

00521  
161



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

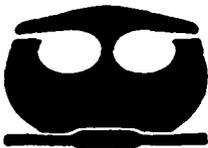


EXAMENES PROFESIONALES  
POLIMERIZACION VIVIENTE DE ACRILONITRILLO CON  
INICIADORES DE FOSFITOS

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

FALTA DE ORIGEN  
TESIS CON

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERA QUIMICA  
P R E S E N T A  
NAYELI TERAN GALLEGOS



MEXICO, D. F.

Envío a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Nayeli Teran Gallegos 2003

FECHA: 21 - Abril - 03

FIRMA: Nayeli Teran



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.

# PAGINACIÓN DISCONTINUA

**Jurado Asignado**

<b>Presidente</b>	<b>Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado</b>
<b>Vocal</b>	<b>Prof. Enrique Saldivar Guerra</b>
<b>Secretario</b>	<b>Prof. Takeshi Ogawa Murata</b>
<b>1er. Suplente</b>	<b>Prof. Minerva Estela Téllez Ortiz</b>
<b>2do. Suplente</b>	<b>Prof. Eduardo Vivaldo Lima</b>

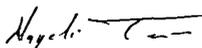
**Sitio donde se desarrolló el tema**

**Instituto de Investigaciones en Materiales, C.U. Circuito exterior 04510**



**Asesor**

**Dr. Takeshi Ogawa Murata**



**Sustentante**

**Nayeli Terán Gallegos**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**2**

Penoso es luchar con el corazón. Cada uno  
de nuestros deseos se compra al precio de  
nuestra alma  
Heráclito

### **Agradecimientos**

Gracias por tu bendita omnipresencia y tu inigualable capacidad de escuchar.

Gracias papá y mamá porque sin su enorme cariño tan perfecto, solo comparable al de los ángeles, no hubiese llegado hasta aquí.

A mis tres hermanos Karin, Everardo y Gabriel porque sin su ejemplo, ayuda y compañía durante todos estos años, no lo hubiera logrado. Mil gracias.

Tía Cri, muchas gracias por ser como una segunda madre.

Gracias a UNAM, a la FACULTAD DE QUÍMICA, por ser prácticamente mi casa durante estos últimos 8 años y por la formación social y académica ahí recibida. Gracias a mis profesores, especialmente a Raymundo Cruz Almanza.

Gracias al Instituto de Ciencias Nucleares por acogerme como su estudiante. Gracias Dra. Guillermina Burillo, Dr. Emilio Bucio, Dra. Pili, Dra. Susy, Berta, Paty y Saul Trujillo.

Gracias por el apoyo económico brindado por el Programa de Becas para Tesis de Licenciatura en Proyectos de Investigación, durante la realización de la tesis.

Gracias por el apoyo económico otorgado por el Instituto de Investigaciones en Materiales y por recibirme como parte de sus estudiantes. Gracias Dr. Ogawa.

Sandra, Canas, Lore, Melissa, Brenda, Fly, Fernanda, Liz, Zaida, Claudia, Yebel, Alvin, Oso, Raúl, Fabiola, Trino, Gabriel, Walter, Quetzal, Juvenal, Oswaldo, Barbara, Rosendo, Carlos, Anita, Gustavo, Mike, Edna, Mafer, Panchito, Chepo, Gaby, Rosa, Toño, Pacheco, Laura, Omar, Santos; chicos no se como expresarles mi gratitud por la amistad y ayuda brindada, así que prefiero dedicarles el siguiente poema.

“ Me doy cuenta de que me faltas  
y de que te busco entre las gentes, en el ruido,  
pero todo es inútil.  
Cuando me quedo solo  
me quedo más solo  
solo por todas partes y por ti y por mí.  
No hago sino esperar.  
Esperar todo el día hasta que no llegas.  
Hasta que me duermo  
y no estás y no has llegado  
y me quedo dormido  
y terriblemente cansado  
preguntado.  
*Amigo*, todos los días.  
Aquí a mi lado, junto a mi, haces falta.  
Puedes empezar a leer esto  
y cuando llegues aquí empezar de nuevo.  
Cierra estas palabras como un círculo,  
como un aro, échalo a rodar, enciéndelo.  
Estas cosas giran en torno a mi igual que moscas,  
En mi garganta como moscas en un frasco... ”

Jaime Sabines

## INDICE

	Pág.
Glosario	1
Capítulo 1	
Introducción	
1.1 Introducción	3
1.2 Hipótesis	6
1.3 Objetivos y Metas	6
Capítulo 2	
Generalidades	
2.1 Polímeros	9
2.2 Fibras	10
2.3 Polimerización	11
2.3.1 Caracterización	13
a. Infrarrojo (IR)	13
b. Determinación de Peso molecular	14
2.4 Copolimerización	18
2.5 Polimerizaciones en cadena vía radicales o iones	19
2.6 Polimerización industrial de monómeros vinílicos	25
2.7 Polimerización aniónica de monómeros vinílicos	26
Capítulo 3	
Poliacrilonitrilo	
3.1 Poliacrilonitrilo	32
3.2 Polimerización en masa	34
3.3 Polimerización en solución	35
3.4 Polimerización en dispersión o suspensión	37
3.5 Polimerización por precipitación en sistemas no acuosos	38
3.6 Polimerización en emulsión	38
3.7 Polimerización aniónica de Poliactilonitrilo	44

<b>Capítulo 4</b>		
<b>Experimentación y Resultados</b>		<b>49</b>
<b>4.1 Reactivos</b>		<b>50</b>
<b>4.2 Polimerización</b>		<b>52</b>
<b>4.3 Peso molecular</b>		<b>55</b>
<b>4.4 Copolimerización</b>		<b>55</b>
<b>Capítulo 5</b>		
<b>Resultados y discusión</b>		<b>58</b>
<b>a. Tablas</b>		<b>64</b>
<b>b. Gráficas</b>		<b>67</b>
<b>c. Espectros de infrarrojo</b>		<b>73</b>
<b>Discusión</b>		<b>73</b>
<b>Capítulo 6</b>		
<b>Conclusiones</b>		<b>82</b>
<b>Anexo</b>		
<b>Tabla de experimentos</b>		<b>85</b>
<b>Seguridad y Toxicidad</b>		<b>89</b>
<b>Bibliografía</b>		<b>91</b>

## Glosario

PAN	poliacrilonitrilo
AN	acrilonitrilo
DMF	dimetilformamida
A <sup>+</sup>	contra catión
Bu	butilo (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
(Ph) <sub>3</sub> P	fosfina
Mn	peso molecular promedio número
TEP	triethylfosfito
PDEP	fenil dietil fosfonito = fenildietoxi fosfina
DPEP	difenil etil fosfonito = difeniletoxi fosfina
NBu <sub>4</sub> Br	bromuro de tetrabutilamonio
DMSO	dimetilsulfoxido
MA	metil acrilato
MVK	metil vinil cetona
PM	peso molecular
Mw	peso molecular promedio peso
DPM	Distribución de pesos moleculares
PD	polidispersidad
$\lambda^{-1}$	número de onda
$\phi = Ph$	fenilo
$\pi$	enlace molecular
r <sub>A</sub>	reactividad de A, $r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}}$
r <sub>B</sub>	reactividad de B, $r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$
PE	polietileno
PS	poliestireno
PMMA	polimetilmetacrilato
PET	polietilentereftalato
PVC	policloruro de vinilo
THF	tetrahidrofurano
[M]	concentración de monómero
[I]	concentración de iniciador
C	concentración
Y	grupo sustituyente

## **CAPITULO I**

### **INTRODUCCIÓN**

## 1.1 Introducción

### Polimerización aniónica

La polimerización aniónica de monómeros vinílicos polares tales como acrilatos y metacrilatos, a parte del interés que puede generar la presencia de polímeros vivos, tiene poca importancia en el contexto industrial, debido a que se producen polímeros de bajo peso molecular. El principal interés se encuentra en la polimerización para la obtención de polímeros de alto peso molecular de dienos conjugados como: el butadieno, isopreno, 1-fenilbutadieno, 2,3-dimetilbutadieno, estireno, etc; en los cuales se presentan los polímeros vivos.

### Poliacrilonitrilo (PAN)

El PAN es un polímero utilizado ampliamente en diversas áreas, tales como en la fabricación de fibras acrílicas, además de ser la materia prima para fabricar fibras de carbono, etc. La polimerización de acrilonitrilo (AN) se efectúa industrialmente por medio de la polimerización vía radicales libres, en procesos de emulsión o suspensión. El poliácrlonitrilo obtenido se separa del sistema de emulsión, se lava con agua y se seca eliminando así el monómero residual, se disuelve en dimetilformamida (DMF) para obtener la solución usada en el obtención de fibras. El AN es un monómero tóxico y es deseable que todo el AN se consuman en la polimerización, lo cual prácticamente no ocurre, siendo el proceso de recuperación del monómero residual un costo adicional.

Por otra parte el PAN es insoluble en su monómero AN, por lo tanto el polímero precipita dentro de la partícula de un sistema en emulsión o suspensión, partícula la cual se constituye en mayor porcentaje de AN; debido a la precipitación del PAN la propagación de la polimerización termina. Esto significa que es imposible obtener PAN con pesos moleculares muy grandes. El PAN es soluble en algunos disolventes como DMF, sin embargo la polimerización vía radicales libres, en DMF para obtener la solución de PAN, se acompaña con varios problemas técnicos. Primero el peso molecular del PAN es menor ya que es apreciable la transferencia de cadena al DMF; además las impurezas en la DMF, como dimetilamina, funcionan como inhibidores de la reacción de polimerización, y la

velocidad de polimerización es lenta en solución debido a la interacción del radical propagador con el solvente.

### Acrilonitrilo (AN)

El AN es un monómero vinílico por su doble enlace, pero además es un monómero polar debido a la presencia del grupo nitrilo (CN), el cual es un grupo electroattractor. El nitrilo gracias a la conjugación del doble enlace con el triple enlace del mismo, origina una deslocalización de los electrones e incluso debido a la mayor electronegatividad del nitrógeno con respecto al carbono, el nitrilo provoca una deficiencia de electrones en el doble enlace del AN.

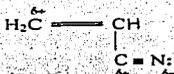


Figura 1.1.1

Por esta deficiencia electrónica en el doble enlace, el AN puede reaccionar con iniciadores de tipo base de Lewis (donadores de electrones o nucleófilos). Ese iniciador básico dona dos electrones, desplazando los electrones del doble enlace sobre el carbono unido al grupo ciano, que es un electro atrayente, formándose así un carbanión estable. Este carbanión permite la subsecuente propagación de la reacción de polimerización aniónica.



Figura 1.1.2

Esta posibilidad de polimerización via aniones, se explica también por medio de un tipo de reacción característica en los alquenos, denominada cianoetilación.

### Cianoetilación

El AN que es un alqueno con fórmula general  $CH_2 = CH - Y$ , donde Y es el grupo nitrilo, el cual es un sustituyente atractor de electrones, puede presentar la adición de un heteronucleófilo (Z). El nucleófilo atacante, Z, puede ser  $R_3N^+H$ ,  $RHN^+H$ ,  $R_2CO^+H$ , los cuales se pueden representar como  $H^+Z^-$ . Otros Nucleófilos atacantes pueden ser los tioles, grupos metilenos y metilos activos. El grupo nucleófilo Z<sup>-</sup> se une al carbono más

alejado del grupo CN, se da una adición [1,4] o de Michael denominada cianoetilación o adición conjugada.

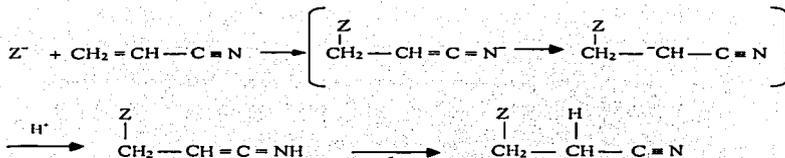


Figura 1.1.3

También es posible que el grupo  $Z^-$  ataque al carbono unido al grupo nitrilo, es decir se da una adición [1,2] la cual competiría con la cianoetilación. Esta reacción sería como se muestra en el esquema 1.1.4.



Figura 1.1.4

Como se observa en la figura 1.1.3 en la cianoetilación se forma una imina como intermediario, compuesto que como después se expondrá puede ser la causa del color observado en el polímero obtenido. Un ejemplo de este tipo de cianoetilación se presenta con el butanol (BuOH) siendo éste compuesto el que funciona como nucleófilo.

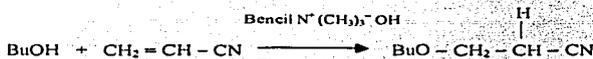


Figura 1.1.5

Otro ejemplo es el que se presenta con la fosfina capaz de reaccionar con las olefinas<sup>1</sup>

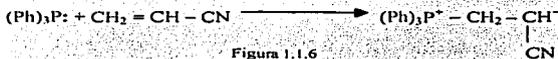


Figura 1.1.6

Solo que en este caso dado que el fósforo puede presentar estado de valencia 5+, se propone la formación de un zwitterion.

<sup>1</sup> A. Dutta, P. K. Mahato y N.N. Dass, European Polymer Journal, Vol. 27 No.6, pp 465-469, 1991

Existen varios compuestos clasificados como bases y por tanto pueden atacar la doble ligadura del AN, tales como alcóxidos y reactivos de Grignard. Previamente se ha investigado la polimerización de AN usando como iniciadores las bases antes mencionadas, pero los pesos moleculares del PAN obtenidos fueron bajos como para poder ser utilizados en la industria textil. Esos bajos pesos moleculares son resultado de una terminación del carbanión al anión imino, el cual es menos reactivo y provoca la terminación de la polimerización.



Figura 1.1.7

Cuando ocurre la reacción de la figura 1.1.7 la interacción entre A<sup>+</sup> y el anión imino propagador es fuerte.

### 1.2 Hipótesis

- Se espera obtener un PAN con pesos moleculares promedio superior a 113 000, que es el valor determinado para una fibra industrial la cual fue proporcionada.
- Obtener un PAN con un Mn superior al reportado<sup>2</sup> de 150 000.

### 1.3 Objetivos y Metas

Previo a este trabajo de investigación, anteriormente se encontró que el trietilfosfito (TEP), como iniciador, produce polímeros de AN de alto peso molecular a 40 °C<sup>2,3</sup>. Este trabajo, tiene el objeto de ver que tan grande puede ser el peso molecular alcanzado por medio de una polimerización aniónica en DMF; es decir que se realizó una nueva investigación del trabajo previo. Además de usar el TEP como iniciador, se utilizaron otros derivados de la fosfina que son, fenildietoxi fosfina (PDEP) y difeniletoxi fosfina (DPEP) con bromuro de tetrabutilamonio (NBu<sub>4</sub>Br) como cocatalizador. Este tipo de iniciadores derivados de

<sup>2</sup>T. Ogawa & J. Romero, European Polymer Journal, Vol. 13 p.p. 419 - 421, 1977.

<sup>3</sup>T. Ogawa & P. Quintana, Journal of Polymer Science, 13 2517 - 2523, 1975.

fósforo trivalente, funcionan como bases de Lewis, las cuales pueden atacar al doble enlace del AN, como sucede en la cianoetilación.

Con este trabajo también se pretende dar una posibilidad de producción de PAN industrial, diferente al proceso de emulsión o suspensión utilizados en la industria. Los cuales tienen la desventaja de requerir después de la reacción de polimerización, un proceso de lavado del polímero, de secado y finalmente la solución del polímero en un solvente (DMF, DMSO). En la polimerización aquí presentada, el polímero obtenido ya se encuentra en solución (solvente DMF). Sin embargo en esta polimerización investigada, se tiene la desventaja de obtener PAN de una ligera tonalidad amarillenta debido al incremento de temperatura (no controlado) durante la reacción de polimerización.

Como punto adicional se pretende obtener un copolímero de AN - Acrilato de metilo (MA) y AN - Metil vinil cetona (MVK), ya que en muchas ocasiones en la industria textil el AN como homopolímero no se utiliza tanto como sus copolímeros.

## **CAPITULO 2**

### **GENERALIDADES**

## 2.1 Polímeros

Los polímeros son macromoléculas que se forman a partir de la unión (enlace químico covalente) de un gran número de moléculas pequeñas, denominadas monómeros. Los polímeros pueden ser de estructura lineal. En otros casos en las cadenas poliméricas lineales principales existen ramificaciones, regularmente de menor longitud. Un último arreglo que pueden presentar los polímeros es la reticulación o entrecruzamiento, el cual se da por las interconexiones entre diferentes cadenas de polímero. El arreglo ramificado surge en muchas ocasiones de reacciones secundarias durante la polimerización. En cuanto a la reticulación surge en aquellos casos donde el monómero cuenta con más de dos centros funcionales reactivos, o puede ocurrir gracias a agentes adicionados con tal objetivo.

El peso molecular de un polímero se puede determinar por medio de la siguiente fórmula:

$$PM = DP \cdot PMm$$

PM = peso molecular

DP = grado de polimerización: es el número de unidades monoméricas repetidas.

PMm = peso molecular de la unidad monomérica repetida.

El resultado de esta fórmula es solo una aproximación; ya que los polímeros cuentan con una distribución de pesos moleculares (DPM), de donde se obtiene un peso molecular promedio ( $M_w$ ). La DPM dependerá de las condiciones de polimerización. Así que para caracterizar un polímero es necesario especificar su peso molecular promedio y su DPM. Los pesos moleculares promedio de polímeros ya sean, plásticos, elastómeros o fibras, se encuentran dentro del rango de 10,000 – 1,000,000. Es debido al alto peso molecular de los polímeros que resultan las propiedades mecánicas importantes de éstos, para su posterior aplicación. La mayoría de las propiedades de los polímeros dependen significativamente del peso molecular, como consecuencia es muy importante el control que se pueda tener sobre la polimerización, para así conseguir el polímero con el peso molecular requerido.

Existen polímeros naturales y sintéticos, naturales como celulosa y hule. Como ejemplo de polímeros sintéticos están el PET (polietilentereftalato), PVC (policloruro de vinilo), PBS (poliestirenobotadieno). También se cuenta con polímeros que se obtienen modificando

polímeros naturales como la nitrocelulosa, hule vulcanizado, a las cuales se les denomina semisintéticos. Además se clasifican los polímeros en tres grandes grupos: plásticos, fibras y elastómeros. Pero también existen polímeros en forma de aceites viscosos, adhesivos, recubrimientos o películas.

Los plásticos, los cuales soportan grandes esfuerzos, son materiales flexibles, pero si el esfuerzo es demasiado no recuperan su estructura original, tal es el caso si el material plástico es cristalino o semicristalino. Para el caso de los plásticos rígidos el material es amorfo, resistente a la deformación, pero que se rompe poco después de experimentar unos cuantos esfuerzos. La rigidez en estos casos se logra por medio del entrecruzamiento o por grupos laterales voluminosos en las cadenas poliméricas, resultando en una alta  $T_g^4$  aproximadamente de 100° C.

Las fibras puede ser polímeros: semicristalinos o cristalinos, cuentan con cadenas polares para incrementar las fuerzas secundarias<sup>5</sup>, son materiales de alta resistencia a la deformación.

Los elastómeros son polímeros lineales de alto peso molecular, casi en la totalidad de su estructura son amorfos, cuentan con un grado de entrecruzamiento mínimo para evitar que fluyan, este entrecruzamiento da como resultado la fuerza y resistencia en estos. Su  $T_g^4$  es baja y sus fuerzas secundarias<sup>5</sup> intermoleculares también son bajas, lo cual permite la movilidad de las cadenas. Como resultado de las características anteriores los elastómeros presentan la propiedad de deformarse demasiado con pequeños esfuerzos y restablecerse a su forma original.

## 2.2 Fibras

Las fibras son polímeros que presenta una alta relación de longitud : diámetro. Las fibras pueden ser naturales, sintéticas o semisintéticas. Como las fibras son fabricadas a partir de polímeros presentan buenas propiedades mecánicas (un alto esfuerzo a la tensión y dureza), pero además deben ser materiales flexibles. Dentro de las fibras naturales se pueden

<sup>4</sup>  $T_g$  = temperatura de transición vítrea, temperatura en la cual se produce la movilidad en las cadenas poliméricas, como resultado de la rotación libre característica de los enlaces covalentes.

<sup>5</sup> fuerzas de Van der Waals

distinguir las de origen vegetal (celulosa, hule), animal (lana, seda) y minerales (asbestos). En cuanto a las fibras sintéticas, las principales son las hechas a partir de poliéster, poliamidas o nilones, poliacrílicas, modacrílicas y poliolefinas.

Los poliésteres y poliamidas presentan polidispersidades (PD) de aproximadamente 2 y sus pesos moleculares promedio usualmente menores a 50.000 (Mw). Las poliolefinas o polialquenos, principalmente a base de polipropileno, cuentan con Mw dentro del rango de 200.000 a 500.000 y PD entre 2 - 12. Los poliacrílicos y fibras modacrílicas, fabricadas a base de copolímeros de poliacrilonitrilo presentan Mw dentro del intervalo de 90.000 a 140.000 y PD entre 1.5 - 3. Algunos nombres comerciales de éstas son Dacrón (PET), Terylene (PET), Trevira (PET), Perlon (PA 6<sup>6</sup>) y Orlon (PAN).

El primer paso para la obtención de fibras es la polimerización, pero después se requieren otros procesos. Quizás los más importantes sean el de hilado (formación de filamentos), estiramiento de fibras y tejido. Existen otros procesos como el de lavado y teñido de las fibras. En cuanto al proceso de hilado podemos mencionar tres

1. Hilado en fusión, a partir de el polímero fundido
2. Hilado en seco, a partir de una solución de polímero
3. Hilado en húmedo, a partir de una solución de polímero.

### 2.3 Polimerización

Con este término se denomina a la reacción entre monómeros para sintetizar polímeros. Los polímeros además de las clasificaciones previas, también se pueden diferenciar por la reacción de síntesis de la cual se obtienen. Una clasificación (según Carothers) divide a los polímeros en dos aquellos que proceden por:

1. Polimerización por condensación.
2. Polimerización por adición.

En la polimerización (1), se obtiene además del polímero algún subproducto (pérdida de átomos en los monómeros), regularmente agua, debido a ésto el nombre de condensación.

---

\* poliamida = nilón 6

La polimerización (2), no genera subproductos, y por lo tanto la unidad monomérica del polímero es idéntica al monómero en cuanto al número de átomos.

Después surgió otra clasificación (según Flory), la cual divide en dos a los mecanismos que sigue la reacción:

- I. Polimerización por pasos.
- II. Polimerización en cadena.

A continuación se muestra en la tabla 2.3.1 las características de los dos tipos de polimerización según Flory.

Tabla 2.3.1	
Polimerización en Cadena	Polimerización en pasos
El Mw prácticamente no cambia a lo largo de la reacción.	El Mw crece establemente a lo largo de todo el transcurso de la reacción.
Tiempos largos de reacción dan altos rendimientos, pero casi no afecta el Mw.	Tiempos largos de reacción dan altos Mw, siempre y cuando la conversión sea superior al 98 %.
Se requiere del uso de un iniciador, y este será parte del polímero (cuando se utiliza como iniciador un compuesto).	Si la reacción es catalizada por un iniciador, éste no forma parte del polímero.
Se distinguen tres reacciones: (1) Iniciación, (2) Propagación y (3) Terminación	Sólo se considera una reacción a lo largo de todo el proceso, la cual tiende a un equilibrio.
Se considera que las especies producidas en la iniciación (radicales o iones) son más reactivos que los monómeros, por lo tanto se acelera la reacción.	Se considera que los monómeros, dímeros, trimeros, etc., tienen la misma reactividad.
No se forma ningún subproducto.	Removiendo el subproducto se favorece el desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia la formación del polímero.
Las reacciones se pueden llevar a cabo por procesos: en masa, solución, emulsión, dispersión, precipitación, etc.	La mayoría de las polimerizaciones se lleva a cabo en procesos en masa y algunas en solución.
Los monómeros susceptibles a esta polimerización son aquellos que cuentan con un enlace doble en su estructura, o triple enlace o monómeros cíclicos	Los monómeros susceptibles a esta polimerización son aquellos que tienen grupos funcionales complementarios como ácidos y bases.
La reacción es de adición electrofílica, pero no siempre es así dependiendo del iniciador.	La reacción que se presenta puede ser de amidación, esterificación, etc.

A continuación se dan dos ejemplos de polimerizaciones por pasos.

- a) Poliamida a partir de un monómero bifuncional (ambos grupos funcionales distintos), denominada auto-polimerización (reacción de amidación).



Figura 2.3.1

- b) Poliéster a partir de dos monómeros con grupos funcionales complementarios (alcohol y ácido carboxílico) en la reacción de esterificación.



Existe otro tipo de polimerización denominada de apertura de anillo, la cual se denomina así por la estructura química cíclica del monómero. Hay otras clasificaciones debidas a la forma en que se inicia la reacción: térmica, catalítica, fotoquímica, etc.; a la naturaleza de las especies activas: anión, catión, radical, etc.; al medio del sistema de reacción: masa, solución, emulsión, etc.; el estado de los reactivos en la reacción: heterogéneo u homogéneo.

### 2.3.1 Caracterización

Para la caracterización de polímeros se utilizan técnicas espectroscópicas, las cuales se apoyan en la interacción del compuesto con la radiación electromagnética (la radiación electromagnética se describe por su  $\lambda$  = longitud de onda o  $\nu$  = frecuencia). En este trabajo se utilizó la espectroscopia infrarroja (IR) donde la radiación consiste en luz infrarroja.

#### a. IR

La absorción de luz infrarroja aumenta las frecuencias de alargamiento y flexión de los enlaces entre los átomos. La frecuencia de vibración y de flexión de un enlace está determinada principalmente por la masa de los átomos que participan en él y por la fuerza del enlace. Los enlaces que caracterizan los grupos funcionales tienen frecuencia específicas a las cuales absorben y bandas de absorción características en la región infrarroja del espectro.

Se absorbe radiación infrarroja cuando coinciden la energía radiante y la frecuencia de un movimiento molecular específico, los movimientos más comunes son de flexión y alargamiento. Esa energía (luz infrarroja) que se absorbe, es específicamente la necesaria para pasar de un estado de flexión a otro. Las moléculas que se encuentran en el estado de menor energía se identifican por medio del espectro de infrarrojo en donde las moléculas presentan un estado de energía superior.

La absorción de luz infrarroja por parte de una molécula requiere que el enlace que se va estimular tenga un momento dipolar para que así vibre a una frecuencia más alta. La intensidad de la absorción de luz tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar, cuanto más fuerte es el momento dipolar más intensa es la absorción. Así por ejemplo los enlaces simétricos en el doble enlace ( $C = C$ ) del trans-2-buteno no absorben en absoluto. La longitud de onda de la zona infrarroja va de 2 000 a 15 000 nm, o  $\lambda^{-1}$  de 400 a 7 000  $cm^{-1}$ . Las bandas de absorción características de casi todos los grupos funcionales orgánicos se encuentran en el intervalo de 4 000 a 800  $cm^{-1}$ . En el espectro se grafica ya sea % absorbancia o % de transmitancia Vs  $\lambda^{-1}$ .

#### **b. Determinación de Peso molecular**

Anteriormente se mencionó que una de las características más importantes de los polímeros es su alto peso molecular. Por lo tanto es importante conocer los métodos que existen para determinar el peso molecular. Estos métodos se pueden clasificar en dos:

##### **1. Métodos Químicos:**

Se determina la cantidad de grupos finales que son diferentes al resto de los grupos presentes en la cadena. Esto se puede realizar por gravimetría o por determinaciones volumétricas. Previo a la valoración de la muestra de polímero es necesario purificarlo, para eliminar los restos de monómero y otras impurezas. Además el polímero a analizar debe ser lineal, conocer su estructura química, suponer que todos los grupos funcionales finales son igualmente reactivos independientemente de la longitud de cadena.

## 2. Métodos físicos:

- a) Métodos Termodinámicos: los cuales se basan esencialmente en la ley de Raoult<sup>7</sup>, en la tabla 2.3.1.c se detallan éstos.
- b) Métodos basados en las propiedades de transporte, ver la tabla 2.3.1.c.

Tabla 2.3.1.c

Métodos Termodinámicos	i.	Presión de vapor, se mide experimentalmente la disminución de presión de vapor. Se aplica para pesos moleculares inferiores a 1000.
	ii.	Ebulloscopia, se determina de forma experimental el aumento de temperatura necesario para conseguir igualar la presión de vapor de una solución a la del solvente puro (ecuación de Clausius Clapeyron <sup>8</sup> ). En este caso es conveniente que el solvente tenga un punto de ebullición bajo para evitar degradaciones del polímero durante la determinación. Se pueden determinar Mn entre 5 000 a 10 000.
	iii.	Crioscopia, en este caso se determina el descenso en la temperatura para el punto de congelación, este decremento se calcula nuevamente con la ecuación de Clausius Clapeyron. Es conveniente que el solvente tenga un punto de fusión alto.
	iv.	Destilación isotérmica, en este método lo que se determina experimentalmente es el cambio de volumen, o la variación del peso de la solución estándar. Se colocan dos soluciones de presiones de vapor distintas y estas se igualan, por medio del intercambio de solvente por medio de destilación. Una de las soluciones contiene un polímero Mn conocido y la otra es la muestra a determinarle el peso molecular. Se suele trabajar a temperaturas de 80° C y debe ser constante.
	v.	Osmometría de presión de vapor, permite calcular pesos moleculares entre 50 y 35 000 g/mol. Se determina el aumento de temperatura resultante de la diferente velocidad de condensación entre el disolvente puro y la disolución, es decir se mide indirectamente el descenso de la presión de vapor. Se utiliza nuevamente la ecuación de Clausius Clapeyron.
	vi.	Presión osmótica, no se basa en la ley de Raoult. La disolución problema se encuentra separada por una membrana semipermeable de su disolvente puro, con lo cual se establece una diferencia de presión entre estas soluciones (presión osmótica). Experimentalmente se mide la diferencia de alturas entre los capilares. Se determina el Mn. Es una técnica lenta y poco segura.

<sup>7</sup>  $P = p^{\circ}X_1$  ( $p^{\circ}$  = presión de vapor del disolvente puro,  $X_1$  = fracción molar del disolvente)

<sup>8</sup>  $\ln (P^{\circ}_T/P^{\circ}_{T_0}) = (\Delta h_{vap} / R)(T_0^{-1} - T^{-1})$ ,  $P^{\circ}_T$  = presión de vapor a temperatura T,  $P^{\circ}_{T_0}$  = presión de vapor a temperatura  $T_0$

Tabla 2.3.1.c

Métodos basados en las propiedades de transporte	I. Ultracentrifuga, se puede determinar por medio de esta técnica tanto Mn como PDM. Se aplica un intenso campo gravitatorio que provocará tanto sedimentación como la dispersión y a la vez se aplica la luz ultravioleta para determinar la concentración de soluto con respecto a la distancia (radio).
	II. Difusión de luz de Debye, la luz se difunde por la presencia de partículas que interfieren con la longitud de onda de la luz incidente, es decir lo que se mide es la luz polarizada, determinando las intensidades luminosas difundidas. Se utilizad la luz visible en su zona roja, verde y violeta. Es necesario eliminar cualquier traza de polvo y microgeles. Se determina el Mw.
	III. Cromatografía de exclusión molecular, gracias a esta técnica es posible determinar tanto Mw como DPM. Consiste en separar las moléculas de polímero por sus tamaños, es decir por sus pesos moleculares. Esto se logra por medio de una columna constituida de partículas porosas, la cual es inerte ante el soluto. Las moléculas arrastradas por la fase móvil, pueden ser de tamaño superior a los poros y salir inmediatamente de la columna; ser más pequeñas que los poros y su tiempo de residencia aumentar o ser de un tamaño medio.

Viscosimetría (método basado en propiedades de transporte).

La viscosimetría emplea las siguientes magnitudes para la determinación de la viscosidad intrínseca  $[\eta]$ , la cual esta relacionada con el peso molecular, utiliza la viscosidad relativa ( $\eta_r$ ) donde se toma en cuenta la viscosidad del solvente

$$\eta_r = \eta/\eta_0$$

$\eta$  = viscosidad dinámica de la solución

$\eta_0$  = viscosidad del disolvente puro

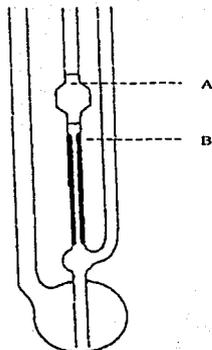
viscosidad específica ( $\eta_{sp}$ ) que se define como

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

ambas viscosidades depende de la concentración, se define el número de viscosidad como

$$\text{número de viscosidad} = \eta_{sp}/C$$

el cual proporciona la contribución de las macromoléculas del polímero en la viscosidad total de la solución. En la medición experimental, no se toma lectura directa de la viscosidad; sino que se miden los tiempos de flujo de varias soluciones a diferentes concentraciones en el viscosímetro empleado.



Entre los puntos señalados: A y B se determina el tiempo de flujo de la solución polimérica.

Figura 2.3.1.c  
Viscosímetro Ubbelohde modificado

Cada viscosímetro se debe calibrar, lo cual se realiza usando la ecuación por medio de la cual se obtiene la viscosidad de un líquido en un viscosímetro (en este caso Ubbelohde). La calibración del viscosímetro, experimentalmente se realiza midiendo los tiempos de flujo de disolventes puros de los cuales se conoce su viscosidad. De esta calibración se obtienen los valores de las constantes del viscosímetro A y B, que dependen de la geometría del mismo.

$$\eta = A\rho t - B\rho/t$$

$\rho$  = densidad del solvente puro  
 $t$  = tiempo empleado en fluir en el capilar del solvente puro  
 rearrreglando la ecuación se tiene

$$\eta/\rho = At^2 - B$$

graficando  $\eta/\rho$  Vs  $t^2$  se obtiene una línea recta con A como pendiente y B como ordenada al origen. Una vez determinadas las constantes de geometría del viscosímetro se determinan los siguientes parámetros de viscosimetría.

$$x = B/(At_0^2)$$

$t_0$  = tiempo transcurrido en el viscosímetro por el disolvente puro

$$\gamma_i = t_i/t_0$$

$t_i$  = tiempo de caída de la disolución a la concentración  $C_i$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$$\delta_i = x(1+x)(1-1/\gamma_i^2)$$

Con estos parámetros finalmente se calcula tanto  $\eta_r$  como  $\eta_{sp}$ .

$$\eta_r = \gamma_i(1+\delta_i)$$

$$\eta_{sp} = \gamma_i(1+\delta_i) - 1 = \eta_r - 1$$

Los valores de  $\eta_{sp}/C$  y  $\ln(\eta_r)/C$  Vs concentración (C) se localizan en una misma gráfica. Extrapolando a concentración nula de polímero ambas rectas, correspondientes a las regresiones lineales, se obtiene la viscosidad intrínseca  $[\eta]$ , que es la ordenada al origen. Las dos rectas deben coincidir en un mismo valor de  $[\eta]$ . Una vez encontrada la  $[\eta]$ , la dependencia de la viscosidad con respecto al peso molecular es de la siguiente forma

$$[\eta] = KM^n$$

conocida como la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.

## 2.4 Copolimerización

Es una polimerización simultánea de dos o más monómeros distintos. Los copolímeros presentan propiedades más útiles que las de los homopolímeros de los monómeros correspondientes. La tendencia de un monómero a copolimerizar u homopolimerizar, esta dada por las reactividades de éstos, las reactividades están definidas como la razón entre la constante de rapidez de homopolimerización ( $k_{AA}$ ) y la constante de rapidez de copolimerización ( $k_{AB}$ ). Estas reactividades son un factor importante en la copolimerización en cadena. La tendencia a formar parte de la estructura de un copolímero varía bastante, dependiendo del monómero, de la relación molar entre los monómeros, de las reactividades de los mismos. Además existen monómeros que difícilmente homopolimerizan, o no forman un homopolímero pero cuando reaccionan simultáneamente se produce el copolímero de un alto peso molecular, otros monómeros pueden funcionar como inhibidores durante la copolimerización. Por lo anterior se observa que la copolimerización presenta velocidades de reacción y mecanismos de reacción considerablemente diferentes a las presentadas en las homopolimerizaciones de los monómeros correspondientes. Existen diferentes tipos de copolímeros, debido a la distribución de las dos o más unidades monoméricas, puede haber copolímeros aleatorios, alternados, de bloque e injertados.

En la copolimerización por pasos no se presenta la dependencia con respecto a las reactividades en la fabricación de los copolímeros, pero al igual que la homopolimerización esta reacción tiende al equilibrio, lo cual es una desventaja, porque es posible la degradación in situ del copolímero formado. La copolimerización puede involucrar unidades repetitivas con el mismo grupo funcional como se muestra en el esquema (amida - amida),



Figura 2.4.1

La mayoría de los copolímeros comerciales están constituidos de unidades repetitivas que tienen el mismo grupo funcional. Cuando los grupos funcionales son distintos la reacción se complica ya que en el mismo sitio se debe llevar a cabo dos reacciones diferentes (ej.: amidación y esterificación). Con este tipo de copolimerización por pasos se pueden obtener copolímeros en bloque, donde éstos últimos poseen unidades monoméricas distintas. De igual forma que en una homopolimerización es necesario tener conversiones del 100 % para obtener copolímeros de grandes Mw.

La fabricación de copolímeros ha tenido un enorme éxito comercial, debido a que las propiedades del homopolímero se pueden modificar en la dirección deseada por medio de la introducción de uno o más monómeros previa y correctamente seleccionados.

## 2.5 Polimerizaciones en cadena via radicales o iones

Este tipo de reacciones la presentan los monómeros que contienen doble o triple enlace. A los monómeros que cuentan con un doble enlace carbono - carbono se les denomina vinílicos. Estos tienen la siguientes estructura general

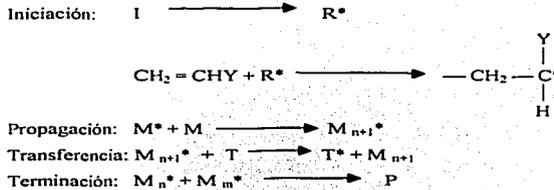


Y = puede ser: hidrógeno, alquilo, arilo, nitrilo, éster, ácido, cetona, éter o un halógeno.

El esquema de polimerización para éstos monómeros es:



Pero este es el esquema general, a continuación en la figura 2.5.1 se presentan las 3 reacciones involucradas:



I = iniciador  
 R = especie iniciadora: radical o ión  
 M = monómero  
 M<sub>n+1</sub> = cadena polimérica en propagación  
 \* = indica una especie activa: radical o ión  
 T = polímero muerto, monómero o iniciador.

Figura 2.5.1

El tipo de iniciación seleccionada es lo que determina el tipo de especie en propagación. Ahora bien la iniciación a utilizar depende del sustituyente Y del monómero. Destacando que la mayoría de los monómeros se pueden polimerizar vía radicales. La otra ruta de propagación sería vía iónica. A continuación se presenta un resumen de estos dos tipos de polimerizaciones.

Vía Radicales Libres

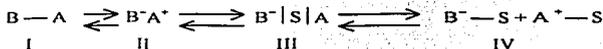
- o Proceso más utilizado en la práctica.
- o Las especies terminales en una cadena en crecimiento están realmente libres, y la polaridad del solvente parece no ejercer ninguna influencia sobre la propagación de los radicales.
- o El paso de terminación involucra dos reacciones bimoleculares entre dos especies en propagación de igual carga. Estas reacciones se denominan de combinación y desproporción.
- o El efecto de los sustituyentes, en la posición α, incrementa la reactividad del monómero hacia el ataque del radical en el siguiente orden



El orden de las reactividades de los monómeros sigue el mismo orden de incremento en la estabilización por la deslocalización del electrón, lo cual es posible por la presencia de los grupos sustituyentes. Una vez estabilizados los radicales de los monómeros, éstos se vuelven menos reactivos que el monómero del cual proceden, por lo tanto el orden en que los sustituyentes aumentan la reactividad del radical es el inverso al presentado para el monómero.

#### Vía Iones

- Utilización comercial limitada
- Los grupos terminales aniónicos y catiónicos a lo largo de toda la reacción están acompañados de sus contra iones, es decir están interaccionando. La interacción depende de la solvatación de los iones y ésta última depende de la polaridad del solvente. Se tienen 4 especies posibles en equilibrio durante la polimerización. En un principio en los iniciadores y después en las cadenas de polímero en propagación.



Especie I = compuesto de enlace covalente

Especie II = par ión de contacto o íntimo

Especie III = par ión separado por solvente

Especie IV = ión libre.

S = solvente, A = catión, B = anión

Figura 2.5.2

Si la interacción entre el contra ión y el grupo terminal de la cadena polimérica es muy fuerte (especie I) es posible que se inactive la reacción de propagación. O pueden estar muy distanciados (especie IV) haciendo más efectiva la reacción. Mientras más se tienda al enlace de tipo iónico la participación del catión es menor en la polimerización.

- En el proceso iónico las especies en propagación se terminan por la reacción con su contra ión, o con el solvente u otras especies presentes en el sistema de reacción. La reacción con el solvente y otras especies presentes sería una reacción de transferencia de cadena. Las reacciones de terminación en algunos de estos procesos iónicos no son inherentes, por lo tanto se denominan a los polímeros en propagación

como vivos. Esto es debido a que no hay forma de eliminar la carga neta del ión, sino es con su contra ión.

#### Efecto de los sustituyentes.

En el esquema 2.5.3 se muestra como se modifica el enlace  $\pi$ , según el tipo de iniciación en la polimerización de monómeros vinílicos. Es decir si se presenta una ruptura homolítica del enlace  $\pi$  se tiene una iniciación y propagación por radicales, si es ruptura heterolítica la iniciación y propagación serán de tipo iónico.

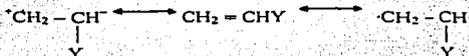


Figura 2.5.3

Pero además se debe de tener en cuenta el tipo de sustituyente Y en el monómero vinílico, para poder determinar como se altera la densidad de la nube electrónica del doble enlace y para conocer la habilidad para estabilizar ya sea el posible radical, anión o catión formado, por medio de este sustituyente Y. Así se tiene que los sustituyentes electrodonadores, como los alcóxidos, alquilo, vinilo y fenilo, incrementan la densidad electrónica en el doble enlace carbono - carbono.



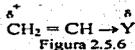
Figura 2.5.4

Como se ve en el esquema 2.5.4, el ataque probable es el de una especie catiónica, como sucede en los vinil éteres. En el esquema 2.5.5 se muestra como estos vinil éteres estabilizan la carga después de ser atacados por el catión.

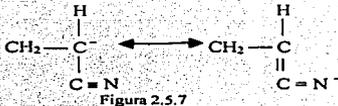


Figura 2.5.5

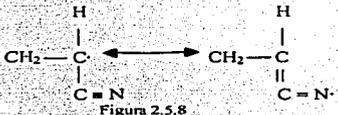
Los sustituyentes electroattractores como el grupo ciano y el carbonilo (aldehído, cetona, ácido o éster) favorecen el ataque de una especie aniónica, porque disminuyen la densidad electrónica del doble enlace como se muestra a continuación. También se encuentran dentro de este tipo de sustituyentes los fenilos y los vinilos.



Un monómero de este tipo es el acrilonitrilo, el cual una vez atacado por el anión estabiliza la carga como se muestra en seguida.



En el caso de la iniciación con radicales, la estabilización se da por la deslocalización del electrón desapareado sobre dos o más átomos en las especies en propagación (esquema 2.5.8). Esto ocurre para casi todo tipo de sustituyente. Incluso el proceso por radicales se puede ver como un caso intermedio entre los dos procesos iónicos.



Casi todos los sustituyentes son capaces de estabilizar el radical en propagación. Sin embargo los monómeros de etileno 1,2-disustituídos no polimerizan. También los compuestos del tipo  $\text{CH}_2 = \text{CX}_2$ , que tienen como X y Y grupos de mayor volumen que un metilo, polimerizan lentamente.

En la tabla 2.5.1 se presentan una lista de monómeros y los procesos por los cuales se les puede polimerizar.

Monómero	Tipo de polimerización		
	Radical	Catiónica	Aniónica
Acrilonitrilo	SI	NO	SI
Acrilamida	SI	NO	NO
1-alkil olefinas	NO	SI	NO
Acrilatos	SI	NO	SI
Aldehidos	NO	SI	SI

<sup>10</sup> Munmaya k. Mishra, "Handbook of Radical Vinyl Polymerization", pag. 8.

Monómero	Tipo de polimerización		
	Radical	Catiónica	Aniónica
1-Buteno	NO	NO	NO
1,3-Butadieno	SI	SI	SI
1,1-Dialquil olefinas	NO	SI	NO
1,3-Dienos	SI	SI	SI
Etileno	SI	NO	SI
Olefinas Halogenadas	SI	NO	NO
Isopreno	SI	SI	SI
Isobuteno	NO	SI	NO
Cetonas	NO	SI	SI
Esteres metacrílicos	SI	NO	SI
Metacrilamida	SI	NO	SI
Metacrilonitrilo	SI	NO	SI
Metil estireno	SI	SI	SI
Estireno	SI	SI	SI
Tetrafluoroetileno	SI	NO	NO
Vinil cloruro	SI	NO	NO
Vinil fluoruro	SI	NO	NO
Vinil éteres	NO	SI	NO
Vinil esterés	SI	NO	NO
Cloruro de vinilideno	SI	NO	SI
n-Vinil carbazol	SI	SI	NO
n-Vinil pirrolidona	SI	SI	NO

#### Copolimerización por radicales libres

La copolimerización se da entre monómeros que tengan grupos sustituyentes estabilizadores o que ambos monómeros no cuenten con ellos. Pero una copolimerización entre un monómero con un grupo sustituyente y otro que no tenga, es un proceso ineficaz, porque se formaría un radical poco reactivo, cuando el grupo terminal cuente con el sustituyente, el cual tendría que reaccionar con un monómero poco reactivo, como consecuencia de no contar con un sustituyente.

Este tipo de copolimerización no es tan selectiva hacia la homopolimerización de alguno de los monómeros, por lo tanto es mayor su aplicación en la fabricación de copolímeros.

#### Copolimerización iónica.

Esta tiende a la homopolimerización, regularmente los copolímeros a partir de esta copolimerización cuentan con un porcentaje mayor de uno de los monómeros. En general presentan un comportamiento ideal de copolimerización ( $r_A r_B = 1$ ). Donde  $r_A$  es la

reactividad del monómero A y de igual forma para B. Estas reacciones presentan poca tendencia a la alternancia. Son sistemas, en los cuales las reactividades ( $r$ ) son sensibles a los cambios de iniciador, del medio de reacción y temperatura. Por lo tanto el número de copolímeros obtenidos por este tipo de polimerización es muy limitado.

## 2.6 Polimerización industrial de monómeros vinílicos

Cualesquiera que sea el método a utilizar vía radicales o iones, en la industria es siempre necesario maximizar la productividad por medio de la reducción de los tiempos de reacción (tiempo de residencia) y al mismo tiempo obtener el polímero con las propiedades deseadas. En la producción industrial, los procesos comúnmente utilizados son: masa, solución, suspensión y emulsión. Se puede decir que los dos primeros procesos constituyen aquellos de carácter homogéneo, y los otros dos son procesos heterogéneos. Algunos sistemas homogéneos pueden convertirse en heterogéneos conforme la polimerización transcurre, debido a la insolubilidad del polímero en el medio de reacción.

En la tabla 2.6.1 se muestra una tabla comparativa de los métodos enunciados.

Tabla 2.6.1<sup>10</sup>

	Proceso	Ventajas	Desventajas
Sistemas Homogéneos	Masa (por lotes)	Contaminación mínima. Equipo sencillo para realizar el vaciado.	Fuertemente exotérmica. DPM amplia a altas conversiones.
	Masa (continua) Ejemplos: PE, PS, PMMA	Bajas conversiones por paso, mejor control térmico y una DPM más cerrada.	Se requiere transferencia, separación y recirculación de material.
	Solución Ejemplos: Polímeros de esteres acrílicos y de acrilonitrilo	Fácil control de calor de polimerización. La solución puede usarse directamente.	No conveniente para polímeros que requieran ser procesados posteriormente en seco, por la dificultad de remoción del solvente.

<sup>10</sup> Fred W. Billmeyer, "Textbook of Polymer Science", pag. 127

Tabla 2.6.1 <sup>10</sup>			
Sistemas heterogéneos	Proceso	Ventajas	Desventajas
	Suspensión Ejemplos: PS, PMMA, PAN, PVC, policloruro de vinilideno	Fácil control del calor de polimerización. Polímero en suspensión o granular puede ser directamente usado.	Se requiere una agitación continua. Posible contaminación por el estabilizador. Se requiere de procesos de lavado, secado y posiblemente compactación.
	Emulsión Ejemplos: PS, PMMA, PVC, poliacetato de vinilo	Rápida polimerización produce altos Mw y DPM cerradas. Fácil control de calor.	Contaminación por el emulsificante y otros, casi inevitable, produciendo un poco de color y estabilidad del mismo. Se requiere de procesos de lavado, secado y posiblemente de compactación.

## 2.7 Polimerización Aniónica de monómeros vinílicos

El hecho de que en la polimerización aniónica no se presenten reacciones de terminación se encontró en 1920 para la polimerización butadieno. Más tarde Ziegler y sus colaboradores explican en 1934 el mecanismo de la polimerización aniónica del butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno; los cuales reaccionan con sodio, litio o alquililitios. A continuación se presentan tres ejemplos de polimerizaciones aniónicas.

Polimerización del 1,3 butadieno con sodio metálico como iniciador.

La reacción de iniciación en este caso, procede por medio de la transferencia de un electrón.

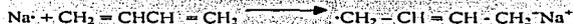


Figura 2.7.1

1. Primero ocurre la transferencia del electrón del sodio al orbital  $\pi$  del dieno, formándose un anión radical (esquema 2.7.1).

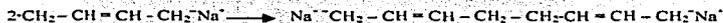


Figura 2.7.2

2. En el esquema 2.7.2 se muestra una forma como se pueden acoplar dos aniones radicales, por lo tanto la propagación ocurriría por ambos extremos del dianión formado. Esto ocurre cuando hay una alta concentración de anión radical.

<sup>10</sup> Fred W. Billmeyer, "Textbook of Polymer Science", pag. 127.

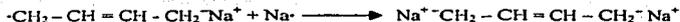


Figura 2.7.3

3. O puede ocurrir una segunda transferencia de un electrón por parte de otro átomo de sodio, formando nuevamente un dianión, que se propagará en ambas direcciones. En este caso la transferencia de los electrones es lenta por lo tanto no hay suficientes aniones radicales para acoplarse. Por eso es posible la segunda transferencia de un electrón en la superficie del sodio. Ver esquema 2.7.3.

Esta polimerización se puede llevar a cabo en THF, keroseno o n-hexano a temperatura desde  $-74^\circ \text{C}$ . En cuanto a la propagación de esta reacción se debe tener en cuenta el efecto del contra catión ( $\text{Na}^+$ ), el cual como se ve en los esquemas de las reacciones esta asociado al dianión en propagación. Pero al mismo tiempo se debe de tomar en consideración la solvatación sobre el contra catión, la cual define al mismo tiempo el tipo de ionización entre el dianión en propagación y sus dos contra cationes. Para esta reacción el sodio y la cadena en propagación se encuentran en forma de par ión separado por solvente o par ión de contacto.

En THF se presentan polímeros vivos, es decir la propagación se da hasta el consumo total de monómero; como resultado de la ausencia de reacción de transferencia de un protón del solvente hacia la cadena en propagación. Además el THF, como solvente polar, es capaz de solvatar al catión  $\text{Na}^+$  provocando así una separación entre las cargas. Los solventes no polares como keroseno y hexano permiten una asociación más fuerte entre el anión en propagación y el catión  $\text{Na}^+$ , por no presentarse una solvatación buena. En ausencia de agentes de terminación en el sistema de polimerización, incluso en THF los polímeros vivos no se encuentran en forma de aniones por siempre. Lo cual es provocado por la eliminación de un hidruro.

Polimerización aniónica del estireno en THF a  $20^\circ \text{C}$ , iniciador: n-butilitio.

Aquí el solvente, THF, tiene la facultad de evitar la asociación de las moléculas de n-butilitio, efecto que si ocurre en solvente no polares como benceno o heptano.

Reacción de iniciación:

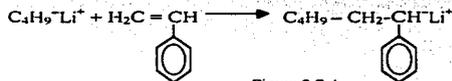


Figura 2.7.4

La asociación que ocurre previo a la reacción de iniciación entre las moléculas de n-butilitio, también se puede dar en la propagación uniéndose las moléculas de iniciador al grupo terminal en propagación, o las cadenas en propagación se pueden agregar entre ellas. Esta agregación se puede evitar como ya se vio con un solvente polar (que tiene el carácter de una base de Lewis débil), o por medio de un aumento de temperatura; ya que el equilibrio entre la agregación y las especies libres se desplaza hacia éstas últimas. En cuanto al THF como solvente, éste es altamente polar, por lo tanto favorece la existencia de las cadenas poliméricas en propagación como aniones. En estos sistemas la naturaleza del contra catión no tiene un efecto significativo en la velocidad de propagación, porque el THF es capaz de solvatar a los contra cationes y como el litio es un catión de radio pequeño, se tiene una mejor solvatación. Como resultado se tiene una cadena en propagación más reactiva.

El THF evita la agregación, gracias a los complejos que forma con las cadenas en propagación como se muestra en el esquema 2.7.5



Figura 2.7.5

A este complejo se pueden unir otras moléculas de THF, pero se encontró que la especie en la figura 2.7.5, denominada monoeterato es la más reactiva.

Esta polimerización fue investigada por Ziegler, quien notó la ausencia de reacciones de transferencia y de terminación en este sistema, siempre y cuando estuviera libre de impurezas (como agua), por tanto se obtendría un polímero con una distribución de pesos moleculares cerrada. Además se encontró que los carbaniones de poliestireno son los más estables, aunque se puede presentar la eliminación de un hidruro.

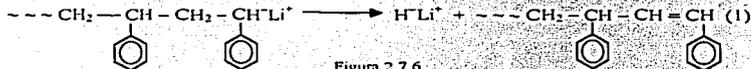


Figura 2.7.6

Posteriormente se da la abstracción de un hidrógeno alílico de (1) por medio de un carbanión activo produciendo el anión 1,3-difenilalil inactivo, que se observa en el esquema 2.7.7.

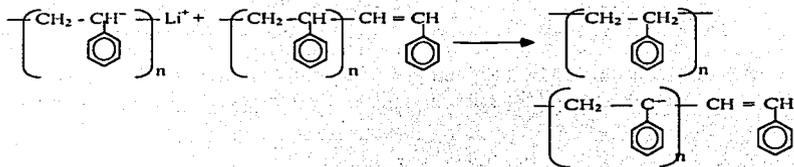


Figura 2.7.7

El hidruro de sodio eliminado es capaz de reiniciar la polimerización, sin embargo la terminación de la propagación puede ocurrir como se muestra en la figura 2.7.7, e incluso el hidruro de sodio participa en esta eliminación del hidrógeno alílico. La estabilidad de los carbaniones de poliestireno es menor en solventes polares, por lo que se observa la disminución en concentración de los carbaniones después de transcurridos pocos días a temperatura ambiente, la estabilidad puede mejorar a temperaturas bajas. La terminación en solventes polares como, éteres THF y 1,2-dimetoxietano; involucra probablemente la abstracción de un hidrógeno alfa y/o un ataque nucleofílico sobre el enlace carbono - oxígeno de los solventes. Los polímeros vivos del 1,3-butadieno e isopreno disminuyen en concentración más rápidamente que los carbaniones de poliestireno.

#### Polimerización aniónica del metacrilonitrilo<sup>11</sup>.

El metacrilonitrilo que es un monómero vinílico polar, se puede polimerizar usando como iniciador un reactivo de Grignard o sodio en amoníaco. El metacrilonitrilo además de ser un monómero polar porque cuenta con el sustituyente ciano, no posee un hidrógeno en la posición alfa evitando así la terminación de la polimerización por medio de la extracción de ese hidrógeno en la posición alfa.

La polimerización del metacrilonitrilo con BuMgBr o PhMgBr en éter, ocurre inmediatamente incluso a  $-75^{\circ}\text{C}$ , no importando el orden de la adición de iniciador y monómero. El polímero obtenido por este proceso es de aproximadamente  $M_w = 8000$ . La reacción se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno.

<sup>11</sup> R. Beaman, Journal of the American Chemical Society, Vol 70, p.p.3115 - 3118, 1948

La reacción de iniciación se muestra en el esquema 2.7.8.

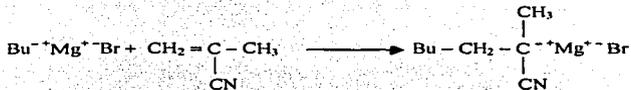


Figura 2.7.8

La terminación de esta polimerización se da al poner en contacto el polímero obtenido con una solución de cloruro de amonio, la cual funciona como agente de transferencia de protones.

La otra forma de polimerizar metacrilonitrilo vía aniónica es agregando el monómero en una solución de sodio en amoníaco líquido, en la cual se forma el anión amida ( $\text{NH}_2^{-}$ ) unido al catión  $\text{Na}^{+}$ , el anión amida funciona como iniciador.



Figura 2.7.9

La reacción de propagación se muestra en el esquema 2.7.10:

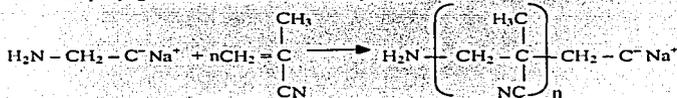


Figura 2.7.10

La polimerización se da instantáneamente y de forma cuantitativa (eficiencia de 83%). El polímero obtenido es de un peso molecular de alrededor de 100 000. Esta reacción se puede o no llevar a cabo en una atmósfera inerte de nitrógeno. La temperatura de reacción es de  $-75^{\circ}\text{C}$ . En este tipo de iniciación con complejos en amoníaco líquido, se presentan iones en contacto o separados por solvente; en lugar de especies iónicas libres. A pesar de realizarse la reacción en amoníaco como solvente, no se obtienen oligómeros en lugar de polímeros, debido a la rapidez de la reacción de propagación superior a la reacción de transferencia de un protón del solvente al anión en crecimiento. Lo cual si ocurre en el caso del estireno.

## **CAPITULO 3**

### **POLIACRILONITRILO**

### 3.1 Poliacrilonitrilo (PAN)

El AN polimeriza para formar el poliacrilonitrilo  $(-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})]_n-)$ , por medio de una polimerización de radicales libres, utilizando iniciadores orgánicos (peróxidos y compuestos azo). El valor de  $n$  esta dentro del intervalo de 500 – 5000, en el caso de las fibras comerciales el valor de  $n$  esta normalmente en el rango de 600 – 2000, lo cual es equivalente a  $M_n$  de 32 000 – 110 000.

La mayor parte de la producción del monómero acrilonitrilo, se usa en la fabricación de fibras acrílicas, constituidas de PAN atáctico. Otros usos importantes del monómero son en la producción de plásticos, elastómeros y resinas, los cuales son copolímeros de AN, los dos más importantes son: uno con butadieno y estireno; el otro solo con estireno. También se usa para fabricar fibras de carbón. Para la obtención de estas fibras de carbón se parte de una fibra que se calienta por encima de 200°C, como resultado se tiene el Black Orlon, sólido negro de alta estabilidad térmica, donde los grupos nitrilos que estaban unidos a la cadena lineal ciclan formando un polímero conjugado en peldaños. Después se vuelve a calentar a mayores temperaturas en una atmósfera de oxígeno, controlando el contenido de éste último. Así se obtienen fibras de carbón de altos módulos de resistencia.

El nombre genérico de fibras acrílicas se refiere a un copolímero: 85% de AN y 5 a 8 % de comonómeros, principalmente vinil acetato o metilacrilato o metilmetacrilato. También se agrega a estas fibras una pequeña cantidad de comonómeros iónicos (ej. Estirensulfonato de sodio) o neutros (ej. Vinil piridina, acetato de vinilo), los cuales forman parte de los centros de teñido de las fibras. La misma función ejercen los grupos terminales (ej. Sulfonatos o sulfatos) formados por los iniciadores.

Las fibras que contienen 100% de PAN, no se usan comercialmente debido a la dificultad en el proceso de teñido. Para evitar este problema ya se ha mencionado que el AN se copolimeriza por lo menos con otro monómero. El resultado es una fibra con afinidad a los colorantes. A continuación se enlistan algunos monómeros que comúnmente se copolimerizan con el AN.

<b>Hidrocarburos</b>	<b>Alcoholes</b>	<b>Eteres</b>
Estireno $\alpha$ -metil estireno Isobutileno	Alcohol alílico Alcohol metílico $\alpha$ -hidroximetilacilonitrilo alil oxietanol	Metil vinil éter Alil éteres de alcoholes amino vinil éteres de alcoholes amino Alil glicidil éter
<b>Amidas</b>	<b>Acidos (o sus sales)</b>	<b>Cetonas</b>
Acrilamida n-dimetil acrilamida n-dimetil amino propilacrilamida n-(2-hidroxietil)acrilamida	Acido acrílico Acido metacrílico Acido itacónico Ácido vinil bencensulfónico	Vinil metil cetona $\alpha$ -acetoxiestireno
<b>Aminas</b>	<b>Esteres vinílicos</b>	<b>Esteres acrílicos</b>
2-vinil piridina 2-metil-5-vinil piridina Alil dimetil amina 2-vinilquinolina	Acetato de vinilo Cloroacetato de vinilo	Metil acrilato MMA n-dimetilamino-etil acrilato Metil $\alpha$ -acetoaminoacrilato Metoxi etil acrilato Metil $\alpha$ -cloro acrilato

<b>Halogenuros *</b>	<b>Otros</b>
Cloruro de vinilo Cloruro de vinilideno	Cloruro de alil piridina cianuro de vinilideno

\* Junto con estos monómeros se obtienen las fibras modacrílicas.

Algunos nombres comerciales son Acribel, Acrilan, Courtele, Crestan, Crylor, Dolan, Dralon, Dynel, Leacril, Nitron, Nymerylon, Orlon, Redon, Tacryl, Verel, Wolcrylon, Zefran.

La polimerización del AN difiere característicamente de la de otros monómeros vinílicos, porque a pesar de ser el AN soluble en la mayoría de los solventes orgánicos y parcialmente soluble en agua, (incluso se forma un azeótropo entre el AN y el solvente), su polímero el PAN no es soluble en la mayoría de los solventes orgánicos, en agua e incluso en su monómero (caso similar al del PVC). Por esta razón, la reacción de polimerización en masa, que inicialmente es un sistema homogéneo, se vuelve heterogéneo, es decir el PAN precipita incluso a bajas conversiones. Como consecuencia la producción industrial del PAN es realizada por procesos de suspensión o emulsión vía radicales libres. El sistema en emulsión no es muy favorable debido a que el monómero forma un azeótropo con el agua,

introduciéndose ambos materiales en la micela. Después el PAN obtenido se debe separar del sistema en emulsión, lavarse y secarse. El monómero residual, se debe lavar y posteriormente romper el azeótropo formado entre el AN y el agua para poder recuperarlo, finalmente se podrá volver a utilizar ese monómero. Estos procesos encarecen el producto final. Posteriormente el PAN se disuelve en DMF, DMSO, adiponitrilo, etc, o soluciones concentradas de sales inorgánicas como  $ZnCl_2$ , NaSCN, cuaternarias de amonio etc; para estirar las fibras. También es importante que el AN se consuma en su totalidad durante la polimerización, debido a su toxicidad, lo cual es difícil de efectuar.

### **3.2 Polimerización en masa.**

Los iniciadores usuales son compuestos azo, peróxidos y sistemas redox, sin iniciadores la reacción es muy lenta. Se caracteriza por un periodo de inducción inicial, dependiendo de la temperatura y la concentración del catalizador. En este sistema precipitan las partículas de polímero, en caso de no estar estabilizadas tienden a aglomerarse y formar una pasta de polímero. Por esta razón el AN presenta un fuerte efecto de autoaceleración (efecto Trommsdorf), haciendo difícil la dispersión de calor y el control de la temperatura, causados por el incremento en la viscosidad. Este efecto de autoaceleración se incrementa a mayores concentraciones de iniciador y bajas temperaturas (sistema muy viscoso). En las partículas de polímero precipitadas, constituidas de 94% PAN y 6% AN, ocurre la propagación tanto en su interior como en la superficie. El efecto de autoaceleración en las partículas se da como consecuencia del fenómeno de oclusión de los radicales. Es decir, el movimiento de las cadenas en propagación es difícil, por lo tanto se reducen las reacciones de terminación. El grado de oclusión disminuye cuando se presentan reacciones de transferencia de cadena al monómero, por estos efectos de autoaceleración y oclusión el peso molecular aumenta, sin embargo también es posible la terminación de la polimerización cuando las cadenas apenas comienzan a formarse y precipitan, dada la composición de las partículas de polímero. Como resultado la distribución de pesos moleculares es muy amplia. Otras características de esta reacción: el oxígeno es un inhibidor muy fuerte de la polimerización, formándose peróxidos. El control de temperatura es importante tanto para la disipación del calor como para evitar la tonalidad amarilla del

polimero obtenido cuando la polimerización se realiza a altas temperaturas. El control de la temperatura también depende del tipo de iniciador utilizado. Generalmente mientras menor sea la temperatura menor es la tonalidad del polimero, por esta razón los sistemas redox son los más utilizados como iniciadores.

Debido al difícil control de la temperatura se han desarrollado procesos continuos de aplicación industrial (Montedison Fibre), utilizando iniciadores que se descomponen rápidamente a la temperatura del medio de reacción. La velocidad de iniciación se controla como consecuencia de controlar igualmente la alimentación del iniciador. Mitsubishi Rayon también ha desarrollado un proceso continuo, pero usan además de AN agua como medio.

### **3.3 Polimerización en solución.**

Este método se inicia por medio de radicales. Tiene la ventaja de permitir el inmediato proceso de estiramiento de las fibras, es decir la solución puede extruirse directamente, sin tener que separar previamente el polimero, lo cual es muy importante ya que la mayor parte de la producción de PAN se usa en la industria textil, ahorrándose así la operación de lavado y secado. Sin embargo este proceso tiene dos importantes desventajas. La primera es la baja concentración del polimero en solución, por lo tanto el estiramiento debe ser en húmedo; mas importante aun son las altas constantes de transferencia de cadena a los solventes factibles para disolver al PAN. DMF y DMSO son los solventes orgánicos principalmente utilizados en la industria, también se suelen utilizar soluciones acuosas de NaSCN,  $ZnCl_2$ ,  $HNO_3$ . Por consecuencia de las reacciones de transferencia de cadena el Mw disminuye y la velocidad de polimerización es lenta. A pesar de ser los Mw bajos, estos son similares a las que se obtienen por los procesos en masa y emulsión. Como iniciador se suele utilizar azobisisobutironitrilo (AIBN). También para propósitos de tener en la cadena polimérica sitios donde se adhieran los compuestos que dan el teñido, se suele utilizar como iniciadores persulfato y sulfito. En este caso es deseable que el solvente posea actividad de transferencia de cadena, para mantener el Mw dentro del intervalo de 40 000 -

50 000, y así asegurar que los sitios de teñido sean los suficientes en la cadena. De otra manera la concentración de tinte es muy baja en la fibra.

Courtaulds Ltd. reporta la copolimerización de AN, en una solución acuosa o alcohólica de tiocianato, usando un iniciador no oxidante, produciendo radicales libres. La reacción se lleva cabo a 75 - 80 ° C durante 3 horas. La solución se vuelve viscosa y un poco amarilla. Después de un proceso de deareación, la solución se extruye directamente. Los iniciadores que se pueden utilizar son diazoaminobenceno, diazoaminotetrazol, ácido para-aminobencensulfónico y fluoroboratos de diazonio.

La Cía. Toyo Spinning, reporta la polimerización de AN en una solución de tiocianato de calcio (aproximadamente AN 48%), temperatura de 24 °C, utilizando como iniciador rayos y de <sup>60</sup>Co. Sin embargo la conversión bajo estas condiciones es aproximadamente 3.1% por hora.

La Cía. Toyo Rayon, realiza la polimerización al 60% en solución acuosa de ZnCl<sub>2</sub> a pH 0.3, para obtener este pH se agrega HCl. Después de 2 horas de reacción, las fibras se pueden obtener por medio de una extrusión en una solución de ZnCl<sub>2</sub> al 15%.

En estos sistemas en solución además de las reacciones de transferencia de cadena, también se presentan reacciones secundarias, como la formación de cadenas pendientes de la principal. Se sugiere que la formación de estas cadenas laterales se da por la abstracción de un H' perteneciente al carbono α, el cual es atacado por un polímero radical, produciéndose así un radical para formar una cadena lateral<sup>12</sup>. Otra sugerencia es que la formación de la cadena lateral comienza en el grupo nitrilo<sup>13</sup>. Estas reacciones secundarias afectan la estructura y provocan el desarrollo de color en el polímero.

El efecto de color en el polímero, tiene alto impacto en la industria, donde se desean fibras de color blanco antes de ser teñidas, por lo tanto la formación de color en los polímeros debe prevenirse. Se ha encontrado que ácidos orgánicos e inorgánicos fuertes (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

<sup>12</sup> Investigación de Ulbricht.

<sup>13</sup> Investigación de Peebles.

ácido oxálico, ácidos dicarboxílicos) los anhídridos de los ácidos orgánicos, imidas o sales, y agentes acomplejantes son útiles en la prevención de la tonalidad amarilla del PAN.

### 3.4 Polimerización en dispersión o suspensión

En este proceso el polímero precipita muy pronto en la reacción, porque el polímero es altamente insoluble en su monómero, como consecuencia la polimerización se vuelve heterogénea, presentando además efecto muy temprano de autoaceleración. Las ventajas de este método es que el polímero puede fácilmente ser recuperado por medio de filtración, la constante de transferencia de cadena al agua es prácticamente cero, y las concentraciones de monómero usuales (agua/monómero = 1.5 a 2.5), facilitan la transferencia de calor generada por la polimerización. Después de recuperar el polímero filtrado, éste se disuelve para extraerse. El monómero que no reaccionó se puede recuperar.

Cuando se usan iniciadores inorgánicos, generalmente se está de acuerdo en que la reacción de iniciación y los primeros pasos de la polimerización ocurren en la fase acuosa. Pero conforme la reacción avanza, la propagación se da en las partículas del polímero, haciéndose cada vez menos importante la reacción en la fase acuosa.

En ausencia de agentes estabilizadores las partículas poliméricas se comienzan a aglomerar, lo cual sucede con mayor frecuencia conforme las partículas incrementan su tamaño. Como resultado se da la autoaceleración, incrementándose así el número de partículas y por lo tanto el número de lugares de reacción; para después permanecer constante. Durante este período de rapidez de polimerización constante, se llega a un equilibrio entre la aglomeración y la nucleación, por lo tanto el número de partículas permanece constante. Al final de la reacción, la rapidez disminuye porque no ocurre más la nucleación.

Du Pont de Nemours y Cia. reporta la polimerización en dispersión acuosa, usando peroxidisulfato de potasio y bisulfito de sodio a 40°C. Este par como iniciador, persulfato/bisulfito, es el más usado porque se convierte en los grupos terminales de la cadena polimérica (sulfato y sulfonato), que son factibles para el tinte ácido. Otros iniciadores utilizados son agentes oxidantes como: peroxidisulfato de amonio,  $H_2O_2$ , peróxido de benzoilo; junto con los agentes reductores como: p-tolueno sulfonato de sodio,

dióxido de tiourea. Las condiciones de reacción se encuentran dentro del intervalo de 0 ° C - 125 ° C y de 1 - 5 horas.

El tamaño de partículas obtenidas entra dentro del intervalo de 5 a 150  $\mu\text{m}$ . También pueden ocurrir reacciones de formación de cadenas laterales, pero no suceden las reacciones secundarias que forman iminas o  $\beta$ -oxonitrilo, los cuales se presentan en la polimerización en solución con solventes orgánicos. Se ha encontrado que agentes acomplejantes mejoran la reproducibilidad de la rapidez de polimerización y del Mw.

El proceso continuo involucra antes que nada la desgasificación del reactor por medio de una corriente de  $\text{N}_2$  o  $\text{CO}_2$ . Se usa como medio una solución acuosa al 0,3% de ácido sulfúrico, el catalizador en solución (15% de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y 4,22% de  $\text{NaClO}_3$  en agua), y el monómero en solución, que se vierten continuamente dentro de un reactor con agitación. Una porción de la mezcla en polimerización sale por la parte inferior del reactor, la cual esta en línea directa con un intercambiador de calor, para eliminar el calor de polimerización. El polímero que sale del reactor se descarga sobre una corriente de aire, evitando que la polimerización continúe. Estos procesos continuos tienen las siguientes ventajas sobre el proceso en lotes, mejor control del peso molecular, mayores velocidades de polimerización, distribución de tamaño de partículas más uniforme, mayores conversiones.

### **3.5 Polimerización por precipitación en sistemas no acuosos**

Se puede llevar a cabo en solventes alifáticos, aromáticos y aromáticos halogenados. Cuando se utilizan alcoholes como solventes se obtienen Mw bajos, debido a la alta capacidad de transferencia de cadena a los alcoholes. Se presentan defectos estructurales debido al medio orgánico, como son la formación de iminas, lo cual sucede igualmente en la polimerización en masa.

### **3.6 Polimerización en emulsión**

Es un sistema donde cada micela presenta las condiciones de una polimerización en masa, con la diferencia que la remoción de energía es más sencilla. Comparado con otros

sistemas la posibilidad de preparar emulsiones con PAN en altas concentraciones es limitada. Debido a que el AN es muy soluble en agua y a la pobre solubilidad del PAN en su monómero (si el PAN fuese soluble en AN se formaría las partículas de látex necesarias para este proceso); también afectan la alta polaridad del PAN y las grandes fuerzas de atracción entre los grupos nitrilos en la superficie de las partículas de polímero. Entonces para poder obtener un sistema en emulsión con el PAN, se necesitan fuertes surfactantes en grandes concentraciones. En otras condiciones, diferentes a la anterior, solo muy bajos contenidos de sólido se obtendrán. También es necesario utilizar un coloide protector para impedir la aglomeración de las micelas. Una atmósfera de  $N_2$  o cualquier otro gas inerte en el reactor previene que el oxígeno inhiba la polimerización.

Otra manera de producir una emulsión estable de PAN, es incorporando grupos iónicos o hidrofílicos como sulfonatos o carboxilatos en el polímero. Es decir realizar una copolimerización del AN con monómeros con los grupos funcionales adecuados.

Se sugiere que en este sistema es posible la desorción de radicales que se encuentren en las partículas de látex. Esta desventaja se elimina conforme se aumenta el contenido del comonómero.

Se suelen utilizar iniciadores de sistemas redox para llevar a cabo una polimerización rápida a bajas temperaturas (20 – 60 °C). El polímero es recuperado con una sal.

En la tabla 3 aparecen los procesos usados en la industria para la polimerización del AN

Tabla 3<sup>14</sup>

Polimerización en masa del AN						
No	Iniciador	Modificador	T ° C	Conversión %	Mn	Notas
1	hidroperóxido de Cumeno/sulfuro de metil sodio	2-Mercaptoetanol	40 - 60	30 - 40	26,000 - 370,000	Proceso continuo de aplicación industrial

Polimerización en solución del AN (radicales libres)						
No	Solvente	Iniciador	T ° C	Conversión %	Mn	Notas
1	DMF	Peróxido de Laurilo o AIBN	62 - 65		60,000	Patente de SNIA viscosa
2	DMF /carbonato de etileno	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> / acetilacetona	0		240,000 - 440,000	Patente de Bayer AG
3	DMF	AIBN y 2,2-azobis (2,4-dimetil)valeronitrilo	30 - 80	94	65,000	Polimerización en 2 pasos con 2 diferentes temperaturas; Patente de Toho Beslon
4	Solución Ac. HNO <sub>3</sub>	Ninguno	55 - 65		480,000	Patente de Asahi
5	Solución Ácida NaClO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			100,000	Patente de American Cyanamide

<sup>14</sup> Hans R. Kricheldorf, "Handbook of Polymer Synthesis", Part A

Tabla 3<sup>14</sup>  
 Polimerización en solución del AN (radicales libres)

No	Solvente	Iniciador	T° C	Conversión %	Notas		
6	DMF	AIBN	40 - 80	67	Patente de Rhône-Poulenc		
7	DMF /DMSO	hidroperóxido de t-butil/acetona-NaHSO <sub>3</sub> o hidroperóxido de t-butil/sulfuro de dipropilo	25 - 45	90 - 94	Patente de Eastman Kodak		
8	DMSO	2,2'-Azobis(2,4-dimetil)valeronitrilo	50 - 55	94	Patente de Industrias Toray		
9	γ-butirolactona	hidroperóxido de t-butil/sulfuro de dipropilo	45	91	Patente de Eastman Kodak		
10	Solución Ac. ZnCl <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	60		Patente de Toyo Rayon		
11	Solución Ac. NaSCN	AIBN/RHN-NHR	75 - 80	75 - 80	Patente de Courtaulds Ltd.		
12	Solución Ac. Ca(SCN) <sub>2</sub>	Rayos γ	24		Patente de Toyo Spinning		
No	Solvente	Iniciador	Aditivos	T° C	Conversión %	Notas	
13	DMF	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Ácido Oxálico /ácido nitroacético / EDTA	40	47	Los aditivos mejoran la conversión. Patente de VEB Chemiefaser-kombinat Friedrich Engels	
No	Solvente	Iniciador	Modificador	T° C	Conversión %	Mn	Notas
14	DMAC	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )SO <sub>3</sub> Na <sup>+</sup>	Dodecilmercaptano	40 - 70	25 - 40	81,000	Patente de Algemene Kunstzijde Unie N.V.

<sup>14</sup> Hans R. Kricheldorf, "Handbook of Polymer Synthesis", Part A

Tabla 3<sup>14</sup>

Polimerización en suspensión o dispersión acuosa y Polimerización por Precipitación en agua					
No	Iniciador	T ° C	Conversión %	Mn	Notas
1	AIBN o similar	60		1,350,000	PVA como estabilizador; patente de Exlan Japón
2	NaClO <sub>2</sub> / Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	33	89	75,000	pH 3; proceso continuo; patente de American Cyanamide
No	Iniciador	T ° C	Conversión %	Notas	
3	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	30 - 60	> 80	Agentes acomplejantes como aditivos, pH 1 - 3; patente de Du Pont	
4	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50 - 60	> 90	Tioles alifáticos como aditivos, pH 2 - 3; patente de Mitsubishi Rayon	
5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /NH <sub>2</sub> OH o N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /Fe <sup>2+</sup>	40 - 70	75 - 90	pH < 2; patente de Benckiser-Knapsack	
6	HO - N(CONH <sub>2</sub> XSO <sub>3</sub> )/HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	30 - 70	> 90	pH 1.5 - 4; patente de Asahi Chemical Industries	
7	HO - N(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> /HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	40 - 60	> 80	pH < 4; patente de Asahi Kasei K.K.	
8	ClO <sup>-</sup> + ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	40 - 70	~ 70	pH 3; patente de Chatillon, S.A.	
9	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	40 - 60	> 70	pH < 4; patente de Monsanto	
10	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /tioglicol	40 - 70	> 75	pH 2 - 6; patente de Bayer AG	
11	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43		pH 3.25; proceso continuo; patente de Du Pont	
12	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	80		Control de la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, origina un control de la concentración del monómero; por lo tanto [M]=constante; patente de American Viscose	
13	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sup>2+</sup>	26 T inicial		No-agitación; patente de A. Hunyar, H. Reichert	

<sup>14</sup> Hans R. Kricheldorf, "Handbook of Polymer Synthesis", Part A

Tabla 3<sup>14</sup>

## Polimerización por suspensión o dispersión y precipitación pero en medio no acuoso

No	Inicador	Solvente	Estabilizador	T ° C	Conversión %	Mn	Notas
1	Hidroperóxido de t-butil o hidroperóxido de cumeno	Hidrocarburos Alifáticos; FCKWs		20 - 50	> 60	10,000 - 23,600	Acidos carboxilicos como tricloro acético como activadores; patente de Bayer
2		Hidrocarburos Alifáticos					Se obtienen dispersiones estable de PAN; patente de ICI
3	2,2'-Azobis(2,4-dimetil)valero-nitrilo	Hidrocarburos aromáticos o etilacetato	Copolimeros de St*/AN	60			Patente de Exlan Japón
4	AIBN	Poliolos e hidrocarburos		110	- 26		Posible tanto la Homo o copolimerización; patente de Asahi Glass
5			Poli(glicoles de etileno) alcóxilados				Se obtienen dispersiones estable de PAN; patente de Union carbide
6	AIBN		Poliepóxidos (curados)	100 -120			El producto mejora la dureza del poliepóxido sin deteriorar las otras propiedades; patente de Dow Chemical

<sup>14</sup> Hans R. Kricheldorf, "Handbook of Polymer Synthesis", Part A

\* St = estireno

### 3.7 Polimerización aniónica de PAN

El AN es uno de los monómeros más reactivos hacia el ataque de catalizadores aniónicos. No sólo el grupo vinílico puede ser atacado por los aniones, sino también el grupo nitrilo, debido a esto se obtienen polímeros coloridos. Este método de polimerización no se usa industrialmente. Como iniciadores se han utilizado alcóxidos, butilitio, alcoholatos de litio cetales metálicos, soluciones de metales alcalinos en éteres, éster sodio malónico y diéster de sodio malónico, bases complejas de amidas alcalinas en alcoholes o alcoholatos, fosfinas, NaHS y KCN. En este sistema la especie en propagación es



la propagación en una polimerización aniónica es susceptible a la terminación por medio de especies donadoras de protones. Por lo tanto la mayoría de estas reacciones se lleva a cabo en solventes no próticos, tales como éteres lineales, éteres cíclicos (usualmente THF) e hidrocarburos (hexano o tolueno) o solventes que sean débiles donadores de protones. La desventaja de este sistema de polimerización aniónica, es la insolubilidad del polímero en la mayoría de los solventes, otra desventaja es la obtención de polímeros de tonalidad amarilla, y si además el medio es alcalino, se favorece la cianoetilación como reacción secundaria. Como consecuencia de las reacciones secundarias, se obtienen generalmente pesos moleculares bajos. Estos problemas se pueden eliminar si las reacciones se llevan a cabo a bajas temperaturas. Ulbricht y Sourisseau reportaron la polimerización aniónica del AN iniciada con NaHS o KCN en DMF, a  $-50^\circ\text{C}$ , obteniéndose un polímero blanco, cuando este sistema reacciona cerca de  $0^\circ\text{C}$  se obtiene un polímero amarillento.

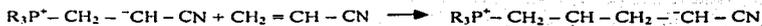
Miller reportó que no hay evidencia de cianoetilación cuando la polimerización aniónica se inicia con butilitio en una solución de tolueno a  $-78^\circ\text{C}$ . Se encontró que a estas condiciones solo el 5 % del iniciador (butilitio) produce polímeros de altos Mw, por lo tanto la distribución de Mw es amplia. Si la temperatura de reacción es de  $0^\circ\text{C}$ , se presenta la cianoetilación en un 20% dentro de la estructura del polímero.

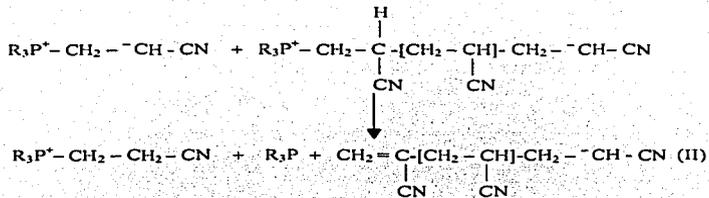
Se reportó que utilizando THF como solvente y como iniciador fluorenilitio o fenilitio, se obtienen pesos moleculares de 2 600 – 4 200. Cuando se utiliza DMF el peso molecular aumenta, en este caso la concentración del iniciador es de 1.5mmol/L. Utilizando

otros iniciadores como el ciclopentadienil litio o ciclopentadienil sodio en altas concentraciones (68 mmol/L) y DMF como solvente, el peso molecular se incrementa conforme a la concentración del monómero. Lo cual explican como resultado de la polifuncionalidad de los iniciadores.

Otros sistemas son los que emplean bases complejas de  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{LiNH}_2$  y  $\text{KNH}_2$  con alcoholes primarios y secundarios; junto con sales como iniciadores con o sin solvente. Obteniendo pesos moleculares de 97 000; para el caso específico del  $\text{NaNH}_2/\text{Et}(\text{OEt})_2\text{ONa}$  a  $-78^\circ\text{C}$ .

La polimerización usando como iniciador a las fosfinas, se propone que sigue un mecanismo por vía de zwitteriones. El zwitterion (a) inicia la polimerización (propagación) en su extremo cargado negativamente, creyendo que existe un equilibrio entre las cadenas lineales (iones libres) y cadenas cíclicas (pares iónicos), ver reacción (3). También se reportó la cantidad de fósforo en el polímero la cual es mucho menor a la esperada, según el mecanismo propuesto. Lo cual explican por medio de una transferencia de carga, es decir la carga negativa del zwitterion se transfiere a la molécula del monómero (1). Otra posibilidad del bajo contenido de fósforo se explica por la eliminación de la fosfina de la cadena polimérica(11). Esta reacción se puede llevar a cabo en cualquier momento durante la síntesis del polímero o durante la recuperación del polímero.





R = radical, puede ser fenilo o etoxi.  
P = fósforo.

En polimerizaciones iniciadas con alcóxidos, se da lugar a la terminación por transferencia de protones del alcohol y la rapidez de la reacción de terminación depende de la acidez del alcohol.

En el caso del AN, es muy difícil contar con las especies características de las polimerizaciones vivas en los sistemas aniónicos, como sucede para el caso del estireno iniciado con butilitio. Se ha sugerido que los aniones de PAN dejan de reaccionar por una transferencia de un protón proveniente de un monómero, y bajo ciertas condiciones la terminación se puede dar por ciclación.

Como cualquier polimerización aniónica, el curso de esta dependerá de la naturaleza del anión iniciador, del contra ión y del solvente.

En la tabla 3.7.1 se enlistan las investigaciones realizadas sobre polimerización aniónica de AN. En esa misma tabla (3.7.1) se muestran iniciadores comúnmente usados en otras polimerizaciones aniónicas y los pesos moleculares obtenidos en esas investigaciones.

Tabla 3.7.1<sup>15</sup>

No.	Solvente	Iniciador	Temp. °C	Conversión %	Mw o Mn	Observaciones
1	Tolueno o DMF	Compuestos Orgánicos de Li				Mecanismo de reacción Y eficiencia del iniciador en los dos distintos solventes
2	THF	Fluorenilo de litio o fenil litio	-50 a - 20		Mw = 2600 - 4200	Iniciación heterogénea. Mw disminuye conforme aumenta la temperatura.
3	DMF	Fluorenilo de litio, ciclopentadienilo de litio o sodio	-50 a - 20		Mw = 2600 - 38 000	Dependencia del Mw con respecto a la cantidad de iniciador.
4	THF	Cetales metálicos	-65 a 0			Dependencia del grado de polimerización y conversión con respecto a la [Iniciador]
5	DMF	Alcoholatos				Mecanismo de iniciación y actividad del iniciador.
6	DMF	NaHS, cianuros de metales alcalinos	-50 a 0			El grado de polimerización depende de la [monómero] y de [iniciador]
7	DMF	Esteres de sodio malónico	-40	20 - 40	Mw = 524 - 1528	Estudio cinético (dilatométrica).
8	Tolueno	Amidas y alcoholes o alcoholatos	40 - 45	60 - 100	Mn = 1000 - 97 000	
9	DMF	Alcoholatos de litio				
10	DMF	Trietilfosfina	40.8			Esquema cinética. Se propone un mecanismo por zwitterion.
11	DMF	Trietilfosfina	0 - 70	35 - 70	Mw = 450 - 72 000	Estudio del bajo contenido de fósforo, en el polímero
12	THF, DMF tolueno	Bifenil-Na, bifenil-Li, butil-Li, alcoholatos de litio				Estudio cinético de los polímeros ramificados
13	DMF	Alcoholatos de litio, compuestos orgánicos de litio				Estudio cinético. No un sistema viviente debido a la estructura del centro activo.

<sup>15</sup>Hans R. Kricheldorf, "Handbook of Polymer Synthesis", Part A, pp 294-295

## **CAPITULO 4**

### **EXPERIMENTACIÓN**

#### 4.1 Reactivos

Trietilfosfito  $(\text{EtO})_3\text{P}$ , reactivo provisto por Aldrich se destiló a presión reducida dos veces con hidruro de calcio, antes de su uso. Se sintetizaron previamente Fenildietoxi fosfina  $(\text{EtO})_2\text{PPh}$  y difeniletoxi fosfina  $(\text{EtO})\text{PPh}_2$  a partir de diclorofosfina y difenilcloro-fosfina, respectivamente, con etanol, los cuales se purificaron por medio de destilaciones a presión reducida.

El AN y DMF provistos por Celulosa y Derivados, S.A. (manufacturera de fibras acrílicas en México). El primero se destiló a presión reducida antes de su uso y el segundo se destiló solo con  $\text{CaH}_2$  antes de su uso. En cada destilación efectuada se obtenía la cabeza de la destilación, la cual no se utilizaba como reactivo sino el cuerpo de la destilación como se muestra en la figura 4.1.1:

Bromuro de tetrabutilamonio ( $\text{NBu}_4\text{Br}$  provisto por Aldrich) se secó en una estufa de vacío a  $100^\circ\text{C}$  por varias horas antes de su uso.

Metilacrilato (MA) reactivo provisto por Aldrich, se purificó por destilación a presión reducida usando hidruro de calcio como desecante.

Previo a la destilación de cada reactivo líquido fue necesario agregar el desecante (hidruro de calcio) para comenzar la eliminación de agua en cada material.

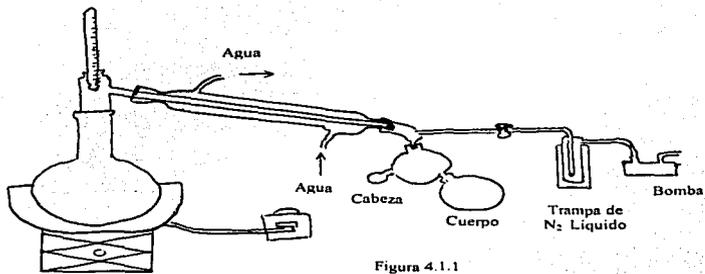


Figura 4.1.1  
Esquema de destilación a presión reducida

#### 4.2 Polimerización

La polimerización se llevó a cabo en un matraz de 100 ml de dos bocas.

- 1.- Al matraz primero se introduce la cantidad correspondiente de cada experimento del cocatalizador, la sal de  $\text{NBu}_4\text{Br}$ . También se introduce el agitador, en este caso se usó una barra magnética.
- 2.- Después se tapa el matraz y se introduce argón al sistema de reacción.
- 3.- Los reactivos se introdujeron en el matraz por medio de una jeringa a través de un tapón de hule, primero el solvente DMF; posteriormente el monómero AN y finalmente el iniciador.
- 4.- Al terminar la reacción, la solución se vierte en metanol, para precipitar el polímero.
- 5.- Se seca el polímero obtenido en un desecador conectado a vacío. Una vez seco el polímero obtenido, se pesa para determinar la conversión de la reacción.
- 6.- Por otra parte una pequeña muestra del polímero obtenido se purifica volviendo a disolver en DMF y precipitando nuevamente en metanol. Una vez seco el polímero se pesa una pequeña cantidad para disolverla en 25 mL de DMF y con solución polimérica determinar por viscosimetría el peso molecular.
- 7.- Al polímero obtenido se le tomó espectro de infrarrojo, del mismo modo se realizó con una muestra de PAN provisto por Celulosa y Derivados, S.A.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

La reacción de polimerización se llevó a cabo a temperatura ambiente y por tres diferentes métodos

- I. Cuidando que no hubiese demasiada humedad en el ambiente, además se llevó a cabo con diferentes iniciadores: TEP, DPEP y PDEP.
- II. Previo a la reacción de polimerización se aplicó calentamiento y vacío al sistema donde se realizaría la reacción, con el fin de eliminar agua adherida al material.
- III. Por destilación, debido a la humedad del ambiente, con lo cual los reactivos se reciben directamente en el matraz donde se realizaba la reacción, evitando la entrada de aire y por consecuente de la humedad, lo cual sucedía cuando los frascos donde se contenían los reactivos se abrían para tomar las alícuotas con la jeringa. Además se cuidó que no hubiese trazas de agua en el material, aplicando calentamiento y vacío.

En la tabla 4.2 se enlistan experimentos realizados y la cantidad de los reactivos utilizados en cada uno de ellos, de los cuales posteriormente se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 4.2

Iniciador TEP (EtO) <sub>2</sub> P				
No. Exp	AN (ml)	DMF (ml)	Iniciador (ml)	NBu <sub>4</sub> Br (g)
2 A	5	10	0.05	0.2
3 A	5	10	0.03	0.2
4	5	10	0.02	0.2
5 A	5	10	0.01	0.2
6	8	15	0.01	0.2
7	8	15	0.02	0.2
29	8	15	0.02	0.2
34 <sup>vc</sup>	10	20	0.04	0.3
36 <sup>vc</sup>	5	10	0.02	0.0516
37 <sup>vc</sup>	5	10	0.02	0.0750
39 <sup>vc</sup>	5	10	0.02	0.0688

Iniciador DPEP Ph <sub>3</sub> POEt				
14	5	10	0.15	0.50
15	5	10	0.05	0.45
17	5	10	0.05	0.40

<sup>vc</sup> Forma de polimerización (II) explicada en este capítulo.

**Tabla 4.2**

No. Exp	Iniciador PDEP $\text{PhP(OEt)}_2$			
	AN (ml)	DMF (ml)	Iniciador (ml)	NBu <sub>4</sub> Br (g)
18	5	10	0.05	0.45
19	5	10	0.05	0.20
27	5	10 </td <td>0.03</td> <td>0.20</td>	0.03	0.20
28 A	5	10	0.02	0.20

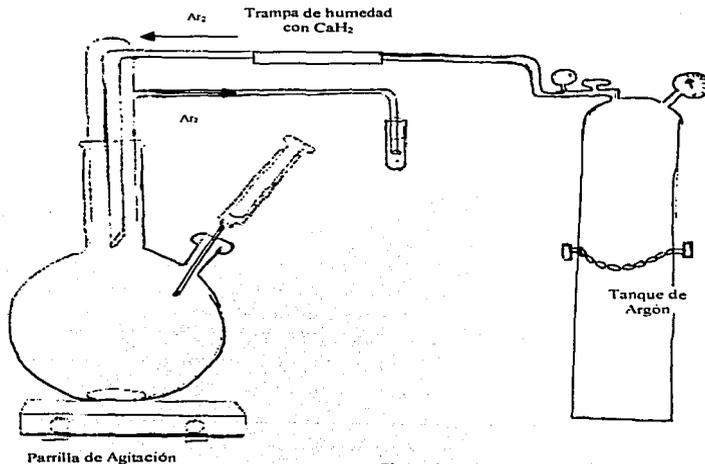


Figura 4.2.1  
Esquema del equipo montado en la polimerización

### 4.3 Peso molecular

Para determinar el peso molecular se utilizó la viscosimetría, con la cual a partir de la medición de la viscosidad de un polímero en solución, se puede calcular el peso molecular. El solvente utilizado para las determinaciones de peso molecular fue DMF. El viscosímetro Ubbelohde modificado se colocó en un baño de agua a 25° C. A este viscosímetro se

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

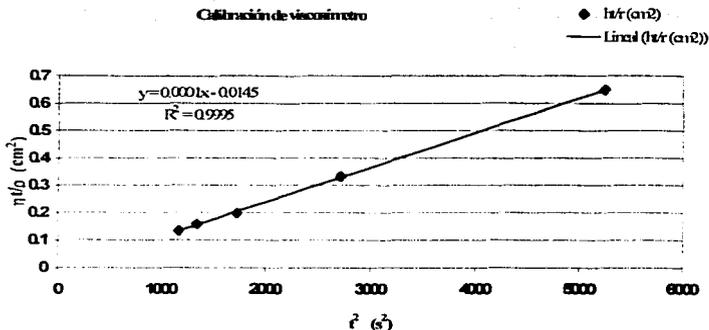
introduce un volumen conocido de la solución de polímero concentrado. Posteriormente a esa misma solución y dentro del viscosímetro se introducen volúmenes conocidos de disolvente puro, con lo cual cambia la concentración de la solución a la cual se le determinaba el tiempo de flujo.

Previo a la medición de los tiempos de flujo de las diferentes soluciones, se realizó la calibración del viscosímetro. En la tabla 4.3.1 se presentan los valores calculados para la calibración. Además se anexa la gráfica correspondiente a estos valores.

Tabla 4.3.1

Solvente	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (cP)	t (s)	t <sup>2</sup> (s <sup>2</sup> )	$\eta t/\rho$ (cm <sup>2</sup> )
Tolueno	0.8622	0.5516	52	2704	0.33267455
Acetato de Etilo	0.8946	0.4244	41.6	1730.56	0.19735122
Agua	0.997	0.8937	72.4	5241.76	0.64898576
Acetonitrilo	0.7768	0.3366	36.6	1339.56	0.15859372
Acetona	0.785	0.308	34.2	1169.64	0.13418599

Calibración de viscosímetro



$$A = 0.0001 \text{ cm}^2/\text{s}^2$$

$$B = 0.0145 \text{ cm}^2$$

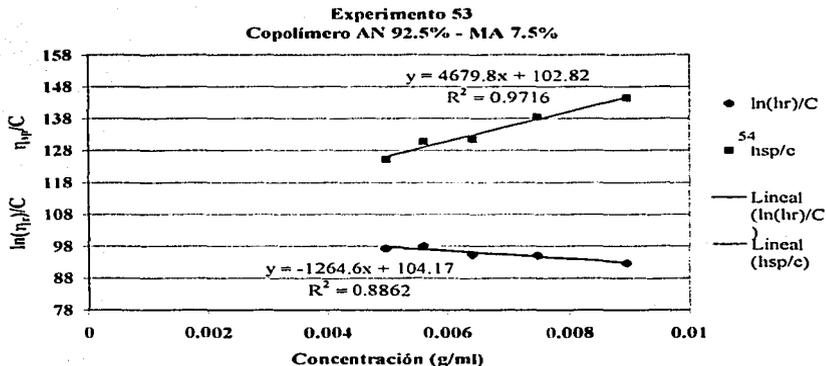
En la tabla 4.3.2 se muestra un ejemplo de los valores calculados para la determinación de la viscosidad intrínseca, la cual se obtiene de la correspondiente gráfica.

$x = 0.03063$

$t_0 = 68.8$  segundos tiempo de flujo del DMF puro

Tabla 4.3.2

$t_i$ (s)	C (g/ml)	$\gamma_i$	$\delta_i$	$\eta_r$	$\ln(\eta_r)/C$	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/C$
154	0.008964	2.2383	0.025270	2.2949	92.6712	1.2949	144.4596
136.8	0.00747	1.9883	0.023586	2.0352	95.1309	1.0352	138.5903
124	0.006402	1.8023	0.021852	1.8417	95.3784	0.8417	131.4585
116.8	0.005602	1.6976	0.020617	1.7326	98.1109	0.7326	130.7765
109.6	0.00498	1.5930	0.019130	1.6234	97.3059	0.6234	125.2005



En el experimento 53, los porcentajes de la alimentación inicial fueron: 90% AN y 10% MA.

Llevando las rectas correspondientes de las regresiones lineales a una concentración de cero, se tiene la ordenada al origen (viscosidad intrínseca), la cual para ambas rectas debe ser igual.

Una vez encontrada la  $[\eta]$ , se utiliza la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada para determinar el peso molecular. Para este polímero de AN, existen reportadas las constantes de K y a de esta ecuación, usando como disolvente al DMF y a temperatura de 25° C. Las siguientes ecuaciones fueron las usadas para este sistema.

Para el promedio numeral  $M_n^{16}$  :  $[\eta] = 39.2 \times 10^{-3} M_n^{0.75}$

Para el promedio peso  $M_w^{17}$  :  $[\eta] = 6.98 \times 10^{-2} M_w^{0.65}$

La polidispersidad se estimó del cociente de las dos anteriores.

### 4.3 Copolimerización

De igual forma a la polimerización, la copolimerización se llevó a cabo en un matraz de dos bocas de 100 ml.

- 1.- Al matraz se introduce primero tanto la barra de agitación magnética como el cocatalizador, la sal  $NBu_4Br$ .
- 2.- Después se inyectan con una jeringa los reactivos a través de un tapón de hule. 1ero el solvente DMF, 2do. los monómeros (MA-AN) y finalmente el iniciador. A continuación se enlistan algunos de los experimentos realizados y las cantidades de cada reactivo usadas.

No. Exp	Iniciador TEP (EtO) <sub>2</sub> P				
	AN (ml)	MA (ml)	DMF (ml)	Iniciador (ml)	NBu <sub>4</sub> Br (g)
53 <sup>vc</sup>	4.50	0.50	10	0.02	0.075
64 <sup>vc</sup>	4.00	1.00	10	0.02	0.075
65 <sup>vc</sup>	3.50	1.50	10	0.02	0.075
77 <sup>vc</sup>	9.50	0.50	20	0.02	0.150

- 3.- Una vez terminada la reacción, la solución se vertió en metanol, para así precipitar el copolímero. Para asegurar que solo el MA copolimerizado permaneciese en el producto precipitado y no el homopolímero, se disolvió el copolímero en acetona, donde el homopolímero de MA es soluble.

<sup>16</sup> P.F. Onion, J. Polymer Science, 22 13 1956

<sup>17</sup> L.H. Peebles, J. Polymer Science, A3 361 1965

<sup>vc</sup> Forma de polimerización (II) explicada en este capítulo.

4.- A el copolímero obtenido se le toma su espectro de infrarrojo, para lo cual se hizo una pastilla con KBr con un poco de muestra del copolímero.

También se intentó copolimerizar AN con metilvinilcetona y TEP como iniciador, pero no sucedió la copolimerización. La homopolimerización de metilvinilcetona con TEP como iniciador tampoco dio resultado.

El  $M_w$  y  $M_n$  se calcularon con las ecuaciones antes reportadas, ya que no se encontraron las constantes  $K$  y  $a$ , de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada, reportadas para este sistema.

## **CAPITULO 5**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Tabla 5.1

No. Exp y muestra	Iniciador TEP (EtO) <sub>2</sub> P						Rendimiento %	Tiempo de Polimerización (hr)	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	PD
	[AN] mol/l	[Iniciador] mol/l	[AN] [Iniciador]	M <sub>n</sub> Teórico	[NBu <sub>2</sub> Br] mol/l	[NBu <sub>2</sub> Br] [Iniciador]					
2A	5.05	0.019	260	13 820	0.041	2.13	87.6	2.0	170 000	73 700	2.3
3A	5.05	0.012	434	23030	0.041	3.55	88.8	2.0	203 000	86 000	2.4
4	5.06	0.008	651	34 600	0.041	5.3	86	2.0	164 300	71 500	2.3
5A	5.06	0.004	1302	69 100	0.041	10.6	73.7	2.0	227 000	94 500	2.4
6	5.28	0.003	2084	110 570	0.027	10.6	77.7	2.4	217 000	91 000	2.4
29-1	5.28	0.005	1042	55 280	0.027	5.3	32.6	0.7	90 500	42 700	2.1
29-2							67.6	1.3	122 000	55 100	2.2
29-3							72.9	1.7	132 500	59 400	2.2
29-4							79.8	2	141 100	62 700	2.3
29-5							92.25	4	143 200	63 500	2.3
29-6							97.64	5	148 200	65 400	2.3
34-1 <sup>VC</sup>	5.06	0.008	651	34 560	0.031	4.0	37.9	0.5	135 300	60 400	2.2
34-2							63.6	0.8	154 000	67 500	2.3
34-3							75.9	1.2	160 000	70 000	2.3
34-4							82.4	1.5	171 400	74 200	2.3
34-5							85.56	2.2	178 000	76 500	2.3
34-6							92.0	4	180 000	77 300	2.3

\* M<sub>n</sub> = moles de AN\*53  
moles de iniciador

<sup>VC</sup> Forma de polimerización (II) explicada en el capítulo 4, aplicando previo a la polimerización vacío y calentamiento en el material a utilizar.

Tabla 5.1

No. Exp y muestra	Iniciador TEP (EtO) <sub>2</sub> P						Rendimiento %	Tiempo de Polimerización (hr)	Mw	Mn	PD
	[AN] mol/l	[Iniciador] mol/l	[AN] [Iniciador]	Mn <sup>*</sup> Teórico	[NBu <sub>4</sub> Br] mol/l	[NBu <sub>4</sub> Br] [Iniciador]					
36 <sup>vc</sup>	5.06	0.008	651	34 560	0.011	1.4	21.1	2.0	205 000	86 600	2.4
37-1 <sup>vc</sup>	5.06	0.008	651	34 560	0.015	2.0	54.9	1.0	328 000	130 000	2.5
37-2							81.9	2.0	360 000	141 200	2.5
37-3							83.9	3.0	375 000	146 000	2.6
39-1 <sup>vc</sup>	5.06	0.008	651	34 560	0.014	1.8	67.4	1.0	270 000	110 000	2.5
39-2							74.6	2.0	290 300	117 000	2.5
39-3							85.8	3.0	298 000	120 000	2.5
39-4							87.2	4.0	306 200	122 600	2.5
PAN comercial <sup>18</sup>				50 000					113 000	52 000	2.2

\* Mn = moles de AN\*53  
moles de iniciador

<sup>vc</sup> Forma de polimerización (II) explicada en el capítulo 4, aplicando previo a la polimerización vacío y calentamiento en el material a utilizar.

<sup>18</sup> Poliácilonitrilo industrial proporcionado, el valor de Mw reportado fue de 50 000

Tabla 5.1a

No. Exp y muestra	Iniciador TEP (EtO) <sub>2</sub> P							Rendimiento %	Tiempo de Polimerización (hr)	Mw	Mn	PD
	[AN] mol/l	[Iniciador] mol/l	[AN] [Iniciador]	Mn Teórico	[NBu <sub>2</sub> Br] mol/l	[NBu <sub>2</sub> Br] [Iniciador]						
7 - 1 <sup>19</sup>	3.19	0.006	521	27 640	0.033	5.3	65.6	2.8	141 000	63 000	2.2	
7 - 2	5.86	0.005	1230	65 140	0.025	5.3	29.7 <sup>20</sup>	3.5	160 000	70 000	2.3	
7B - 1	3.19	0.006	521	27 640	0.033	5.3	26.3	1.6	108 000	50 000	2.2	
7B - 2 <sup>21</sup>							71.5	2.1	157 000	69 000	2.3	
7B - 3	6.2	0.005	1345	71380	0.024	5.3	62.4 <sup>22</sup>	4.9	230 000	95 000	2.4	
30 - 1	5.28	0.005	1042	55 280	0.027	5.3	56.3	0.7	119 000	54 000	2.2	
30 - 2 <sup>23</sup>							89.25	2.0	156 000	68 300	2.2	
30 - 3		0.002	2330	123 600	0.012	5.3	53.01 <sup>24</sup>	5.5	167 000	73 000	2.3	
30 - 4							57.91	6.5	172 000	74 500	2.3	
30 - 5							67.35	20.3	270 000	109 500	2.5	

$$^* Mn = \frac{\text{moles de AN} \cdot 53}{\text{moles de iniciador}}$$

<sup>19</sup> Después de tres hr de polimerización 4 mL de AN se agregaron al sistema de reacción (volumen inicial: 4ml AN + 15ml DMF)

<sup>20</sup> Este resultado no es congruente, pero quizás se pueda explicar que después de 40 minutos de agregado el monómero extra se precipita todo el PAN, por lo tanto quizás la mayoría de ese monómero no reaccionó. Conclusión se debió dejar reaccionar por más tiempo.

<sup>21</sup> Después de 2.2 hr de polimerización, 4 ml de AN se agregaron al sistema (volumen inicial: 4ml AN + 15 ml DMF)

<sup>22</sup> Situación similar a la nota 17.

<sup>23</sup> Después de 3.5 horas de polimerización, se agregaron 8 ml de AN y 15 ml de DMF al sistema (volumen inicial: 8 ml AN + 15 ml DMF)

<sup>24</sup> Los resultados de rendimiento posterior al punto donde se agregaron más reactivos, no son congruentes, pero se pueden explicar si se considera que algunas cadenas de polímero ya no están muertas, el iniciador disponible ya ha reaccionado en su totalidad ya sea para formar PAN o en reacciones secundarias, por lo tanto aproximadamente un 30% del AN agregado permanece como monómero sin reaccionar.

Tabla 5.2

Iniciador DPEP Ph <sub>2</sub> POEt												
No. Exp y muestra	[AN] mol/l	[Iniciador] mol/l	[AN] [Iniciador]	Mn Teórico	[NBu <sub>3</sub> Br] mol/l	[NBu <sub>3</sub> Br] [Iniciador]	Rendimiento %	Tiempo de Polimerización (hr)	Mw	Mn	PD	
14	5.01	0.046	109	5 800	0.102	2.2	94.6	3.0	64 000	32 000	2.0	
15	5.05	0.015	328	17 410	0.093	6.0	81.2	4.0	105 000	48 000	2.2	
17	5.05	0.015	328	17 410	0.082	5.4	52.9	5.0	69 000	34 000	2.0	

Tabla 5.3

Iniciador PDEP Ph(OEt) <sub>2</sub>												
No. Exp y muestra	[AN] mol/l	[Iniciador] mol/l	[AN] [Iniciador]	Mn Teórico	[NBu <sub>3</sub> Br] mol/l	[NBu <sub>3</sub> Br] [Iniciador]	Rendimiento %	Tiempo de Polimerización (hr)	Mw	Mn	PD	
18	5.05	0.017	292	15 500	0.093	5.4	95.8	5.0	89 000	42 000	2.1	
19	5.05	0.017	292	15 480	0.041	2.4	95.3	4.0	162 000	70 500	2.3	
27-1	5.05	0.01	486	25 800	0.041	4.0	75.8	2.0	169 000	73 200	2.3	
27-2							85.4	4.0	174 000	75 000	2.3	
28A-1	5.06	0.007	729	38 700	0.041	5.9	73.7	2.0	134 200	60 000	2.2	
28A-2							87.8	4.0	166 000	72 000	2.3	

$$Mn = \frac{\text{moles de AN} \cdot 53}{\text{moles de iniciador}}$$

## Copolimero AN-MA

Iniciador TEP (EtO)<sub>2</sub>P

Tabla 5.4

No Exp	[AN] mol/l	[MA] mol/l	[Iniciador] mol/l	$\frac{[AN]}{[Iniciador]}$	$\frac{[MA]}{[Iniciador]}$	Mn** Teórico	[NBu <sub>4</sub> Br] mol/l	$\frac{[NBu_4Br]}{[Iniciador]}$	Rendimiento %	Tiempo de Polimerización hr	Mw	Mn	PD
53 v <sup>c</sup>	4.55	0.37	0.008	586	47	35 170	0.016	2.0	21.4	23.5	76 400	36 800	2.1
64	4.05	0.73	0.008	506	91	34650	0.016	2.0	1.57	24	-	-	-
65	3.50	1.10	0.008	438	138	35100	0.016	2.0	1.40	24	-	-	-
77	4.81	0.18	0.004	1 237	47	70 000	0.016	2.0	32.2	47	35 500	19 000	1.8

En los experimentos 64 y 65, la cantidad de copolimero obtenida no fue suficiente para realizar la determinación del peso molecular, es por eso que no aparecen reportados estos datos.

$$^{**} Mn = \frac{\text{moles de AN} \cdot 53}{\text{moles de iniciador}} + \frac{\text{moles de MA} \cdot 86.09}{\text{moles de iniciador}}$$

<sup>v<sup>c</sup></sup> Forma de polimerización (II) explicada en el capítulo 4, aplicando previo a la polimerización vacío y calentamiento en el material a utilizar

En la siguiente tabla 5.5 se pretende ilustrar la falta de reproducibilidad de resultados presentada durante la realización de este trabajo.

Tabla 5.5  
Iniciador TEP (EtO)<sub>2</sub>P

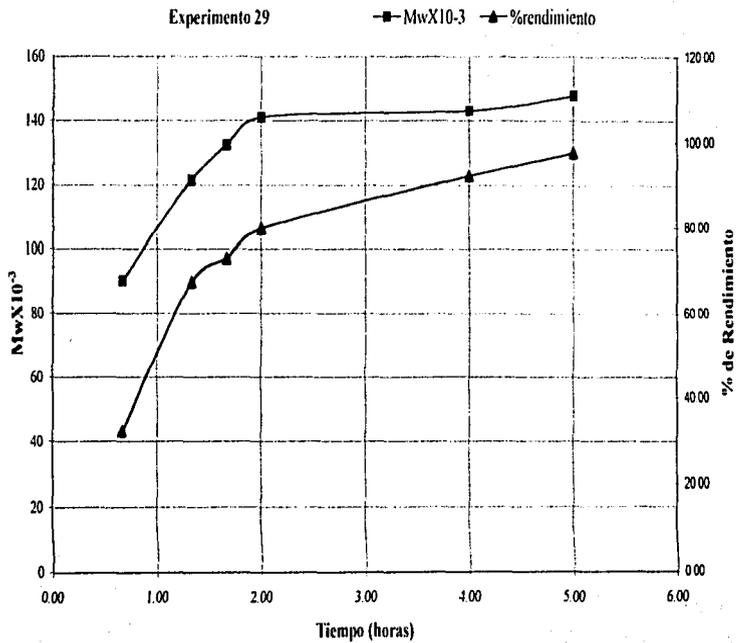
No Exp	[AN] mol/l	[Iniciador] mol/l	[AN] [Iniciador]	[NBu <sub>2</sub> Br] mol/l	Tiempo de Polimerización hr	Rendimiento %	Δ%	Mw	Δ%	Mn	Δ%
3	5.05	0.012	434	0.041	2.0	8.25		25 700		12 800	
3A	5.05	0.012	434	0.041	2.0	88.8	980	203 000	690	86 000	620
29-1	5.28	0.005	1042	0.027	0.7	32.6		90 500		42 700	
30-1	5.28	0.005	1042	0.027	0.7	56.3	72.7	119 000	31.5	54 000	26.5
29-4	5.28	0.005	1042	0.027	2.0	32.6		141 100		62 700	
30-2	5.28	0.005	1042	0.027	2.0	89.25	174	156 000	10.6	68 300	8.9

Iniciador PDEP PhP(OEt)<sub>2</sub>

No Exp	[AN] mol/l	[Iniciador] mol/l	[AN] [Iniciador]	[NBu <sub>2</sub> Br] mol/l	Tiempo de Polimerización hr	Rendimiento %	Δ%	Mw	Δ%	Mn	Δ%
28	5.06	0.007	729	0.041	2.0	76.3		72 000		35 000	
28A	5.06	0.007	729	0.041	2.0	73.7	3.5	134 200	86.4	60 000	71.4

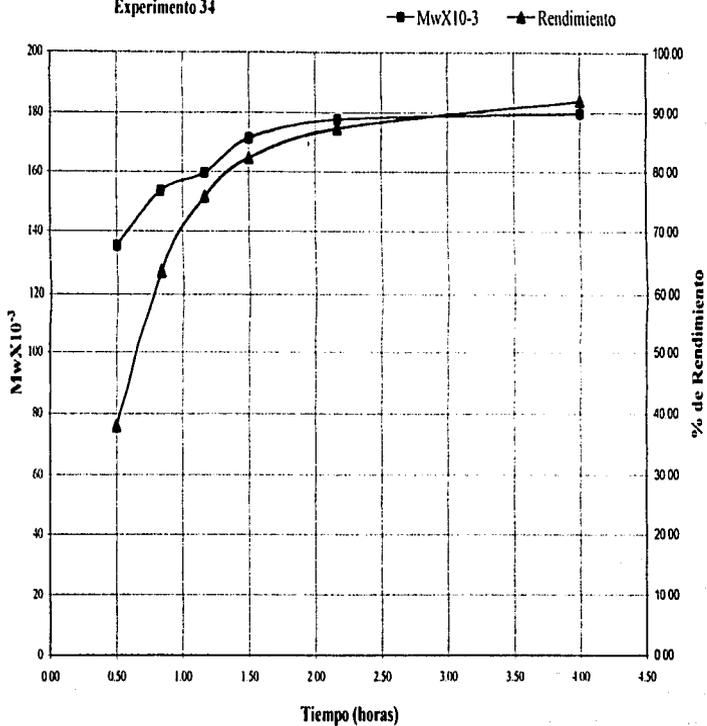
$$\Delta\% = \frac{|\text{Resultado del 1er. Experimento} - \text{Resultado de la repetición del Experimento}|}{\text{Resultado del 1er. Experimento}} * 100$$

El menor resultado de entre los dos experimentos comparados



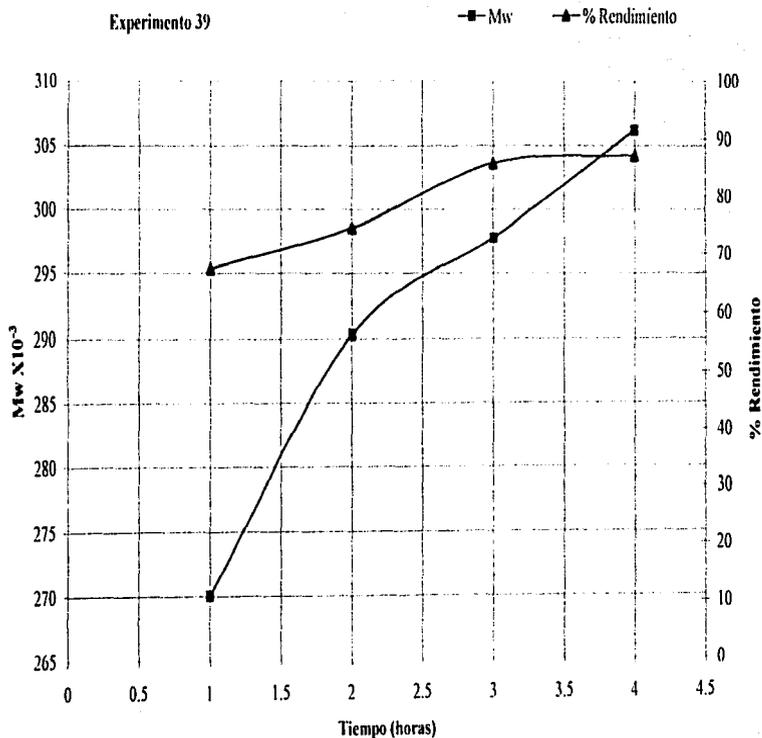
Grafica 5.1

Experimento 34



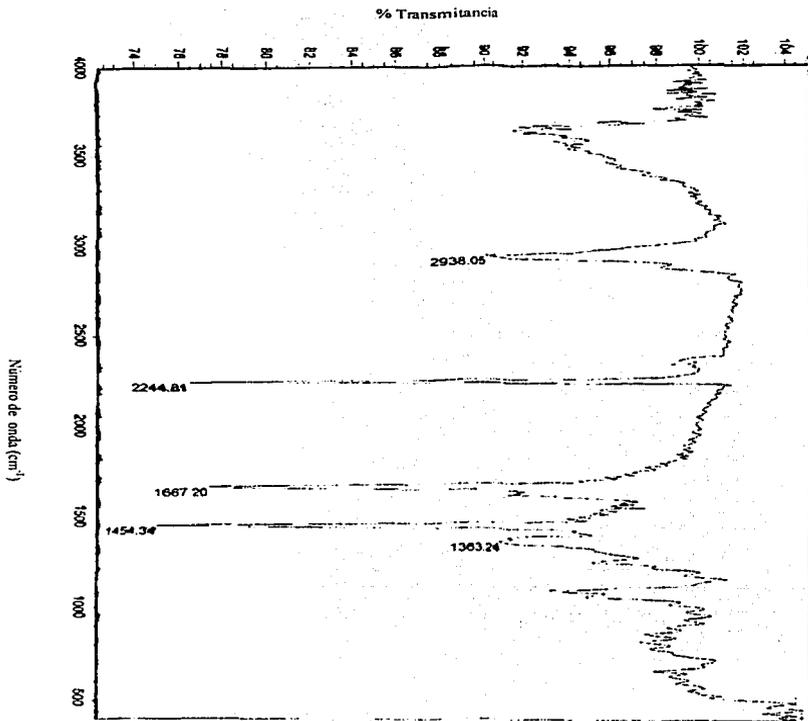
Grafica 5.2

Experimento 39



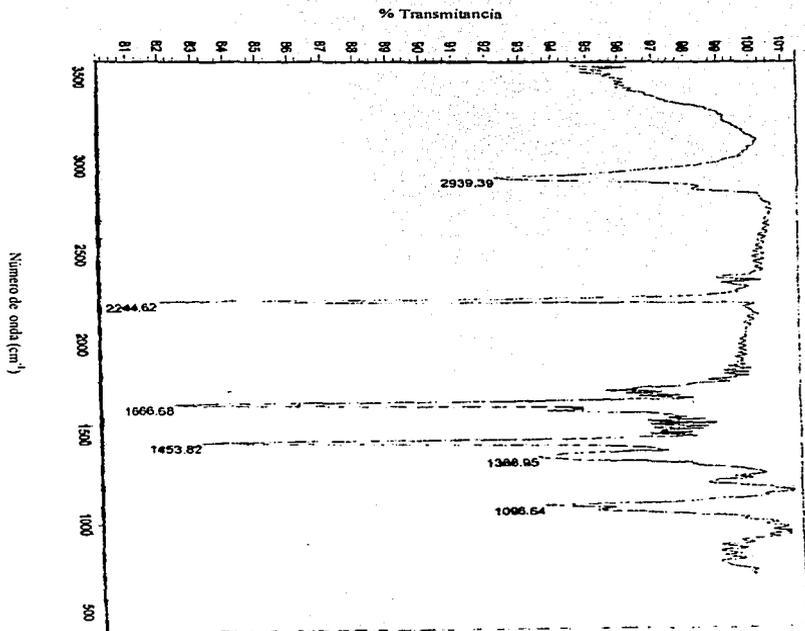
Gráfica 5.3

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



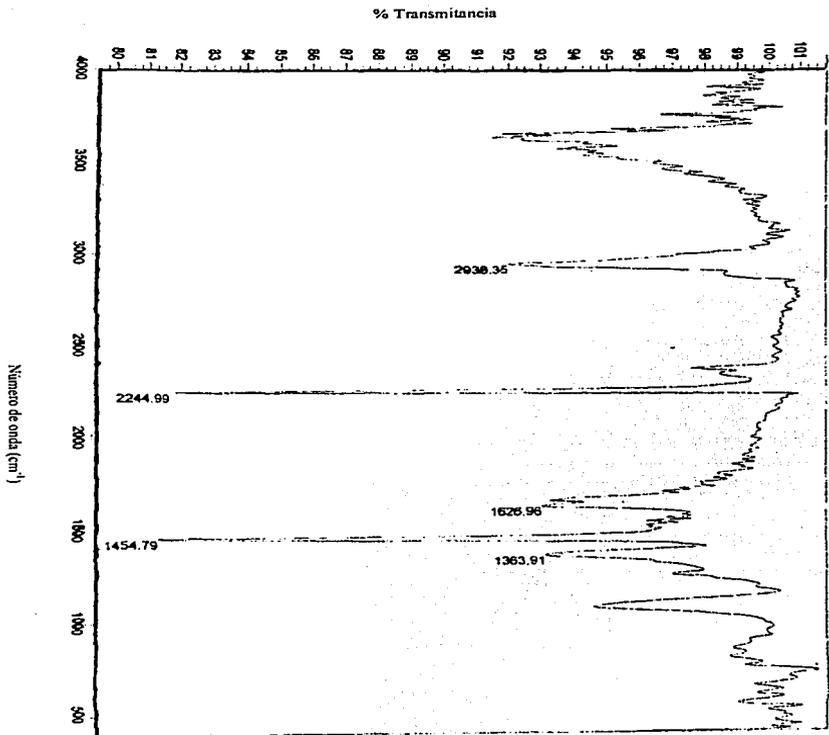
Espectro 5.1  
Homopolimero de AN. Exp 10, iniciador Ph<sub>2</sub>POEt  
Tonalidad del polimero amarilla.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



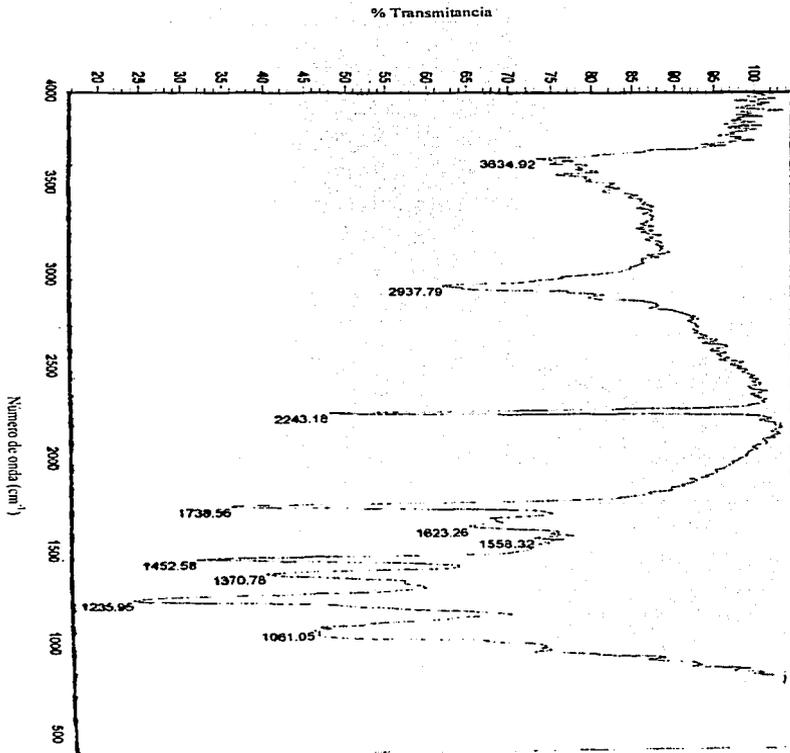
Espectro 5.2  
Homopolimero de AN, Exp 19, iniciador PhP(OEt)<sub>2</sub>  
Tonalidad del polimero amarilla.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



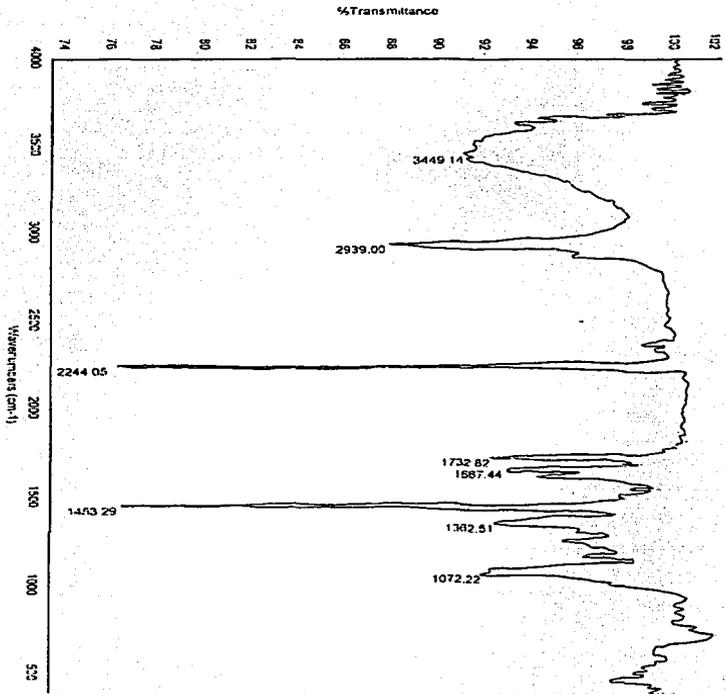
Espectro 5.3  
Homopolimero de AN. Exp 37, iniciador P(OEt),  
Tonalidad del polimero blanca - levemente amarilla.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

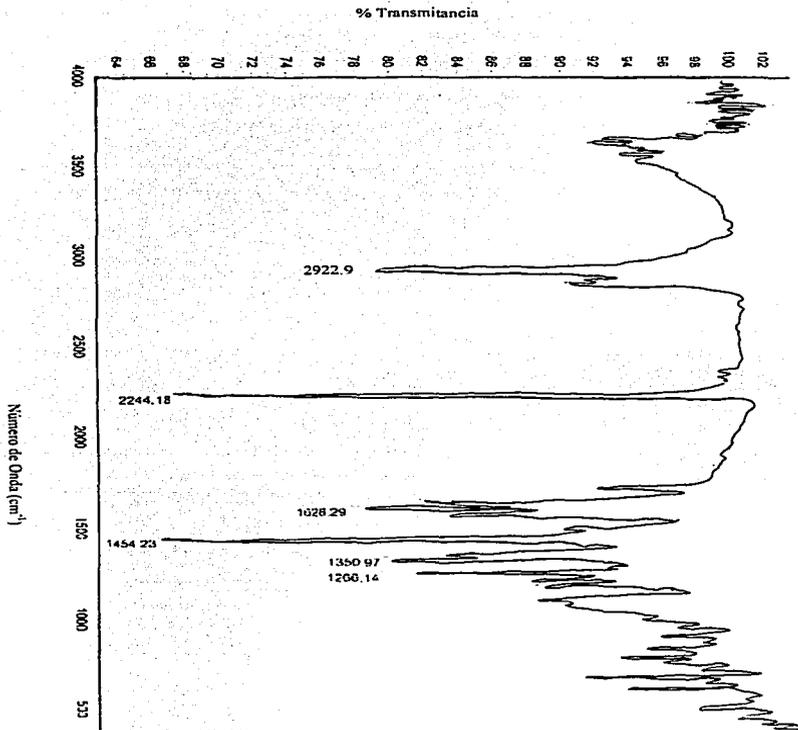


Espectro 5.4  
Fibra industrial de PAN

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Espectro 5.5  
 Experimento 53  
 Copolimero AN-MA (92.5% - 7.5%)



Espectro 5.6  
Experimento 77  
Copolimero AN-MA (96.3% - 3.7%)

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

## Discusión

La tabla 5.1 y gráficas 5.1 - 5.3 presentan los resultados experimentales y curvas de la conversión de polimerización con TEP. En todos los casos la polimerización es bastante lenta, tomando varias horas para conseguir conversiones por encima del 90%. En el caso de la polimerización "viva" aniónica del estireno en THF usando butil litio la polimerización se completa instantáneamente. Sin embargo, el peso molecular del PAN incrementa con el tiempo de polimerización como se esperaría para una polimerización aniónica viva. El peso molecular experimental es superior al teórico, el cual fue calculado a partir de la razón entre monómero e iniciador; esto se ve claramente en los Experimentos 34, 37 y 39. Esto indica que no todas las moléculas de iniciador participan en la iniciación. Una gran proporción del iniciador se consume en la formación de especies inactivas. Se supone que se forman oligómeros cíclicos (figura 5.1), especialmente dimeros.

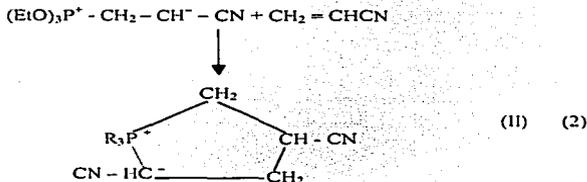
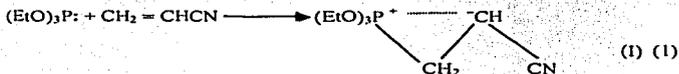


Figura 5.1

La polidispersidad de cada polímero es de aproximadamente 2.3, la cual es bastante grande para una polimerización aniónica, y es la misma que la correspondiente para el poliácilonitrilo vía polimerización por radicales libres. Esto indica que la iniciación no es instantánea como en el caso de una polimerización aniónica viva ordinaria de monómeros de hidrocarburos, donde cada molécula del iniciador participa en el paso de la iniciación

una vez. Es decir, habrá tantas cadenas de polímero como moléculas de iniciador hayan y el peso molecular se aproxima con

$$PM = \frac{[M]}{[I]}$$

o grado de polimerización, es por lo tanto el mecanismo de esta polimerización diferente de la del estireno. En este caso, TEP se adiciona en un principio al AN para formar el carbanión (I) (reacción 1) lo cual no sucede instantáneamente, y el dímero (carbanión I) no es muy reactivo como zwitterion debido a la interacción entre los iones (+) y (-), ocasionando que la formación de la especie dimérica (II) (reacción 2) sea lenta. El dímero II no es muy reactivo para formar el trímero, porque continúa como un zwitterion, y además esta especie puede dar lugar a la formación del dímero cíclico. Entonces parece que algunos de los trímeros son capaces de propagar la polimerización. El carbanión terminal en la cadena polimérica cuenta con su contra catión, el cual puede ser el catión de fósforo, y la adición del bromuro de tetrabutilamonio reemplazará al contra catión del fósforo por el catión amonio (figura 5.2). Se encontró en una investigación previa utilizando bromuro de tetraetilamonio, que el bromuro de etilo se libera en el sistema de polimerización <sup>25</sup>.

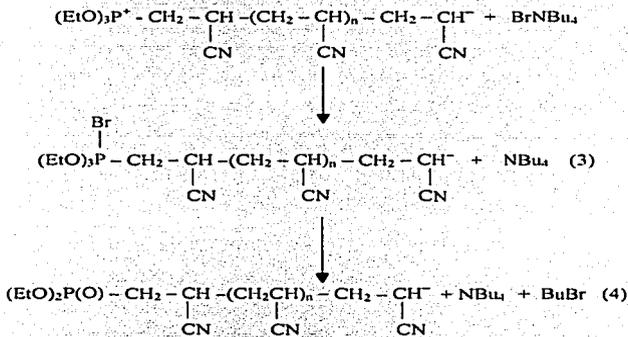
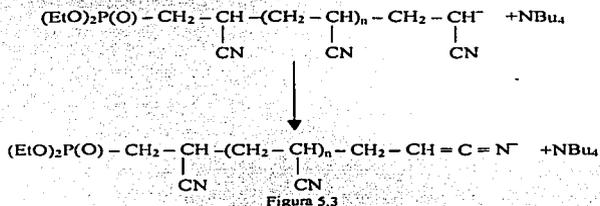


Figura 5.2

<sup>25</sup> T. Ogawa & J. Romero, European Polymer Journal, Vol. 13 p.p. 419 - 421, 1977

Se cree que la interacción del carbanión con su catión amonio es más débil que catión de fósforo, porque el catión amonio no tiene orbitales d pertenecientes al nitrógeno para combinarlos con el carbanión.

Con respecto a la terminación, se tienen tres procesos por medio de los cuales la propagación de la polimerización se trunca. En el primero de éstos se asume una terminación debida a la formación de un anión imino (figura 5.3), el cual no es capaz de continuar adicionando monómeros a la cadena del polímero. La ligera tonalidad amarilla en el PAN obtenido sugiere este tipo de terminación.



Ya que es muy difícil técnicamente eliminar trazas de agua y se considera que el sistema contiene trazas de agua, en reactivos y material de vidrio; se sugiere una segunda causa de terminación por la presencia de las trazas de agua. Los protones ( $\text{H}^+$ ) del agua atacan al carbanión terminal de la cadena polimérica. El anión hidroxilo que se forma no es lo suficientemente nucleófilo para iniciar la polimerización. La reacción que esquematizaría esta terminación se muestra en la figura 5.4.

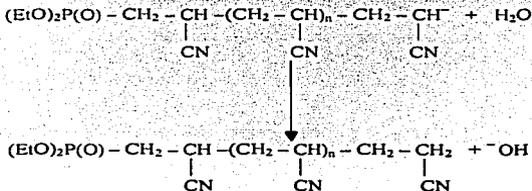


Figura 5.4

Un último proceso de terminación consiste en el ataque del contra catión de fósforo (cuando no se libero bromuro de butilo) sobre el carbanión terminal. En este caso más que una terminación se tendría el acoplamiento de dos cadenas en crecimiento, por lo tanto se neutraliza el carbanión terminal de una de las cadenas, pero el otro continuará siendo un carbanión capaz de continuar la propagación. El resultado neto de esta terminación sería el incremento en el peso molecular de la cadena polimérica resultante. Este proceso se esquematiza en la siguiente figura (5.5).

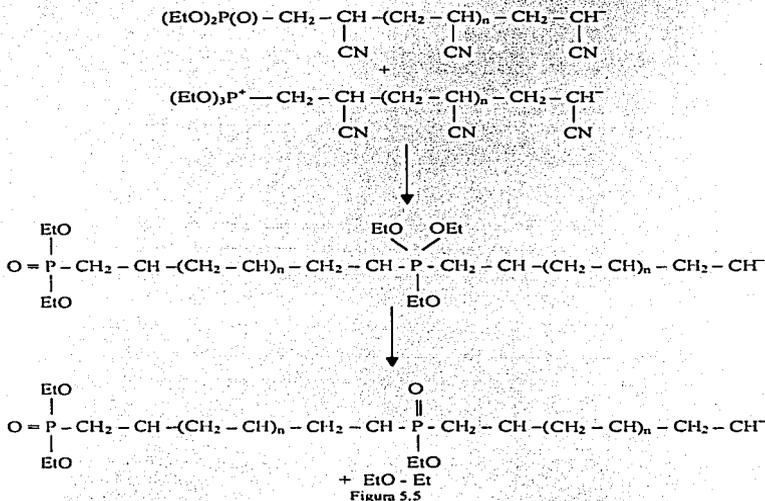


Figura 5.5

El incremento en el peso molecular con respecto al tiempo de polimerización, indica que la propagación del carbanión es aun "viva" a pesar de los largos tiempos de polimerización. Para observar si el carbanión continua vivo, se agregó AN al sistema después de que prácticamente se consumiera todo el monómero. El resultado de este experimento se

presenta en la tabla 4.1 a. El peso molecular incrementa considerablemente después de la adición del monómero, indicando que la polimerización es viva.

En las tablas 5.2 y 5.3 se presentan los resultados usando dos diferentes compuestos trivalentes de fósforo como iniciadores. Se sabe que la trifenilfosfina (TPP) también puede iniciar la polimerización de AN<sup>26</sup>, pero los resultados obtenidos son pobres, el polímero obtenido es colorido y de bajo peso molecular. Como se puede ver en ambas tablas el PDEP y el DPEP también originan polímeros de altos pesos moleculares, pero con PDEP se obtuvieron mejores resultados que con DPEP. Al parecer el grupo fenilo reduce la capacidad de iniciación en las especies iniciadoras, probablemente porque este grupo disminuye la basicidad de estos compuestos. Por lo tanto se concluye que el mejor iniciador es el TEP.

Observando los espectros de infrarrojo (5.1 a 5.4) se puede detectar la clara presencia del grupo nitrilo en aproximadamente 2240 cm<sup>-1</sup>, pero además de esta señal se presenta otra banda de absorción en alrededor de 1660 cm<sup>-1</sup> que conforme aumenta la tonalidad del color amarillo más fuerte es la señal de absorción. Dadas estas características en los espectros de infrarrojo y por la polaridad del grupo nitrilo, es decir



se sugiere un ataque del carbanión sobre el grupo nitrilo como se muestra en la figura 5.6.

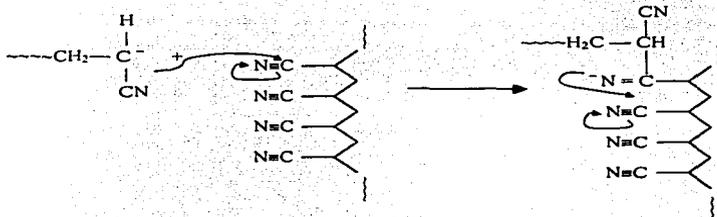


Figura 5.6

<sup>26</sup> A. Dutta, P. K. Mahato y N.N. Dass, European Polymer Journal, Vol. 27 No.6, pp 465-469, 1991

Como se observa en la figura 5.6, se propone una ataque del anión imino sobre otro carbono de un grupo nitrilo adyacente, y de ese forma continuar sucesivamente.

Posteriormente en presencia de trazas de agua, la formación de ciclos pendientes de la cadena principal del polímero se detiene. Ver figura 5.7.

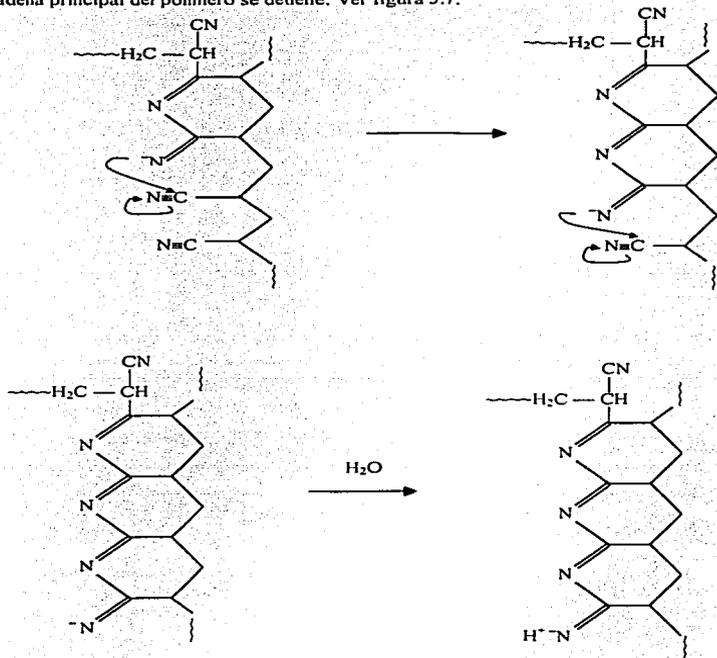


Figura 5.7

Es decir se propone la formación de grupos imina conjugados, los cuales presentan absorción de energía infrarroja entre 1640 a 1690  $\text{cm}^{-1}$ . Además con este mecanismo se propone la ramificación de las cadenas lineales del polímero.

En cuanto a los experimentos de copolimerización con MA como comonómero, de los espectros de infrarrojo (5.5 a 5.6), se puede afirmar que si ocurrió esta copolimerización debido a la presencia de la señal en aproximadamente 1730  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al carbonilo (C = O) del ester del MA (ver figura 5.8, estructura del MA) e igualmente que para el caso del homopolímero del AN, en los espectros de los copolímeros se observa la señal asociada a la formación de iminas conjugadas.

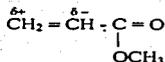


Figura 5.8

Dados los bajos pesos moleculares de estos copolímeros obtenidos y a la débil señal de absorción correspondiente al carbonilo del ester del acrilato de metilo; observamos que la copolimerización de estos dos monómeros es difícil de llevar a cabo, lo cual es causa de una mayor densidad electrónica en el doble enlace del MA, ya que el grupo metoxilo junto con el doble enlace aportan sus electrones al grupo carbonilo. Mientras que el grupo (-CN) es un aceptor de electrones más fuerte en comparación con el grupo ester, por lo tanto la densidad electrónica en el doble enlace del AN es menor.



Figura 5.9

Con la previa comparación de los comonómeros podemos decir que los iniciadores utilizados prefieren atacar el carbono más deficiente en electrones, correspondiente al del monómero del AN. Incluso se realizó la homopolimerización del MA con TEP, sistema del cual no se obtuvo el PMA, es decir no sucedió la homopolimerización. Como se muestra en la figura 5.10.

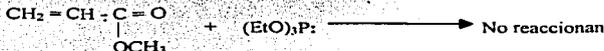


Figura 5.10

Por las características propias del AN y MA, y la evidencia de la no homopolimerización del MA con TEP, se sugiere el siguiente mecanismo de reacción para la copolimerización.

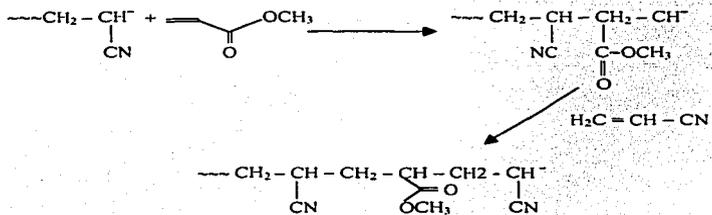


Figura 5.11

## **CAPITULO 6**

## **CONCLUSIONES**

El trabajo aquí expuesto pretendió presentar otra forma de sintetizar PAN. Sin embargo durante el periodo de experimentación se pudo corroborar la dificultad de reproducir los resultados. Lo cual se ataña a no poder controlar la humedad en el ambiente circundante al lugar donde se llevaron a cabo los experimentos. También puede ser consecuencia de las trazas de H<sub>2</sub>O presentes en los reactivos y material de vidrio. Tomando en cuenta este factor no controlado y el error humano en todo el trabajo experimental, podemos concluir lo siguiente del trabajo presentado.

- Se logró polimerizar AN, obteniendo en la mayoría de los experimentos realizados pesos moleculares superiores al correspondiente del PAN industrial proporcionado. Excepto en el caso en el cual el iniciador utilizado era Ph<sub>2</sub>P(OET).
- Con respecto a los tres iniciadores utilizados, es definitivo que con el TEP se obtuvieron los mejores resultados, siendo el experimento 37 el mejor resultado, superando en 230% el peso molecular del PAN industrial. Utilizando el PhP(OET)<sub>2</sub> como iniciador también se obtuvieron pesos moleculares superiores en un 50% al correspondiente al PAN industrial. Además de conseguir PAN de alto peso molecular, se tiene una polidispersidad de 2 a 3, la cual no es tan amplia como la que se puede presentar en una polimerización por radicales libres. Entonces estos dos iniciadores son lo suficientemente básicos para poder propiciar la reacción de iniciación a diferencia del Ph<sub>2</sub>POET, que como se vio en el capítulo 5, sus grupos fenilos disminuyen su actividad como un agente nucleofílico.
- A pesar de no haber registros de temperatura de reacción, fue evidente el carácter exotérmico de la polimerización, tanto porque cualitativamente el matraz donde se llevó a cabo la reacción si experimentaba un aumento de temperatura, como por la tonalidad amarilla en la mezcla de reacción; lo cual indicaba la formación de iminas como resultado de reacciones secundarias de tautomerización en el grupo ciano.
- Con respecto a la temperatura ambiente a la cual se llevaron las reacciones, no fue lo suficientemente baja para evitar la formación de iminas, por lo tanto, como la literatura de las polimerizaciones aniónicas indica se debió trabajar a temperaturas inferiores a 0° C para obtener PAN blanco. Sin embargo temperaturas bajas dificultarían la agitación, ya que durante la reacción la viscosidad de la mezcla de reacción cambia bastante, a pesar de estar la solución a 30% de concentración de

monómero. Una mala agitación a bajas temperaturas probablemente se reflejaría en polidispersidades superiores a las aquí obtenidas.

- Es también un factor con demasiado efecto en el resultado final de la reacción, la presencia de  $H_2O$ . Su carácter como agente de terminación de las polimerizaciones aniónicas fue confirmado. Por lo tanto recomiendo para próximas investigaciones procurar utilizar una cámara de vacío donde realizar la reacción e introducir a la misma un gas inerte; como se hizo en este caso.
- En las últimas experimentaciones realizadas el tiempo de reacción fue superior a 24 horas, sin embargo los pesos moleculares obtenidos no aumentaron. Observando los resultados de los experimentos 33 a 39, se puede pensar que con tiempos de reacción entre 4 a 5 horas, la polimerización llega a un máximo en el peso molecular.
- Durante esta experimentación se obtuvo una relación eficiente entre coiniador:iniador = 2, correspondiente al experimente 37; relación que a pesar de usarse en repeticiones del mismo experimento no se pudo reproducir el resultado obtenido.
- Aunque el PAN como tal no se utilice para fabricar fibras, debido a la falta de centros de teñido, la polimerización aniónica también es una opción para producir el homopolímero para su posterior copolimerización con Buteno y estireno. En cuanto a la industria textil interesan más los copolímeros del AN, para lo cual se plantearon los dos copolimerizaciones, en las cuales el peso molecular obtenido no fue tan grande. Pero las fibras producidas a partir de polímeros de alto peso molecular presentan una alta resistencia, favorable para el proceso de estiramiento y obteniéndose finalmente filamentos bastante finos (como la seda), en comparación con otros filamentos producidos en los cuales el proceso de estiramiento se ve acotado por la resistencia de los polímeros de bajos pesos moleculares. Este es el campo de la industria textil al cual se intenta dar una opción de producción de PAN.
- El interés que este tipo de estudio presenta, es el carácter vivo de las cadenas poliméricas producidas, caso que si sucedió. Sin embargo el AN como monómero polar, si manifiesta reacciones secundarias y esto junto con la el agua (como agente de terminación) impiden una polimerización similar a la del estireno o isopreno.

Para evitar estas reacciones secundarias se propuso el uso de iniciadores no tan básicos como para atacar además del doble enlace al grupo ciano.

- El mejor resultado conseguido es bueno, si se considera el H<sub>2</sub>O presente y las reacciones secundarias. Manifiesto que se pueden obtener mejores resultados en condiciones más estrictas. Concluyó después de lo elaborado experimentalmente y de la investigación bibliográfico, que la polimerización aniónica como un sistema por medio del cual se pueden obtener polímeros de altos pesos moleculares y de distribuciones de pesos moleculares cerradas no se ha investigado y más aún no se aplicado lo suficiente, de no ser por el método Ziegler-Natta para el estireno, butadieno.

## ANEXO

### Tabla de experimentos

(resultados de pesos moleculares bajos)

No. Exp y muestra	Iniciador P(OEt)						Rendimiento %	Tiempo de Polimerización hr	Mw	Mn	PD
	[AN] mol/l	[Iniciador] mol/l	[AN] [Iniciador]	Mw Teórico	[Bu <sub>2</sub> NBr] mol/l	[Bu <sub>2</sub> NBr] [Iniciador]					
1	5.03	0.039	130	6910	0.014	0.4	11.8	1.5	12 000	7 400	1.6
2	5.05	0.019	260	13 820	0.041	2.1	81.8	1.0	126 400	57 000	2.2
3	5.05	0.012	434	23 030	0.041	3.6	12.5	4.0	22 600	12 800	1.8
5	5.06	0.004	1302	69 100	0.041	10.6	11.0	2.7	38 300	20 200	1.9
23	5.28	0.003	2083	110 600	0.027	10.6	58.3	4.0	51 500	26 200	2.0
24	5.28	0.003	2083	110 600	0.027	10.6	56.5	5.0	65 300	32 100	2.0
25	5.28	0.005	1042	55 300	0.027	5.3	59.3	8.0	69 300	34 000	2.0
32	5.05	0.016	326	17 300	0.103	6.6	57.4	2.5	121 300	55 000	2.2
33-1	5.06	0.008	651	34 560	0.103	13.3	20.8	1.1	64 500	32 000	2
33-2							40.0	1.4	74 000	35 700	2
33-3							44.0	2.1	101 600	47 000	2.2
33-4							50.4	2.7	104 000	48 000	2.2
33-5							54.3	3.3	115 500	53 000	2.2
33-6							60.8	3.4	118 000	53 500	2.2
35-1	5.06	0.008	651	34560	0.021	2.7	27.3	0.5	97 200	45 400	2.1
35-2							44.6	0.8	104 300	48 200	2.2
35-3							65.5	1.2	114 500	52 300	2.2
35-4							72.4	1.8	124 700	56 300	2.2
35-5							76.7	2.2	125 700	56 700	2.2
35-6							88.2	4	133 200	59 600	2.2

\* Mw =  $\frac{\text{moles de AN} \cdot 53}{\text{moles de iniciador}}$

Iniciador P(OEt) <sub>2</sub>											
[Bu <sub>3</sub> NBr] [Iniciador]	[AN] mol/l	[Iniciador] mol/l	[AN] [Iniciador]	Mw Teórico	[Bu <sub>3</sub> NBr] mol/l	[Bu <sub>3</sub> NBr] [Iniciador]	Rendimiento %	Tiempo de Polimerización hr	Mw	Mn	PD
38-1	5.06	0.008	651	34 560	0.013	1.7	24.1	1.0	88 500	42 000	2.1
38-2							33.0	2.0	130 000	58 300	2.2
40-1	5.06	0.008	651	34 560	0.014	1.7	34.0	1.0	133 400	59 700	2.2
40-2							41.6	2.0	135 700	60 600	2.2
40-3							49.5	3.0	156 000	68 400	2.3
41	5.06	0.008	651	34 560	0.015	1.9	3.5	3.0	27 200	15 000	1.8
51	5.06	0.008	651	34 560	0.015	2.0	40.6	19.3	169 000	73 300	2.3
52	5.06	0.008	651	34 560	0.015	2.0	80.8	5.0	156 400	68 500	2.3
68	5.06	0.008	651	34 560	0.015	2.0	97.0	3.0	101 500	47 100	2.2
69	5.06	0.008	651	34 560	0.015	2.0	87.5	29.3	107 400	49 500	2.2
70	5.06	0.008	651	34 560	0.015	2.0	91.2	24.4	122 700	55 500	2.2
72	5.06	0.008	651	34 560	0.015	2.0	97.9	48.3	110 000	50 500	2.2
74	5.06	0.008	651	34 560	0.015	2.0	98.4	45.5	116 000	53 000	2.2
75	5.06	0.008	651	34 560	0.015	2.0	98.4	24	126 800	57 100	2.2
78 <sup>23</sup>	4.34	0.005	870	46 100	0.014	2.7	82.6	28	52 200	26 500	2.0

Iniciador Ph <sub>3</sub> P(OEt)											
No. Exp y muestra	[AN] mol/l	[Iniciador] mol/l	[AN] [Iniciador]	Mw Teórico	[Bu <sub>3</sub> NBr] mol/l	[Bu <sub>3</sub> NBr] [Iniciador]	Rendimiento %	Tiempo de Polimerización hr	Mw	Mn	PD
8	5.05	0.015	328	17 400	0.041	2.6	57.6	4.0	19 200	11 100	1.7
9	5.00	0.061	82	4 400	0.041	0.7	89.8	3.0	20 400	11 200	1.8
10	5.00	0.061	82	4 400	0.061	1.0	61.3	3.0	37 800	20 000	1.9

\* Mw = moles de AN \* 53  
moles de iniciador

<sup>23</sup> Polimerización realizada de la 3er. forma explicada en el capítulo 4, por destilación.

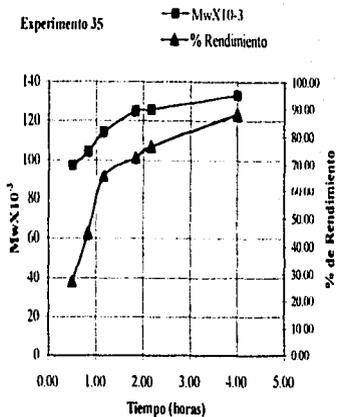
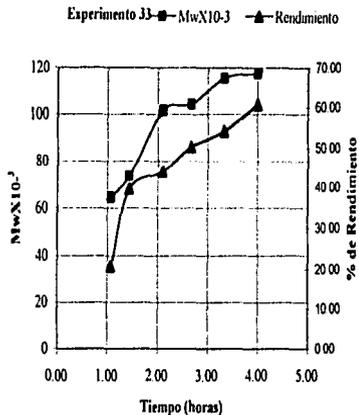
Iniciador $Pb_2P(OEt)_4$												
No. Exp y muestra	[AN] mol/l	[Iniciador] mol/l	[AN] [Iniciador]	Mw Teórico	[Bu <sub>2</sub> NBr] mol/l	[Bu <sub>2</sub> NBr] [Iniciador]	Rendimiento %	Tiempo de Polimerización hr	Mw	Mn	PD	
11	5.03	0.031	164	8 700	0.062	2.0	23.0	3.0	14 600	8 800	1.7	
12	4.90	0.149	32	1 740	0.060	0.4	89.4	5.3	31 400	17 000	1.8	
13	4.98	0.076	66	3 500	0.102	1.3	94.9	3.0	51 300	26 100	2.0	
16	5.06	0.006	820	43 500	0.082	13.4	94.6	4.0	37 100	19 700	1.9	
31	5.05	0.009	547	29 000	0.041	4.5	6.8	4.0	10 500	6 600	1.6	

Iniciador $PhP(OEt)_3$												
No. Exp y muestra	[AN] mol/l	[Iniciador] mol/l	[AN] [Iniciador]	Mw Teórico	[Bu <sub>2</sub> NBr] mol/l	[Bu <sub>2</sub> NBr] [Iniciador]	Rendimiento %	Tiempo hr	Mw	Mn	PD	
20	5.05	0.017	292	15 500	0.021	1.2	85.4	4.0	43 000	22 400	1.9	
28	5.06	0.007	729	38 700	0.041	5.9	76.3	2.0	72 000	35 000	2.1	

Copolímero AN 92.5% - MA 7.5%

Iniciador $P(OEt)_3$													
Exp	[AN] mol/l	[MA] mol/l	[Iniciador] mol/l	[AN] [Iniciador]	[MA] [Iniciador]	Mw Teórico	[NBu <sub>2</sub> Br] mol/l	[NBu <sub>2</sub> Br] [Iniciador]	Rendimiento %	Tiempo hr	Mw	Mn	PD
58	4.52	0.36	0.05	90.4	7.2	5 400	0.015	0.3	40.1	23.3	39 500	20 800	1.9
60	4.54	0.37	0.016	283.8	23.1	17 000	0.016	1	36.6	23.4	30 500	16 600	1.8
61	4.53	0.37	0.035	130	11	7 820	0.015	0.4	81.0	23.6	35 000	18 700	1.9

\*\* Mw = moles de AN \* 53 + moles de MA \* 86.09



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

moles de iniciador moles de iniciador

## **ANEXO**

### **Seguridad y Toxicidad**

#### **Identificación de riesgos**

##### **Revisión de Emergencias**

Precaución, las propiedades toxicológicas de algunos de los materiales usados no se han investigado en su totalidad. En general los reactivos químicos utilizados en el trabajo experimental pueden causar irritación en ojos (algunos son lacrimógenos), a las vías respiratorias y tracto digestivo. Pueden causar náusea, vómito y diarrea. Pueden ser peligrosos si se ingieren, inhalan o absorben por la piel. Pueden causar dolor de cabeza, somnolencia, mareos, excitación, debilidad, desmayos.

El nitrógeno líquido se encuentra a temperaturas extremadamente frías por lo que puede causar severas quemaduras.

El metanol es considerado como veneno, sus vapores son peligrosos, puede causar ceguera si se ingiere.

El trietilfosfito (TEP), acrilonitrilo (AN), metilacrilato (MA), dimetilformamida (DMF), metanol, bromuro de tetrabutilamonio (Bu<sub>4</sub>NBr) y el hidruro de calcio son inflamables.

##### **Agravación de condiciones pre – existentes**

Aquellas personas que tuviesen problemas en la piel, problemas en los ojos, deterioro de la función del hígado y riñón, problemas en sus vías respiratorias (pulmones) pueden ser más susceptibles a los efectos de esas sustancias.

#### **Primeros Auxilios**

##### **Ojos**

Inmediatamente lavar los ojos con bastante agua por lo menos durante 15 minutos, levantando ocasionalmente los párpados superior e inferior (quitar lentes de contacto si es posible), después llevar al doctor.

##### **Piel**

Primero enjuagar con bastante agua, por lo menos durante 15 minutos, después remover la ropa y zapatos contaminados y enjuagar nuevamente. Lavar la ropa antes de volver a usarse consultar al doctor.

##### **Ingestión**

Enjuagar la boca. Dar a tomar de 2 a 4 vasos con agua o leche, solo si la persona está consciente. Inducir vómito (solo si la persona está consciente). Nunca dar nada vía oral a una persona inconsciente. Conseguir ayuda médica.

##### **Inhalación**

Dirigirse a un área con aire fresco. Si la respiración se realiza con dificultad, proporcionar respiración artificial con oxígeno, utilizando ya sea una máscara o bolsa. La acción inmediata es esencial. Consultar al doctor.

#### Antídoto

Siempre contar con antídotos contra cianuro, cuando se este trabajando con compuestos derivados del cianuro. Además consultar al doctor para el uso del antídoto.

#### Equipo de protección de laboratorio

##### Ojos

Goggles de seguridad, contar con instalaciones de lavador de ojos y regadera de rápido acceso en el área de trabajo.

##### Piel

Bata/delantal/overall según sea apropiado para prevenir el contacto con la piel. Guantes de protección química y guantes de protección para uso de criogénicos. Pantalones sin valencia.

##### Sistema de Ventilación

Campana de extracción. Se recomienda un sistema local o general de extracción, para mantener los niveles de exposición lo más bajo posibles. Se prefiere la extracción local, ya que puede controlar las emisiones de los contaminantes desde la fuente, previniendo la dispersión de éste dentro de las otras áreas de trabajo.

#### Manejo y Almacenamiento

##### Manejo

Usar las sustancias con la adecuada ventilación. Evitar el contacto con ojos, piel y ropa. Evitar ingestión e inhalación. Evitar respirar polvo, vapor, gas o neblina. Lavarse totalmente después de usar. Remover la ropa contaminada y lavarlos antes de volver a usarlas. Destruir la ropa de piel contaminada. Mantener los frascos bien cerrados. Evitar el contacto de éstos con el calor, chispas y flamas. No exponer los contenedores vacíos al calor, chispas o flamas. Los contenedores vacíos pueden ser peligrosos porque pueden retener residuos de las sustancias (líquido, polvo o sólidos). No se debe intentar limpiar los contenedores vacíos ya que es difícil la remoción de los residuos.

##### Almacenamiento

Mantener lejos los frascos de fuentes de calor e ignición y de chispas. Evitar contacto con materiales incompatibles. Almacenar en áreas frías, secas y bien ventiladas. En estas áreas de almacenamiento estará prohibido fumar.

Gas argón: cerrar la válvula cuando no se utilice y cuando este vacío el tanque.  
Acrlonitrilo y metilacrilato: almacenar en áreas frías, no en atmósferas inertes y se debe corroborar la concentración de inhibidor periódicamente.

## Bibliografía

1. Derek Barton, "Comprehensive Organic Chemistry. The Synthesis and Reactions of Organic Compounds", Pergamon Press, Gran Bretaña 1979.
2. Trost Barry, "Comprehensive Organic Synthesis. Selectivity strategy and efficiency in Modern Organic Chemistry", Pergamon Press, Gran Bretaña 1991.
3. Finar, "Química Orgánica I. Principios fundamentales", Editorial Alambra S.A., 3era. Edición España 1975.
4. Migrdichian V. "Organic Synthesis Volume 1. Open-chain Saturated Compounds", Editorial Reinhold, Estados Unidos 1975.
5. Gilman Henry, "Organic Chemistry and advanced treatise", Editorial John Wiley and Sons Inc., 2da. Edición Estados Unidos 1975.
6. "The Merck Index", Editorial Merck Research Laboratories, 12 edición Estados Unidos 1996.
7. Dekker Marcel, "Handbook of Polymer Synthesis Part A", Editorial HansR. Kricheldorf, 1992.
8. Katime Issa, "Química Física Macromolecular", Servicio editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 1994.
9. Ogawa T., Quintana R., "Effects of Trivalent Phosphorus Compounds on Vinyl Polymerization. III. Anionic Polymerization of Acrylonitrile with Triethyl Phosphite", Journal of Polymer Science Vol. 13 2517 - 2523, 1975.
10. Allen Geoffrey, "Comprehensive Polymer Science. The synthesis, characterization, reactions and applications of polymer", Vol 2., Pergamon Press, 1era edición 1989.
11. Mishra Manmaya, et. al. "Handbook of Radical Vinyl Polymerization", Editorial Marcel Dekker Inc., Estados Unidos 1998.
12. Flory P., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, 10ma edición, Estados Unidos 1978.

13. Alger Mark, "Polymer Science Dictionary", Editorial Elsevier Applied Science, Inglaterra 1990.
14. Schildknecht Calvin, "Polymer Processes. Chemical Technology of Plastics, Resins, Rubber, Adhesives and Fibers", Editorial Interscience Inc. Vol.X. New York 1963
15. Odian George, "Principles of Polymerization", Editorial John Wiley and Sons Inc., 3era. Edición, Estados Unidos 1991
16. Morton Maurice, "Anionic Polymerization Principles and Practice", Press Academic Inc., Estados Unidos 1983.
17. Mark H. et. al. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 2 y 17, Editorial John Wiley and Sons, 2da. Edición 1985
18. Curbridge. D., "Studies in Inorganic Chemistry 10 Phosphorus. An outline of its chemistry, biochemistry and Technology", Editorial Elsevier, 4ta. Edición 1990.
19. Campbell Ian, "Introduction to Synthetic Polymers", Oxfor University Press, Estados Unidos 1994.
20. Lenz W. "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers", Editorial John Wiley and Sons, Estados Unidos 1967.
21. Kirby J., Brandup J. et. al. "On the Chromophore of Polyacrylonitrile. II. The Presence of Ketonic Groups in Polyacrylonitrile", Macromolecules Vol. 1 No. 1, 1968.
22. Minigawa M., "Molecular Defects of Polyacrylonitrile Formed in Aqueous Medium", Journal of Polymer Science. Polymer Chemistry, 18, 2307, 1980.
23. Bruson Alexander, "Organic Reactions", Chapter 2 Cyanoethylation, Vol. 5, Editorial Board, Estados Unidos 1952.
24. Ottolenghi Ariel, et. al. "Anionic Polymerization of Acrylonitrile by Various Catalysts", Journal of Polymer Science: Part A., Vol. 1 pp. 3643 - 3654, 1963.
25. Ogawa T. Romero J. "Effects of Trivalent Phosphorus Compounds on Vinyl Polymerizations - V. Effects of Solvents and

- Tetraethylammonium bromide on the Anionic Polymerization of Acrylonitrile initiated by Triethyl phosphite", *European Polymer Journal*, Vol. 13 pp. 419 – 421, 1977.
26. Schlaad H. et. al., "Novel Initiating Systems for the Living Polymerization of Acrylates and Methacrylates", *Macromolecules Symp.* 132, 293 – 302, 1998.
  27. Dutta A. et. al., "Mechanism of Polymerization of methyl methacrylate by Triphenylphosphine and Fe(III) complex in Dimethyl Sulphoxide", *European Polymer Journal*, Vol. 27 No. 6, pp. 465 – 469, 1991.
  28. Raynal S., "Complex Bases. Application to anionic polymerization of Acrylonitrile and methacrylonitrile", *European Polymer Journal*, Vol. 22, No.7, pp. 559- 564 1986.
  29. Johnston David, et al., "Polymerisation via Macrozwitterions, 3<sup>o</sup>). Ethyl and Butyl Cyanocrylates Polymerised by Benzyldimethyl, Triethyl and Tribenzylamines", *Makromoleculs, Chem.* 182, 421 – 435, 1981.
  30. Beaman Ralph, "Anionic Chain Polymerization", *Journal of the American Chemical Society*, Vol 70, pp. 3115 – 3118.
  31. <http://www.itbaker.com/msds/d6408.htm>, MSDS de N,N-Dimethylformamide
  32. <http://siri.uvm.edu/msds/mf/cards/file/0092.html>, International Chemical Safety Cards, Acrylonitrile.