$$

$$N_{INH} = \text{VISCOSIDAD INHERENTE}$$

$$N_{SP} = \text{VISCOSIDAD ESPECÍFICA}$$

N_{REL} = VISCOSIDAD RELATIVA

C = CONCENTRACIÓN.

LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA SE OBTIENE GRAFICANDO VA LORES DE VISCOSIDAD INHERENTE CONTRA CONCENTRACIÓN Y EXTRA POLANDO A CONCENTRACIÓN CERO.

LA DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA DEBE ESTAR BASADA SOBRE UN MÍNIMO DE TRES MEDICIONES DE VISCOSIDAD INHERENTE O ESPECÍFICA A DIFERENTES CONCENTRACIONES; ES PREFERIBLE HACER 4 Ó 5 MEDICIONES. LAS CONCENTRACIONES DEBEN SER DE 0.1 A 0.5 g. POR 100 ML. DE DISOLVENTE.

DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD RELATIVA.- LA VISCOSIDAD RELATIVA PUEDE SER TOMADA COMO LA RELACIÓN DEL TIEMPO DE FLUJO DE LA SOLUCIÓN DE UN POLÍMERO A LA DEL SOLVENTE PURO, EN EL MISMO VISCOSÍMETRO Y A LA MISMA TEMPERATURA.

LAS MEDICIONES DE LA VISCOSIDAD RELATIVA SE EFECTUARON CONVENIENTEMENTE EN UN BAÑO A TEMPERATURA CONSTANTE.

SE USARON VISCOSÍMETROS CANNON-FENSKE SERIE 150. ESTOS VISCOSÍMETROS OSTWALD MODIFICADOS, FUERON DESARROLLADOS POR LOS DRES. M. R. FENSKE Y M. R. CANNON DE LA UNIVERSIDAD DEL ESTADO DE PENNSYLVANIA.

PROCEDIMIENTO (7).- PESAR UNA MUESTRA SECA DE PO LÍMERO DE MÁS O MENOS 125 MG. SEGÚN LA CONCENTRACIÓN QUE - SE DESEE, EN UN FRASCO ERLLEN-MEYER DE 50ML. DE BOCA ANCHA CON TAPÓN ESMERILADO. AGREGAR 25 ML. DE SOLVENTE POR ME-- DIO DE UNA PIPETA, SE AGITA Y SE CALIENTA.

CUANDO LA MUESTRA SE HA DISUELTO, FILTRAR A TRA-- VÉS DE UN CRISOL DE VIDRIO POROSO SIN APLICAR SUCCIÓN, RE-- CIBIENDO EN UN VASO DE 50 ML.

PIPETEAR 5 ML. DE SOLVENTE Y VERTERLO EN EL VIS-- COSÍMETRO. SUMERGIR EL VISCOSÍMETRO EN EL BAÑO DE TEMPERA-- TURA CONSTANTE EN UNA POSICIÓN VERTICAL SUJETÁNDOLO CON - UNAS PINZAS. ESPERAR A QUE EL VISCOSÍMETRO PERMANEZCA EN EL BAÑO LO SUFICIENTEMENTE PARA QUE EL CONTENIDO ALCANCE - LA TEMPERATURA DEL BAÑO; ORDINARIAMENTE SON 5 MINUTOS SU-- FICIENTES.

DESPUÉS QUE EL DISOLVENTE HA OBTENIDO LA TEMPERA-- TURA DEL BAÑO, APLICAR PRESIÓN A LA PARTE SUPERIOR DEL BRA-- ZO ANCHO DEL VISCOSÍMETRO O SUCCIÓN AL CAPILAR, HASTA QUE EL LÍQUIDO HAYA LLENADO EL PRIMER BULBO Y ESTÉ ALREDEDOR - DE 1 CM. ARRIBA DE LA MARCA ENTRE LOS BULBOS. VERIFICAR - SI NO HAY BURBUJAS ENTRAMPADAS. PERMITIR QUE EL LÍQUIDO - FLUYA LIBREMENTE Y DETERMINAR EL TIEMPO QUE TARDA EL MENIS-- CO EN PASAR DE LA MARCA SUPERIOR A LA INFERIOR. REGISTRAR

ESTE TIEMPO COMO EL TIEMPO DE FLUJO DEL SOLVENTE; VOLVER - A REPETIR LA OPERACIÓN ANTERIOR Y MEDIR EL TIEMPO, EL CUAL DEBERÁ CONCORDAR CON EL PRIMERO DENTRO DE 0.2 SEGUNDOS; SI NO ES ASÍ, CONTINUAR HASTA QUE TRES TIEMPOS DE FLUJO CON-- CUERDEN DENTRO DE 0.2 SEGUNDOS.

DE LA SOLUCIÓN FILTRADA ANTERIOR, PIPETEAR 5 ML. QUE SE VERTERÁN EN EL MISMO VISCOSÍMETRO, EL CUAL HA SIDO LAVADO Y SECADO; PONERLO EN EL BAÑO DE TEMPERATURA CONSTANTE, PERMITIR QUE SE LLEGUE A LA TEMPERATURA DE EQUILIBRIO Y DETERMINAR EL TIEMPO DE FLUJO COMO SE DESCRIBIÓ ANTERIORMENTE. DEBERÁN OBTENERSE VALORES QUE CONCUERDEN DENTRO DE LOS 0.2 SEGUNDOS; LA VISCOSIDAD RELATIVA ESTÁ DADA POR LA SIGUIENTE RELACIÓN:

$$N_{REL} = \frac{T}{T_0}$$

T_0 = TIEMPO DE FLUJO DEL SOLVENTE EN SEGUNDOS

T = TIEMPO DE FLUJO DE LA SOLUCIÓN EN SEGUNDOS

AL PROCEDER A LA DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD RELATIVA A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS (B Y C) SE ENCONTRÓ UNA DIFERENCIA MÍNIMA EN TIEMPO - ENTRE LA DEL SOLVENTE PURO Y LA DISOLUCIÓN A UNA CONCENTRACIÓN DE 0.500 GR/100 ML, APROXIMADAMENTE 1.50 SEGUNDOS Y - DESDE LUEGO A UNA CONCENTRACIÓN MENOR YA NO SE APRECIA DI-

FERENCIA ALGUNA. TODO LO CUAL HACE IMPOSIBLE LA DETERMINA
CIÓN DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA.

PARTE III

ESTUDIO DE LA RELACION CONCENTRACION DE INICIADOR - PESO -
MOLECULAR EN LA POLIMERIZACION EN SOLUCION DE LA ACRILAMIDA

PUESTO QUE LA LONGITUD DE LA CADENA CINÉTICA --
(V), REPRESENTA EL NÚMERO PROMEDIO DE MONÓMEROS REACCIONANDO
CON UN DADO CENTRO ACTIVO, DESDE SU INICIACIÓN A SU TERMINACIÓN
Y CUYA EXPRESIÓN MATEMÁTICA, PARA UNA POLIMERIZACIÓN
POR RADICALES LIBRES ESTÁ DADA POR:

$$V = \left[\frac{k_p}{2 (f k_d k_t)^{\frac{1}{2}}} \right] [M] / [I]^{\frac{1}{2}}$$

k_p = CONSTANTE DE LA VELOCIDAD DE TERMINACIÓN.

f = FACTOR QUE REPRESENTA LA FRACCIÓN DE RADICALES PRIMA
RIOS QUE INICIAN CADENAS.

k_d = CONSTANTE DE VELOCIDAD PERO LA DESCOMPOSICIÓN DE LOS
RADICALES POR MOLÉCULA DE INICIADOR.

k_t = CONSTANTE DE LA VELOCIDAD DE TERMINACIÓN.

[M] = CONCENTRACIÓN DE MONÓMERO MOLES/LT.

[I] = CONCENTRACIÓN DEL INICIADOR $\frac{\text{MOLES}}{\text{LITRO}}$

Y ASUMIENDO QUE LA TERMINACIÓN OCURRE POR COMBINACIÓN
DE RADICALES; CADA MOLÉCULA DE POLÍMERO FORMADO EN
UNA POLIMERIZACIÓN INICIADA POR UN MONO-RADICAL, CONSISTIRÁ
DE DOS CADENAS CINÉTICAS, GENERADAS POR DOS RADICALES -

PRIMARIOS, DIFERENTES ENTRE SÍ.

$$\bar{X}_N = 2 \quad V \quad \bar{X}_N = \text{NÚMERO PROMEDIO DE LA POLIMERIZACIÓN.}$$

ESTA CONSIDERACIÓN TEÓRICA HA SIDO INVESTIGADA - EN DIFERENTES SISTEMAS DE POLIMERIZACIÓN; COMO EN LA DEL - ESTIRENO NO DILUÍDO, USANDO COMO INICIADOR PERÓXIDO DE BENZOILO (14), EN LA QUE SE ENCONTRÓ GRANDES DESVIACIONES, A MUY ALTAS O BAJAS CONCENTRACIONES DE INICIADOR; EN LA POLI-MERIZACIÓN DEL METILMETRACRILATO NO DILUÍDO (15), EL GRADO DE POLIMERIZACIÓN ES MUY CERCANO A 2 PARA CIERTOS INICIADORES, PERO NO PARA OTROS; PARA EL ACETATO DE VINILO LOS GRADOS DE POLIMERIZACIÓN OBTENIDOS, SON MENORES A DOS VECES - LA LONGITUD DE LA CADENA CINÉTICA.

POR ESTO, ERA INTERESANTE INVESTIGAR EL COMPORTAMIENTO AL RESPECTO, EN LA POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN DE LA ACRILAMIDA, INICIADA CON PERSULFATO DE POTASIO.

ERA INTERESANTE CONOCER LA POSIBILIDAD DE CONTROLAR EL PESO MOLECULAR DE LA POLIACRILAMIDA, YA QUE EL PO--LIACRILATO DE SODIO, OBTENIDO A PARTIR DE ELLA, SE ESTUDIARÍA EN POLIMERIZACIONES EN SUSPENSIÓN (AGENTE DE SUSPEN--SIÓN).

EL ESTUDIO SE LLEVÓ A CABO A SEIS DIFERENTES CONUN

CENTRACIONES DE INICIADOR, MANTENIENDO CONSTANTE LAS DEMÁS VARIABLES. LAS DETERMINACIONES DE PESO MOLECULAR (PROMEDIO EN PESO), SE HICIERON POR MEDIO DE MEDICIONES DE VISCOSIDAD INTRÍNSECA, LA CUAL SE RELACIONA CON EL PESO MOLECULAR POR MEDIO DE LA ECUACIÓN: (17)

$$[N] = 3.73 \times 10^{-4} M^{0.06}$$

[N] = VISCOSIDAD INTRÍNSECA

M = PESO MOLECULAR

PARTE EXPERIMENTAL.-

POLIMERIZACIÓN DE LA ACRILAMIDA (17).- EN UN MATRAZ DE TRES BOCAS DE UN LITRO, EQUIPADO CON AGITADOR, ENTRADA DE GAS, TERMÓMETRO Y CONDENSADOR, SE PONE 51.8 G. DE ACRILAMIDA Y 414.7 G. DE AGUA DESTILADA. LA SOLUCIÓN DE ACRILAMIDA ES AGITADA Y CALENTADA A 68° BAJO UNA RÁPIDA CORRIENTE DE NITRÓGENO. POSTERIORMENTE SE AGREGAN 7.7 G. DE ALCOHOL ISOPROPÍLICO Y LA CANTIDAD DE PERSULFATO DE POTASIO ADECUADA, QUE EN ESTE CASO PARTICULAR VARIÓ DE 0.015 G. A 0.300 G. LA TEMPERATURA DE REACCIÓN SE ELEVA A 75-80° Y ES MANTENIDA CALENTANDO POR MEDIO DE UN BAÑO DURANTE 2 HORAS. EL PRODUCTO SE OBTIENE EN LA FORMA DE UNA SOLUCIÓN INCOLORA DE MUY ALTA VISCOSIDAD. EL POLÍMERO ES

PRECIPITADO EN METANOL Y LAVADO BIEN CON EL MISMO, SECÁNDOLO AL VACÍO A 50°C.

A CONTINUACIÓN SE DETALLA LA CANTIDAD DE INICIADOR QUE SE USÓ EN CADA UNA DE LAS POLIMERIZACIONES.

MUESTRA	CANT. DE INICIADOR
1 -----	0.015 g.
2 -----	0.048 g.
3 -----	0.095 g.
4 -----	0.150 g.
5 -----	0.192 g.
6 -----	0.300 g.

DETERMINACIÓN DE PESO MOLECULAR.-

SE LLEVA A CABO DETERMINANDO LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA EN UNA SOLUCIÓN IN DE NITRATO DE SODIO A 30°C. SIGUIENDO EL PROCEDIMIENTO QUE SE DETALLA EN LA PARTE II

EN LA TABLA 3 SE DETALLAN LOS VALORES OBTENIDOS EN LA DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD RELATIVA A DIFERENTES CONCENTRACIONES PARA CADA UNO DE LOS POLÍMEROS OBTENIDOS.

LOS VALORES DE N_{sp}/C GRAFICADOS CONTRA CONCENTRACIÓN Y EXTRAPOLADOS A CONCENTRACIÓN CERO PARA CADA POLÍME-

RO ES MOSTRADO EN LA GRÁFICA NÚMERO 1.

LA TABLA # 4 MUESTRA LOS VALORES DE VISCOSIDAD -
INTRÍNSECA, PESO MOLECULAR Y CONCENTRACIONES DEL INICIADOR
EN MOLES POR LITRO.

TABLA # 3.

VISCOSIDAD DE LOS POLÍMEROS Y N_{SP}/C A DIFERENTES CONCENTRACIONES.

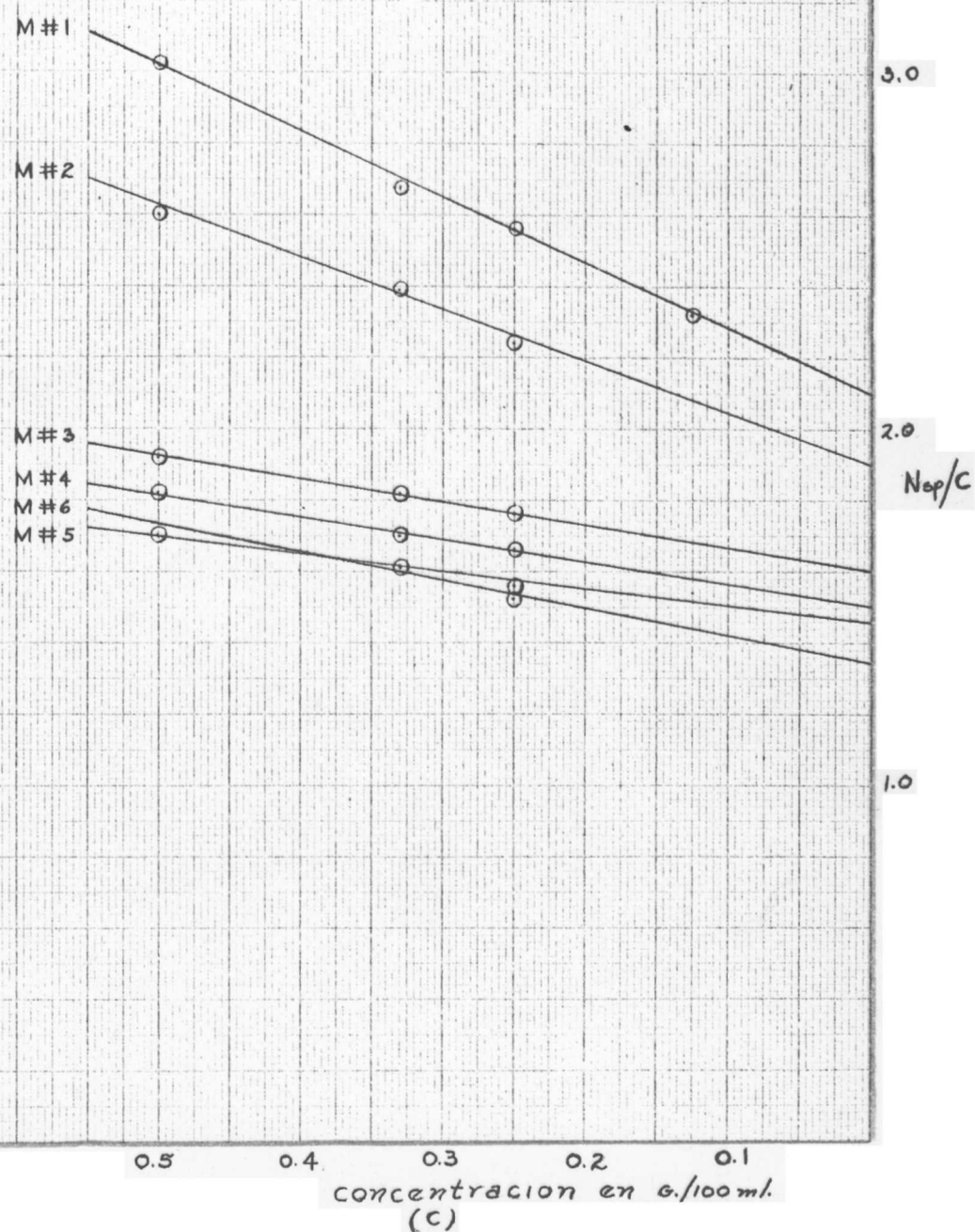
MUESTRA	CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN EN G/100 ML. (C)	VISCOSIDAD RELATIVA	VISCOSIDAD ESPECÍFICA (N_{SP})	N_{SP}/C
1	0.500	2.51	1.51	3.02
	0.333	1.88	0.88	2.67
	0.250	1.64	0.64	2.56
	0.125	1.29	0.29	2.32
2	0.500	2.30	1.30	2.60
	0.333	1.79	0.79	2.39
	0.250	1.56	0.56	2.24
	0.125	1.24	0.24	1.85
3	0.500	1.96	0.96	1.92
	0.333	1.60	0.60	1.82
	0.250	1.44	0.44	1.76
	0.125	1.20	0.20	1.54
4	0.500	1.91	0.91	1.82
	0.333	1.56	0.56	1.70
	0.250	1.42	0.42	1.66
	0.125	1.19	0.19	1.46
5	0.500	1.85	0.85	1.70
	0.333	1.53	0.53	1.61
	0.250	1.39	0.39	1.56
	0.125	1.20	0.20	1.54
6	0.500	1.85	0.85	1.70
	0.333	1.53	0.53	1.61
	0.250	1.38	0.38	1.52
	0.125	1.16	0.16	1.23

TABLA #4

VISCOSIDAD INTRÍNSECA Y PESO MOLECULAR PROMEDIO DE LOS
POLÍMEROS OBTENIDOS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE --
INICIADOR.

MUESTRA	(N)	PESO MOLECULAR PROMEDIO	CONCENTRACIÓN DEL INICIADOR EN MOLES/LITRO
# 1	2.10	4.81×10^5	0.00011
# 2	1.90	4.14×10^5	0.00037
# 3	1.60	3.19×10^5	0.00074
# 4	1.50	2.89×10^5	0.00117
# 5	1.46	2.77×10^5	0.00149
# 6	1.34	2.43×10^5	0.00234

GRAFICA NO. 1
CONCENTRACION VS. N_{sp}/C
(DETERMINACION DE VISCOSIDAD INTRINSECA)



DISCUSION Y CONCLUSIONES

PARTE I

LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS INTENTOS DE POLIMERIZACIÓN IÓNICA DEL TRIOXANO, CON NAFTIL-SODIO, NAFTIL-POTASIO PUEDEN EXPLICARSE, BASADOS EN LOS TRABAJOS SOBRE LAS POLIMERIZACIONES IÓNICAS DE MONÓMEROS VINÍLICOS DE MAYO Y WALLING (20), QUE AUNQUE NO SE TRATA DE LA MISMA CLASE DE MONÓMERO QUE EN ESTE CASO, SIRVE DE BASE PARA SU INTERPRETACIÓN. TALES TRABAJOS MOSTRARON QUE EN MONÓMEROS VINÍLICOS, LOS SUBSTITUYENTES MÁS ELECTROPOSITIVOS CONFIEREN UNA CARGA NEGATIVA SOBRE LA INSATURACIÓN O CARBONES - INSATURADOS, FAVORECIENDO LA POLIMERIZACIÓN CATIONICA; - POR OTRA PARTE, LOS SUBSTITUYENTES ELECTRONEGATIVOS TIENDEN A JALAR ELECTRONES DEL GRUPO ETILÉNICO, FAVORECIENDO LA POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA.

ESTUDIOS DE LA DEPOLIMERIZACIÓN DE SOLUCIONES - ACUOSAS DE TRIOXANO A 40°C CON ÁCIDO PERCLÓRICO SOLO Y EN PRESENCIA DE PERCLORATO DE SODIO, DESARROLLADOS POR PAUL (21), FUERON CONSISTENTES CON LA HIPÓTESIS DE QUE EL TRIOXANO FUNCIONA COMO UNA BASE DÉBIL Y QUE LA ETAPA DETERMINANTE CONSISTE EN UNA LENTA TRANSPOSICIÓN Y DESCOMPOSICIÓN DEL IÓN ÁCIDO CONJUGADO.

SIENDO EL NAFTIL-SODIO, NAFTIL-POTASIO Y FENIL-

POTASIO INICIADORES DE TIPO ANIÓNICO, SE CONTRAPONEN EN -
CIERTA FORMA CON EL CARÁCTER BÁSICO DEL TRIOXANO, INHIBIÉN
DOSE LA ACCIÓN DEL INICIADOR PARA ROMPER EL ANILLO DEL - -
TRIOXANO Y POSTERIOR POLIMERIZACIÓN.

EL ESTUDIO DESARROLLADO SE JUSTIFICA, POR EL HE-
CHO DE QUE ALGUNOS MONÓMEROS CON CIERTO CARÁCTER BÁSICO --
SON POLIMERIZADOS POR INICIADORES ANIÓNICOS, COMO ES EL CA
SO DE LA CAPROLACTAMA (22).

CABE TAMBIÉN MENCIONAR QUE EL FORMALDEHIDO MONÓ-
MÉRICO SE PUEDE POLIMERIZAR USANDO INICIADORES ANIÓNICOS -
(24).

PARTE II

EL ESTUDIO QUE SE DESARROLLÓ DESPUÉS DE INVESTIGAR LA POSIBILIDAD DE LLEVAR A CABO POLIMERIZACIONES DEL TRIOXANO EN SUSPENSIÓN USANDO ÁCIDO SULFÚRICO COMO INICIADOR, FUÉ PROBAR UN ÁCIDO ORGÁNICO FUERTE Y OTRO DÉBIL, COMO LO SON EL TRICLOROACÉTICO Y ACÉTICO RESPECTIVAMENTE.

EL HECHO DE USAR UN ÁCIDO SULFÚRICO DILUÍDO, FUÉ CON EL FIN DE NO OBTENER UN MATERIAL PLÁSTICO COLOREADO, DEBIDO A LA ACCIÓN DEL SULFÚRICO SOBRE LA VASELINA, POR OTRO LADO TRATANDO DE MANTENER EL SISTEMA ANHIDRO, PERO AL MISMO TIEMPO LO SUFICIENTEMENTE POLAR PARA FAVORECER LA POLIMERIZACIÓN, SE USÓ TETRAHIDROFURANO.

EL ASPECTO SIGNIFICATIVO EN ESTE CASO ES LA DE UN MAYOR PORCENTAJE DE POLIMERACIÓN, CUANDO SE USA UNA RELACIÓN MOLAR MENOR DE ÁCIDO SULFÚRICO/TRIOXANO, EXISTIENDO UNA RELACIÓN DEFINIDA (0.042), DESPUÉS DE LA CUAL EL PORCENTAJE COMIENZA A DISMINUIR.

EL PROCESO DE POLIMERACIÓN TIENE ASPECTOS PARTICULARES EN EL SENTIDO DE QUE LA FASE A POLIMERIZAR EN SUSPENSIÓN NO ES LÍQUIDA COMO ES LO CARACTERÍSTICO EN ESTE TIPO DE POLIMERIZACIÓN, SINO SÓLIDA. DE AHÍ QUE AUNQUE WALKER REPORTA (18) QUE EL TRIOXANO POLIMERIZA CUANDO SE CALIENTA EN UN SISTEMA SUBSTANCIALMENTE ANHIDRO, EN PRESENCIA DE ÁCIDOS FUERTES, EN ESTE CASO LA POLIMERIZACIÓN ES FAVO-

RECIDA EN CIERTA FORMA POR LA PRESENCIA DE UNA CANTIDAD -
RELATIVA DE AGUA. ESTO PUEDE EXPLICARSE POR EL HECHO DE
QUE ES MÁS EFECTIVO EL ATAQUE DEL ÁCIDO SOBRE EL TRIOXANO
DISUELTO, QUE EN SU ESTADO SÓLIDO, COMO PUDO OBSERVARSE -
EN LAS PRUEBAS LLEVADAS A CABO A ALTAS RELACIONES MOLARES
DE ÁCIDO CONCENTRADO, EN LAS QUE SE NOTÓ GRÁNULOS DUROS -
QUE AL ROMPERSE MOSTRABAN SER CRISTALES DE TRIOXANO RECU-
BIERTOS DE MATERIAL POLIMERIZADO.

EL HECHO DE QUE AÚN USÁNDOSE ÁCIDO DILUÍDO EL -
TRIOXANO NO ÚNICAMENTE SE CONVIERTA EN FORMALDEHIDO MONO-
MÉRICO (23) SINO QUE FORMA UN POLÍMERO, PUEDE DEBERSE A -
QUE LAS PEQUEÑAS GOTAS DE TRIOXANO DISUELTO POR LA ACCIÓN
DEL AGUA Y DEBOLIMERIZADO POR EL SULFÚRICO, LA CONCENTRA-
CIÓN DE FORMALDEHIDO REACTIVO SEA MUY ELEVADA, LO CUAL FA-
VORECE SU POSTERIOR POLIMERIZACIÓN.

LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON TETRAHIDROFURANO -
SE PUEDEN EXPLICAR EN RAZÓN DE UN MENOR PODER DE DISOLU-
CIÓN SOBRE EL TRIOXANO, ASÍ COMO UN MENOR PODER DE IONIZA-
CIÓN SOBRE EL ÁCIDO SULFÚRICO, LO CUAL DA POR RESULTADO -
UN BAJO PORCENTAJE DE POLIMERIZACIÓN AL USARSE EN LA MIS-
MA RELACIÓN QUE EL ÁCIDO DILUÍDO.

LA RAZÓN DE QUE EL ÁCIDO TRICLOROACÉTICO NO TU-
VIESE UNA ACCIÓN SEMEJANTE A LA DEL SULFÚRICO SIENDO UN -

ÁCIDO FUERTE, ESTIBA EN EL HECHO DE QUE EL ÁCIDO TRICLOROACÉTICO ES SOLUBLE EN EL MEDIO DE DISPERSIÓN, MIENTRAS QUE EL SULFÚRICO NO LO ES, LO CUAL HACE QUE LA CONCENTRACIÓN EFECTIVA DEL ÁCIDO TRICLOROACÉTICO SEA MENOR Y SU ACCIÓN SE PIERDA EN TAN GRANDE DILUCIÓN.

LOS RESULTADOS MOSTRADOS POR EL ÁCIDO ACÉTICO -- SON RACIONALIZADOS EN FUNCIÓN DE SU BAJA ACIDEZ.

PARTE III

EN ESTE ESTUDIO SE TRATÓ DE ENCONTRAR EMPÍRICAMENTE UNA RELACIÓN ENTRE EL PESO MOLECULAR PROMEDIO Y LA CONCENTRACIÓN DEL INICIADOR; CURIOSAMENTE LA RELACIÓN QUE GUARDÓ UNA CORRELACIÓN LÍNEAL FUÉ AQUÉLLA QUE SE OBTUVO CUANDO SE GRAFICÓ $\log \frac{1}{\bar{M}_w}$ VS. LOG DEL PESO MOLECULAR PROMEDIO EN PESO (GRÁFICA # 2). VEANSE GRÁFICAS 3 Y 4 EN LAS QUE SE GRAFICARON DIFERENTES PARÁMETROS.

AL HECHO DE QUE LA ECUACIÓN ENCONTRADA SE AJUSTE A LA ECUACIÓN $V = \left[\frac{k_p}{2 (f k_d k_t)^{\frac{1}{2}}} \right] [M] / [I]^{\frac{1}{2}}$ NO SE LE DA NINGUNA SIGNIFICACIÓN TEÓRICA, PORQUE, CLARAMENTE DURANTE EL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN, LA CONCENTRACIÓN DE MONÓMERO NO SE MANTIENE CONSTANTE; Y POR ESA RAZÓN, EN LAS CONDICIONES DE LOS EXPERIMENTOS, UNA GRÁFICA DE LOG. DEL PESO MOLECULAR PROMEDIO CONTRA $\log \frac{1}{[I]^{\frac{1}{2}}}$ NO TIENE PORQUE SER RECTA.

LA LÍNEA OBTENIDA ES EN REALIDAD UNA CURVA, COMO SE PUEDE VER POR LA PORCIÓN DEL ÚLTIMO PUNTO, PERO LA PRIMERA PARTE PARECE RECTA PORQUE SE TRATA DE UN INTERVALO MUY PEQUEÑO.

SE RECOMIENDA QUE SE ESTUDIE LA CINÉTICA DE --
 ESTA REACCIÓN PARA ESTABLECER CLARAMENTE LA PRESENCIA O
 AUSENCIA DE REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE CADENA.

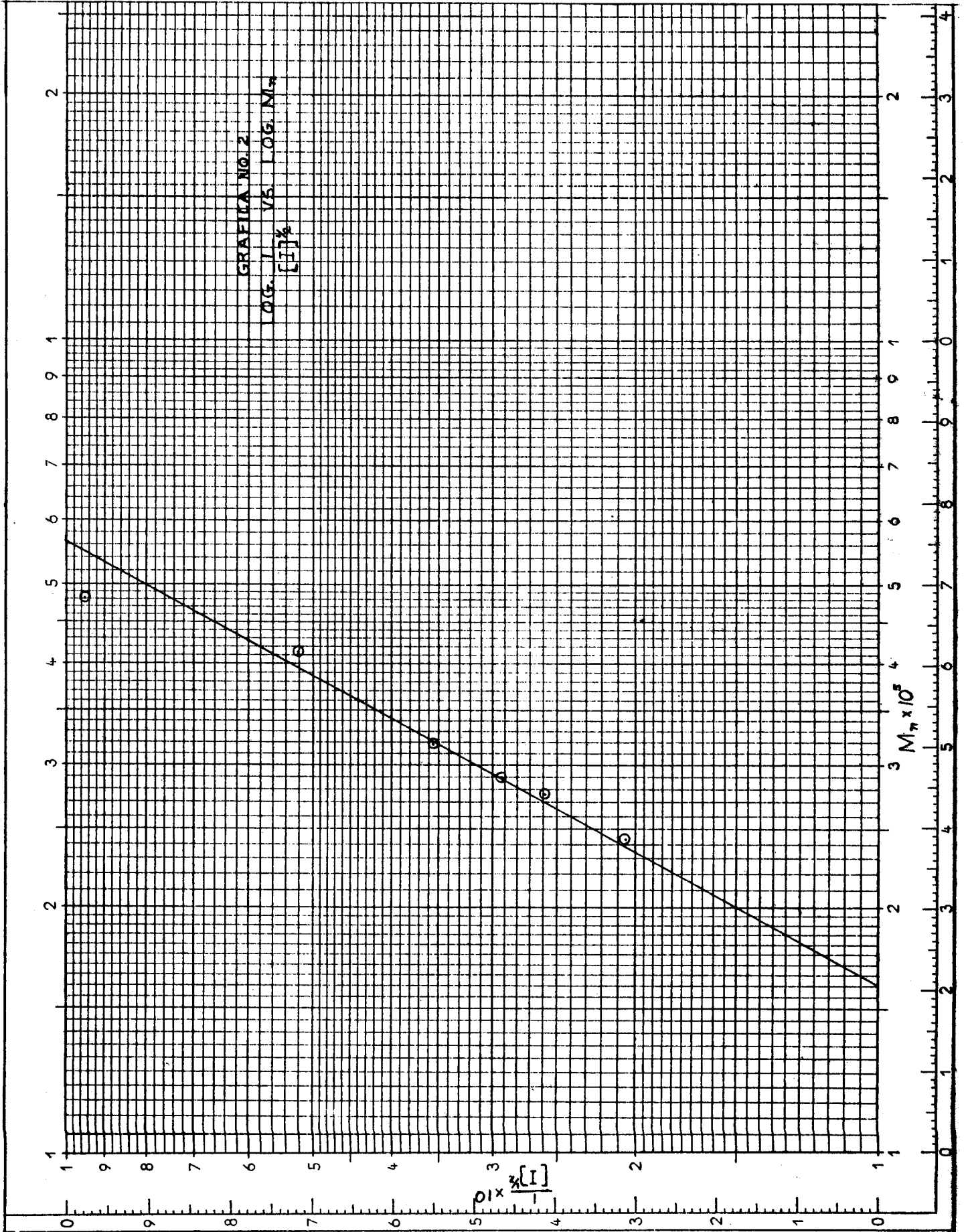
LA ECUACIÓN DE LA RELACIÓN EMPÍRICA PESO MOLE
 CULAR PROMEDIO CONTRA $\frac{1}{[I]^{\frac{1}{2}}}$ ES LA SIGUIENTE:

$$\frac{1}{[I]^{\frac{1}{2}}} = 1.5 \times 10^{-4} M_n - 15$$

M_n = PESO MOLECULAR PROMEDIO EN PESO

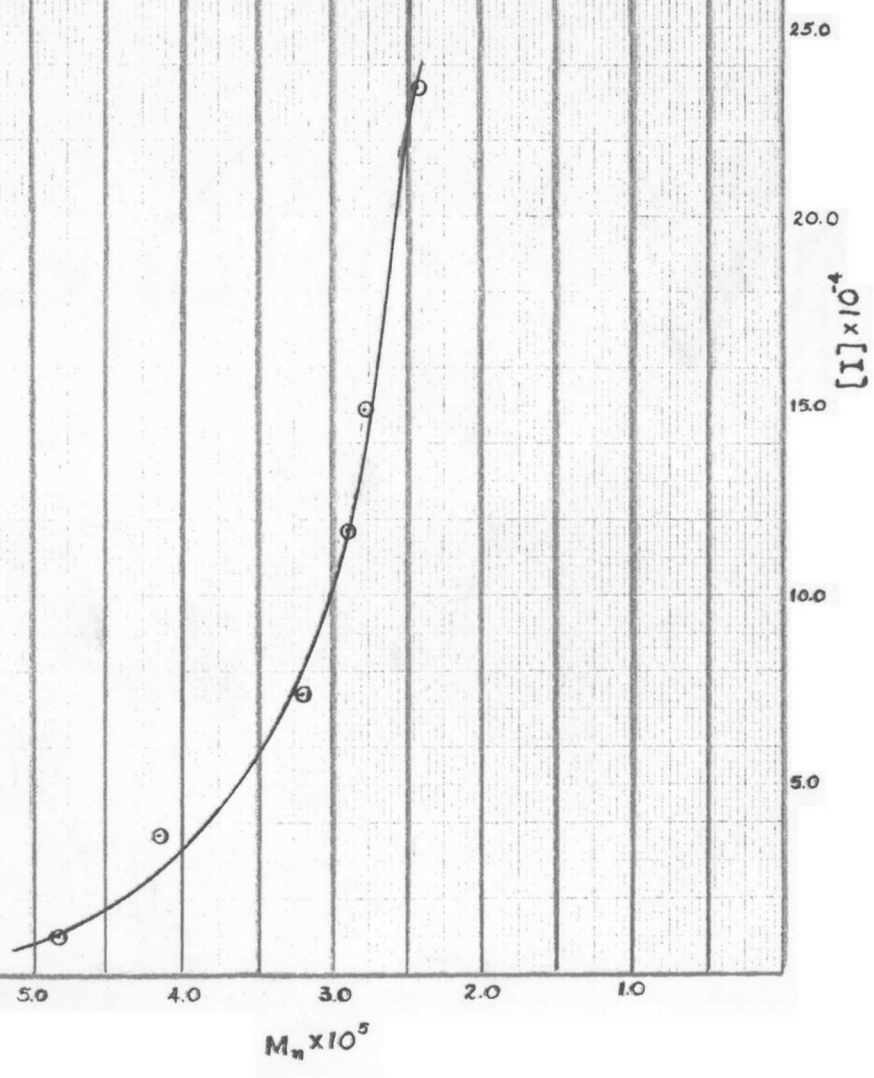
$[I]$ = CONCENTRACIÓN DEL INICIADOR $\left(\frac{\text{MOLES}}{\text{LITRO}}\right)$

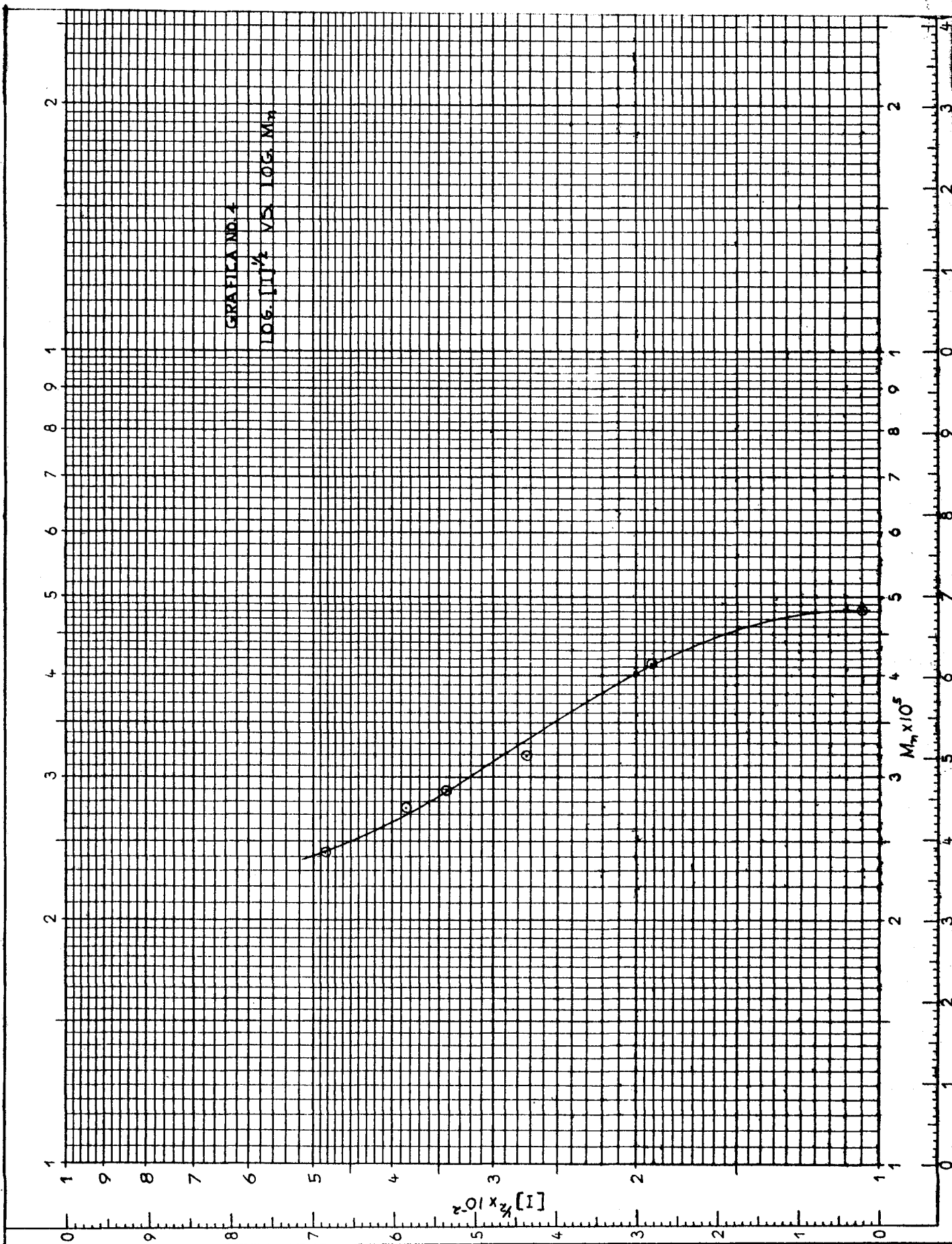
LOS VALORES MÁXIMO Y MÍNIMO DE CONCENTRACIÓN -
 CON LOS QUE SE DETERMINÓ LA ANTERIOR RELACIÓN FUERON: -
 23.4×10^{-4} Y $1.1 \times 10^{-4} \frac{\text{MOLES}}{\text{LITRO}}$ RESPECTIVAMENTE.



GRAFICA NO. 3

PESO MOLECULAR PROM. (M_n) VS. CONCENTRACION DE INICIADOR ($[I]$)





BIBLIOGRAFIA

- 1.- DE FAZIO C.A. Y KRAY R.J. PAT. U.S. 3,071,564 (1963)
CITADO POR CHEM. ABST. 58,6998D
- 2.- BACCARADA M., BUTTA E. Y GUIUSTI P. J. POLYMER SCI
953-65 (1964) CITADO POR CHEM. ABST. 60,8138D
- 3.- SCHNIZER A.N. PAT. U.S. 2,989,511 (1961) CITADO POR
CHEM. ABST. 55,24120H
- 4.- SOCIETA ITALIANA RESINA PAT. ITAL, 623,830 (1961)
CITADO POR CHEM. ABST. 59,8896G.
- 5.- RESEARCH INSTITUTE FOR PRODUCTION DEVELOPMENT PAT.
FR. 1,361,136 (1964) CITADO POR CHEM. ABST. 62,5358E.
- 6.- KUCERA M., LANIKOVA J. Y SPOUSTA E. PAT. FR. 1,351,228
(1964) 61 16189E. CITADO POR CHEM. ABST. 61,16189E.
- 7.- SORENSON W.R. "PREPARATIVE METHODS OF POLYMER CHEMIS--
TRY" INTERSCIENCE PUBLISHERS LTD. LONDON, P. 38 (1961).
- 8.- WALKER J.F., "FORMALDEHYDE", 3A. ED. REINHOLD PUBL. -
CORP. LONDON, P. 486 (1964).
- 9.- GILMAN H. Y KIRBY R.H., "RELATIVE REACTIVITIES OF ORGA-
NOMETALLIC COMPOUNDS. XII ORIENTATION IN METALATION".
J. AM. CHEM. SOC. 58,2074 (1936).
- 10.- WHITMORE F.C., ET. AL, "ISOMERIZATION DURING THE PREPA-
RATION OF N-AMYL CHLORIDE" J. AM. CHEM. SOC. 60,2540 -
(1938).

- 11.- SCOTT, N.D. PAT. U.S. 2, 181, 771 (1939) CITADO POR -
CHEM. ABST. 34,21045
- 12.- LIPKIN, D., PAUL D.E., Y TOWNSEND J. Y WEISSMAN S. I.
"OBSERVATIONS ON A CLASS OF FREE RADICALS DERIVED --
FROM AROMATIC COMPOUNDS". SCIENCE 117, 534 (1953).
- 13.- FLORY P.J., "PRINCIPLES OF POLYMER CHEMISTRY". CORNELL
UNIVERSITY PRESS ITHACA, NEW YORK, P. 133 (1953).
- 14.- MAYO F.R., GREGG R. A. Y MATHESON M.S. "CHAIN TRANSFER
IN THE POLYMERIZATION OF STYRENE VI. CHAIN TRANSFER -
WITH STYRENE AND BENZOYL PEROXIDE; THE EFFICIENCY OF
INITIATION AND THE MECHANISM OF CHAIN TERMINATION". -
J. AM. CHEM. SOC. 73,1691 (1951).
- 15.- JOHNSON D.H. Y TOBOLSKY A.V., "MONORADICAL AND DIRA--
DICAL POLYMERIZATION OF STYRENE". J. AM. CHEM. SOC. -
74,938 (1952).
- 16.- MATHESON M.S., AUER E.E., BEVILACQUA E.B. Y HART. E.
J. "RATE CONSTANTS IN FREE RADICAL POLYMERIZATION --
II.- VINYL ACETATE". J., AM. CHEM. SOC. 71,2610 - -
(1949).
- 17.- SORENSON W.R. Y CAMPBELL T.W. "PREPARATIVE METHODS OF
POLYMER CHEMISTRY". INTERSCIENCE PUBLISHERS INC. LON--
DON, P. 179 (1961).
- 18.- WALKER J.E., PAT. U.S. 2, 304, 431 (1942) CITADO POR
CHEM. ABST. 37,2847¹

- 19.- TROMMSDORF E. E T. AL. MAKROMOL CHEM. 1,169 (1948).
CITADO POR CHEM. ABST. 42,6576 B
- 20.- MAYO F. R. Y WALLING C., "COPOLYMERIZATION" CHEM. -
REVS. 46,191 (1950).
- 21.- PAUL M.A., "A KINETIC SALT EFFECT ON THE ACID-CATA- -
LYZED DECOMPOSITION OF TRIOXANE". J. AM. CHEM. SOC. -
74,141 (1952).
- 22.- HALL JR. H. K., "STRUCTURAL EFFECTS ON THE POLYMERIZA
TION OF LACTAMS". J. AM. CHEM. SOC. 80,6404-9 (1958).
- 23.- WALKER J.F. Y CHADWICK A.F., "TRIOXANE AS A SOURCE OF
FORMALDEHYDE". IND. ENG. CHEM. 39,974-7 (1947).
- 24.- JAPAN SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. PAT. BRIT.
970,031 (1964) CITADO POR CHEM. ABST. 61,14810E.
- 25.- JAACKS V., KERN W., "POLYOXYMETHYLENE XX INITIATORS -
FOR THE POLYMERIZATION OF TRIOXANE". MAKROMOL CHEM. -
62,1-17 (1963).

