

107  
201



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

Facultad de Química

ESTUDIO DE DEGRADACION TERMICA DE  
POLIACRILONITRILO (PAN).

T E S I S

Que para obtener el titulo de  
INGENIERO QUIMICO  
p r e s e n t a

GERARDO VICTAL GARCIA

**TESIS CON  
VALIA DE ORIGEN**



1990



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## INDICE

I. INTRODUCCION.....	1
1. CONCEPTOS BASICOS.....	1
2. GENERALIDADES SOBRE ACRILONITRILO.....	4
3. GENERALIDADES SOBRE POLIACRILONITRILO.....	9
II. ESTUDIO EXPERIMENTAL.....	17
1. ANTECEDENTES.....	17
2. OBJETIVOS Y ALCANCE.....	27
3. EXPERIMENTAL.....	28
4. RESULTADOS.....	32
III. CONCLUSIONES.....	52
APENDICE 1. TACTICIDAD.....	54
APENDICE 2. METODOS ANALITICOS.....	57
REFERENCIAS.....	61

# I. INTRODUCCION

## 1 CONCEPTOS BASICOS

Se denomina polímero<sup>(1)</sup> la molécula construida por la repetición de cierta unidad básica llamada, monómero. La palabra polímero significa literalmente "muchas partes"<sup>(2)</sup>.

El término macromolécula<sup>(1)</sup> también es empleado. Las grandes moléculas de estructura compleja (como lo son los ácidos nucleicos) pueden ser cubiertas mucho mejor por este término que por el de polímero, dado que este último denota una sola estructura que se repite. Dentro de este contexto, consideramos como macromoléculas aquellas cuyo peso molecular es superior a 10,000.

A las cadenas poliméricas que constan de una sola estructura que se repite (unidad básica), se les denomina homopolímeros<sup>(2)</sup>. Esto es, si A es la unidad que se repite, el homopolímero tiene la secuencia AAAAAAA... en la cadena molecular. Los copolímeros<sup>(2)</sup>, en contraste, consisten en cadenas moleculares construidas por dos o más unidades estructurales químicamente diferentes, que pueden estar en diferentes secuencias. Se han identificado cuatro tipos distintos de copolímeros: al azar, alternantes, en bloque y graft.

Para que un monómero pueda polimerizar, debe tener al menos dos uniones químicas activas. El número de uniones activas que tiene un monómero se llama funcionalidad<sup>(2)</sup> del monómero. El monómero que usa dos uniones activas para polimerizar se llama bifuncional. Así, las unidades estructurales que no sean terminales tendrán cuando menos funcionalidad igual a dos (bifuncionales).<sup>(4)</sup>

En cuanto a su comportamiento con la temperatura, podemos distinguir dos tipos de polímeros: termoplásticos y termofijos.<sup>(4)</sup> Se aplica el término termoplástico<sup>(1)</sup> a los materiales que se ablandecen y fluyen cuando se les aplica presión y calor. La mayoría de los materiales termoplásticos pueden ser remodelados

varias veces, aunque puede ser limitado este número por las degradaciones químicas que puedan darse en los ciclos de moldeo. Son sensibles a presiones mecánicas<sup>(4)</sup> (doblado, deformación) por la posibilidad de desplazamiento de las moléculas. Son polímeros lineales o laminares. Existen débiles fuerzas de Van der Waals que mantienen a las moléculas unidas. Tienen una elevada cristalinidad debida al empaquetamiento molecular. Son solubles en determinados disolventes, y sus soluciones forman películas al evaporarse el disolvente.

El término termofijo<sup>(1)</sup> se aplica a materiales que, una vez procesados, reaccionan irreversiblemente por lo que las aplicaciones de presión y calor subsiguientes no causan reblandecimiento y flujo. Son resistentes al ataque químico<sup>(4)</sup>, a la fractura bajo esfuerzos (stress cracking) al deslizamiento (creep). Son quebradizos cuando están muy entrecruzados. La última fase de polimerización debe llevarse a cabo en la prensa de moldeo. No pueden ser remodelados. Generalmente son tridimensionales. Son indeformables e infusibles. A elevadas temperaturas pueden sufrir una descomposición química o estructural. No son cristalinos. Son insolubles en disolventes cuando están totalmente polimerizados y solamente se hinchan al penetrar las moléculas de disolvente en la red.

Tal vez la propiedad más distintiva de los polímeros comparados con las especies de pesos moleculares bajos, sea la existencia de una distribución en la longitud de las cadenas, y en consecuencia, grado de polimerización y peso molecular<sup>(2)</sup> en todos los polímeros conocidos. Esta distribución puede ser ilustrada graficando el peso de polímero de cierto peso molecular contra el peso molecular.

Por la existencia de la distribución en cualquier muestra finita de polímero, la medición experimental del peso molecular puede ser dado solo por un valor promedio. Este valor se le denomina peso molecular promedio<sup>(3)</sup>.

Existen dos posibles puntos de observación configuracional: el orgánico clásico (observación desde dentro del sistema) y el macromolecular (observación desde fuera del sistema). A este

último se le denomina tacticidad<sup>(1)</sup> (para ampliar información sobre este punto, vease el apéndice I del presente trabajo).

La unidad estructural más pequeña de una cadena macromolecular es la diada configuracional<sup>(5)</sup> de dos unidades monoméricas. Tal diada puede ser isotáctica o sindiotáctica. Las diadas isotácticas se definen como aquellas en las que las configuraciones relativas observadas de cualquiera de los átomos centrales de la cadena principal son idénticas. En las diadas sindiotácticas la configuración relativa de uno de los átomos centrales del par, es el reverso de la del otro átomo central. Un polímero atáctico es el que, en la formación de cada diada, tiene igual probabilidad de formarse una isotáctica o una sindiotáctica.

Los polímeros en estado sólido pueden ser <sup>(4)</sup>completamente amorfos, parcialmente cristalinos o completamente cristalinos. La tendencia de un polímero a cristalizar es debida a su regularidad y polaridad.

El punto de fusión  $T_m$  de un polímero<sup>(1)</sup> normalmente es un rango de fusión, propiamente dicho, dado que una sola muestra consta de más de un peso molecular y más de un tamaño de cristal. Al ser menor el tamaño del cristal o el peso molecular, será menor  $T_m$ .

Se denomina temperatura de transición vítrea<sup>(4)</sup> ( $T_g$ ) a aquella temperatura por encima de la cual los segmentos de polímero no tienen suficiente energía para moverse uno sobre otro (se vuelve un vidrio). Se dice que esta transición es de segundo orden porque el cambio en volumen no es discontinuo como en la  $T_m$ .

Básicamente existen dos tipos de reacciones de polimerización<sup>(2)</sup>: en cadena y por pasos. En la reacción en cadena, la función que polimeriza (ej. doble ligadura) es activada y se forman electrones libres capaces de formar uniones covalentes. Para activar una unión química se puede usar peróxidos, iniciadores de oxido-reducción o radiaciones  $\gamma$ . Consta de tres fases: iniciación, propagación y terminación. Al conjunto de polímeros obtenidos por esta reacción se les denomina<sup>(2)</sup> polímeros de adición.

En la reacción por pasos, los monómeros reaccionan

químicamente con otros para producir polímeros lineales. En muchas reacciones de polimerización por pasos se forma una pequeña molécula como sub-producto, y se les denomina<sup>(2)</sup> polimerización por condensación (E). formación de Nylon 6,6).

La polimerización puede llevarse a cabo<sup>(1)</sup> con el monómero solo (masa), en un disolvente (solución), como emulsión en agua (emulsión), o como gotas, cada una llevada como polimerización en masa, suspendidas en agua (suspensión). Los anteriores son llamados<sup>(3)</sup> procesos de polimerización. Los cuatro procesos son comercialmente aplicados a polímeros de adición. La mayoría de los sistemas iónicos y complejos de coordinación se inactivan con agua, y solo los métodos de masa y solución pueden usarse.

Existen otros procesos de polimerización que, aunque están incluidos en los ya mencionados, son técnicas especiales usadas como la polimerización en fase gas y la condensación interfacial, por un lado, y la polimerización inducida por radiación, por el otro.

## 2. GENERALIDADES SOBRE ACRILONITRILLO (AN).

El acrilonitrilo tiene algunas características y reactividad únicas, y las propiedades de los polímeros derivados de éste ofrecen muchas aplicaciones comerciales, que abarcan gran parte del mercado de los polímeros.

Desde su debut comercial en Estados Unidos en 1940<sup>(6)</sup>, el acrilonitrilo ha sido uno de los materiales más importantes en la industria de los polímeros. Esto ha sido demostrado por el crecimiento en la producción de acrilonitrilo a cerca de un millón de toneladas (6% de todos los materiales plásticos y resinas) en los Estados Unidos en 1982 y cerca de tres millones en las naciones del bloque del Este<sup>(7)</sup>.

Narrar la historia del desarrollo de la industria del acrilonitrilo y sus polímeros, sale del alcance del presente trabajo. Sin embargo, este desarrollo ha sido vertiginoso y ha logrado transformar la industria de los polímeros y de los plastificantes, entre otros.

Existen distintos procesos comerciales de obtención del acrilonitrilo, entre los que destacan por su importancia comercial: a partir de cianohidrina de etileno, de acetileno, por aminoxidación de propileno y propileno-óxido nítrico.<sup>(8)</sup>

A continuación se listan las reacciones de obtención mencionadas y las compañías que ocupan estos procesos:

A partir de cianohidrina del etileno<sup>(9)</sup> (American Cyanamid Co. y Union Carbide)



A partir de acetileno<sup>(9)</sup> (Allied Chemical Co. American Cyanamid Co., Du Pont de Nemours)



Por aminoxidación de propileno en un paso<sup>(10)</sup> (Soho American Cyanamid, du Pont, Goodrich, Monsanto)



Por amonoxidación de propileno en dos pasos<sup>(11)</sup> (Distillers Co.)



Por la reacción propileno-óxido nítrico<sup>(12)</sup> (Du Pont de Nemours)



#### PROPIEDADES FÍSICAS.

El acrilonitrilo es un líquido incoloro de olor picante muy débil. Sus propiedades físicas se enlistan en la Tabla 1.

Es un líquido miscible con muchos disolventes orgánicos, como acetona, benceno, tetracloruro de carbono, éter, etanol, acetato de etilo, cianohidrina de etileno, dióxido de carbono líquido, metanol, tolueno, xileno, y algunos kerosenos. Algunos de los azeótropos del acrilonitrilo con otros disolventes se encuentran en la Tabla 2.

TABLA 1. PROPIEDADES FISICAS DEL ACRILONITRIL<sup>(7)</sup>.

PROPIEDAD	VALOR
peso molecular	53.06
punto de ebullición, °C	
a 101.3kPa	77.3
a 66.65kPa	64.7
a 33.33kPa	45.5
a 13.33kPa	23.6
a 6.665kPa	8.7
presión crítica, kPa	3.535E03
temperatura crítica, °C	246
constante crioscópica, %mol	2.7
densidad, g/l	
a 20°C	806
a 25°C	800.4
a 41°C	783.9
constante dieléctrica a 33.5MHz	38
momento dipolo, cm	
líquido	1.171E29
vapor	1.294E29
entropía, vapor a 25°C, 101.3kPa, J/molK	273.9
entropía de polimerización, líquido a 25°C, J/molK	-109
mezcla explosiva con aire a 25°C, %vol	
límite bajo	3.05
límite alto	17.0
flash point, °C	-5
punto de fusión, °C	-83.55
energía libre de formación, vapor a 25°C, KJ/mol	195.4
capacidad calorífica específica, líquido, KJ/KgK	2.094
capacidad calorífica específica, vapor, KJ/KgK	
a 50°C, 101.3kPa	1.204
T(K) de 77-1000°C, 101.3kPa	0.53+26.2E04#T -86E-08#T <sup>2</sup>
calor de combustión, líquido a 25°C, kJ/mol	-1.7615E03
calor de formación a 25°C, kJ/mol	
vapor	189.83
líquido	151.46
calor de fusión, kJ/mol	6.635E03
calor de polimerización, kJ/mol	-74.5
calor de polimerización, líquido a 74.5°C, kJ/mol	-76.5
calor de vaporización a 101.3kPa, kJ/mol	32.65
temperatura de ignición, °C	481
refracción molar, línea D	15.67
paracoro a 40.6°C	15.11
polarizabilidad a 25°C	266
índice de refracción	
n <sub>20</sub>	1.3911
n <sub>25</sub>	1.3888
parámetro de solubilidad, (J/ml) <sup>0.5</sup>	21.48
tensión superficial, 24°C, dina/cm	27.3
densidad de vapor, relativa	1.83
viscosidad, 25°C, mPa s	0.34

TABLA 2. COMPOSICIONES DE AZEOTROPOS DE ACRILONITRIL<sup>(7)</sup>

OTRO COMPONENTE	PUNTO DE EBULLICION	ACRILONITRIL(%w)
benceno	73	47
tetracloruro de carbono	66.2	21
clorotrimetilsilano	57	7
metanol	61.4	39
2-propanol	71.7	56
tetraclorosilano	51.2	89
agua	71	88

#### REACCIONES DEL GRUPO NITRIL<sup>(19)</sup>

Hidrólisis. En ácido sulfúrico concentrado al 85%, la hidrólisis parcial del grupo nitrilo produce sulfato de acrilamida que, cuando se neutraliza, da acrilamida.

Alcoholisis. Reacciona con alcoholes primarios, catalizados por ácido sulfúrico, para dar ésteres acrílicos.

Reacciones con olefinas y alcoholes. La reacción de Ritter se lleva a cabo con compuestos como olefinas y alcoholes secundarios terciarios que forman iones carbonio en medio ácido, para formar acrilamidas N-sustituídas.

Reacciones con aldehidos. El acrilonitrilo reacciona con formaldehido catalizado por ácido sulfúrico, para formar 1,3,5 - triacrilil-hexahidro-s- triazina, o N,N'-metilénbisacrilamida, dependiendo de las condiciones.

Complejos metálicos. El acrilonitrilo forma complejos donador-aceptor, con el par de electrones libre del nitrógeno del nitrilo.

Reacciones con amoniaco y aminas. Reacciona con aminas o amoniaco, así como con otros nucleófilos para dar amidinas.

Reacción de Grignard. El acrilonitrilo reacciona con reactivo de Grignard para dar acetiminas que, por hidrólisis dan cetonas.

#### REACCIONES DE LA DOBLE LIGADURA<sup>(7)</sup>.

Reacción de Diels-Alder. El acrilonitrilo actúa como dienófilo con dobles ligaduras carbono carbono conjugadas, para formar compuestos ciclicos.

Hidrogenación. Con un catalizador metálico se obtiene una conversión excelente de propionitrilo.

Halogenación. A bajas temperaturas, procede la halogenación lenta para producir 2,3-dihalopropionitrilos. En presencia de piridina, la adición de cloro forma 2,3-dicloropropionitrilo cuantitativamente.

Hidroformilación. Reacciona con una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, catalizado por octacarbonilcobalto para dar  $\beta$ -cianopropionaldehído.

Hidrodimerización. La dimerización reductiva del acrilonitrilo puede darse química o electroquímicamente para formar adiponitrilo.

Reacciones con compuestos Azo. Los haluros de diazonio reaccionan con acrilonitrilo a baja temperatura para dar 2-halo-3-acrilpropionitrilos, catalizada por cloruro cuproso.

#### REACCIONES DE AMBOS GRUPOS FUNCIONALES<sup>(6)</sup>.

La hidrólisis de acrilonitrilo catalizada por ácido clorhídrico, produce ácido 3-cloropropiónico.

La alcoholólisis y la cloración se dan simultáneamente en presencia de ácido sulfúrico concentrado.

El tratamiento con agua oxigenada a pH neutro o un poco alcalino produce glicidamida. Similarmente, el tratamiento con agua que contiene una base débil, forma bis(2-carboxiamidoetil)sulfato o poli( $\beta$ -alanina).

#### TOXICIDAD<sup>(6,7)</sup>

Es un líquido tóxico, inflamable y explosivo. Se requiere extremo cuidado en el manejo de este material. Puede entrar al cuerpo por inhalación, ingestión o por contacto con la piel. A pesar de eso, se ha manejado satisfactoriamente a escala industrial y en el laboratorio.

Se ha demostrado que la toxicidad del acrilonitrilo es debida principalmente a la molécula por sí misma más que la relacionada al ión ciano. Pero las exposiciones al acrilonitrilo de corto periodo, producen síntomas similares al envenenamiento

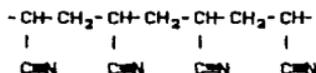
con ácido cianhídrico; es decir, en orden creciente de severidad: irritación de ojos y nariz, debilitamiento y dolor de cabeza, respiración agitada, náusea, vista perdida y habla irregular, vómito y contracciones estomacales y palidez. Exposiciones a grandes concentraciones, pueden causar fuerte debilidad inconciencia, asfixia y, en caso extremo, la muerte.

El contacto prolongado del acrilonitrilo líquido con la piel, da como resultado la absorción, causando efectos en todo el cuerpo y ampollas de quemaduras de segundo grado, pero sin inflamación. Contactos repetidos con la piel, pueden causar dermatitis o eczema.

La exposición tiene especial riesgo para anémicos y los susceptibles de anoxia. Puede también afectar el sistema cardiovascular y funciones de hígado y riñones.

### 3. GENERALIDADES SOBRE POLIACRILONITRILLO (PAN)<sup>(7)</sup>.

El poliacrilonitrilo adopta el enlace punta-cola de sus unidades monoméricas, con grupos nitrilo unidos a átomos de carbono alternativos, a muy corta distancia entre ellos.



Por los métodos de polimerización convencionales, el PAN forma las configuraciones isotáctica y sindotáctica en aproximadamente la misma proporción.

Lo pequeño del grupo nitrilo, aunado a su fuerte polaridad, lo convierte en un grupo que interactúa con sus alrededores. El par libre de electrones en el nitrógeno, le da la posibilidad de enlaces de hidrógeno así como la formación de complejos de coordinación. Aparte de que los electrones del orbital  $\pi$  de la triple ligadura del nitrilo, pueden interactuar, por ejemplo, con iones de metales de transición.

Los grupos nitrilo polares provocan repulsión intramolecular

haciendo que la molécula se conforme en una estructura helicoidal; pero causan atracción intermolecular.

la naturaleza predominantemente polar del PAN le dan sus bien conocidas características que incluyen dureza y rigidez, resistencia a muchos disolventes químicos, luz solar, calor y microorganismos; poco combustible, reactividad debida al nitrilo compatibilidad con ciertas sustancias polares, capacidad de orientación y baja permeabilidad a los gases.

El sistema heterogéneo de poliacrilonitrilo contiene las fases cristalina, quasi-cristalina y amorfa. La fase cristalina oscila alrededor de 45%. Se han definido tres regiones de transición por mediciones mecánicas dinámicas. La transición principal de la fase amorfa a 157°C, la interacción dipolo-dipolo de la fase quasicristalina a 99°C (generalmente considerada como la transición vítrea).

La cristalización del PAN se ha llevado a cabo a varias temperaturas, y se han encontrado diversas formas de crecimiento, tales como cristales rectangulares simples, cristales gemelos, óvalos y esferillas. Las láminas están arregladas verticalmente como los óvalos del polietileno.

La determinación del punto de fusión requiere de algunas aproximaciones, debido a que se descompone antes de alcanzarlo. Se obtuvo un punto de fusión de 317°C usando dilatometría<sup>(4)</sup>. Usando un rango de calentamiento de 40°C/min, que es suficiente para alcanzar la fusión antes de la degradación, se obtuvo un valor de<sup>(15)</sup> 326°C.

Para disolver el poliacrilonitrilo se requiere de un disolvente que llene algunos requisitos poco comunes, debido a las propiedades del mismo.

Un buen disolvente para el PAN debe ser capaz de formar puentes de hidrógeno, con una energía comparable a las uniones de la cadena polimérica y, al mismo tiempo, separar las moléculas del polímero con un segmento no polar y otro polar. Por ejemplo, la dimetilformamida (DMF) es un buen disolvente, pero la formamida, metilformamida y dietilformamida, no lo son; dimetilsulfona es

buen disolvente pero la dietilsulfona no.

Los siguientes disolventes son efectivos para el poliacrilonitrilo<sup>(16)</sup> a temperatura ambiente, así como a temperaturas elevadas: dimetilformamida, dimetiltioformamida, dimetilacetamida  $\alpha$ -cianoacetamida, tetrametiloxamida, malonitrilo, fumaronitrilo, succinonitrilo, adiponitrilo,  $\beta$ -hidroxipropionitrilo, hidroxiacetonitrilo, caprolactama,  $\gamma$ -butirolactona, propiolactona, tetrametilsulfóxido, dimetilsulfóxido, metiletilsulfona, sulfolano, m-nitrofenol, (o-,m-,p-) feniléndiamina, metilénditiocianato, anhídrido maléico, derivados de pirrolidona, ácido sulfúrico y nítrico concentrados y, soluciones concentradas de LiBr, NaSCN, y ZnCl<sub>2</sub>.

Los copolímeros de acrilonitrilos son usualmente solubles en dioxano, clorobenceno, ciclohexanona, metiletilcetona, dimetilformamida, butirolactona y tetrahidrofurano.

Se han demostrado las propiedades del PAN como barrera para oxígeno y dióxido de carbono; pero se ha visto alta permeabilidad para con el helio..

El poliacrilonitrilo es resistente a disolventes comunes, aceites y agentes químicos, pero los grupos nitrilo y los  $\alpha$ -hidrógenos reaccionan con algunos agentes químicos.

La hidratación con ácido sulfúrico concentrado, forma una solución<sup>(17)</sup>. La hidrogenación resulta en la formación de polímeros con grupos aminometileno ramificados<sup>(18)</sup>. La hidrólisis con álcalis calientes, produce una mezcla que pasa por un color rojo tenue y, eventualmente se convierte en la sal amarilla, soluble en agua de ácido poliacrílico<sup>(19)</sup>. La radiación induce la formación de radicales libres que inician el ciclamiento o el entrecruzamiento dependiendo de la presencia o ausencia de monómero<sup>(20)</sup>.

Con el calentamiento<sup>(21)</sup> hay una coloración del PAN. Primero en amarillo, progresivamente a rojo y finalmente negro. El mecanismo de formación del color, se piensa es debido a la reacción de grupos nitrilo para formar un sistema conjugado. El estudio de la formación del color y reacciones relacionadas, es tema del presente trabajo.

Los productos de descomposición térmica de poliacrilonitrilo

puro, resultado de la pirólisis a 400, 600, y 800°C en aire o nitrógeno, se han analizado en cromatografía de gases y espectroscopia de masas<sup>(21)</sup>. Los principales productos son: HCN, que es el producto tóxico predominante, y otros 16 nitrilos.

A mayores temperaturas, aumentan las cantidades de HCN, acetoniitrilo y nitrilos aromáticos. Otro producto de descomposición es el amoníaco, pero su toxicidad es insignificante, comparada con la del HCN, y no ha sido determinada. El concentrado viscoso contiene muchas series homólogas de nitrilos alifáticos.

#### POLIMERIZACION.

La homo y co-polimerización del acrilonitrilo es comunmente llevada a cabo en masa, solución, emulsión y suspensión. La opción de polimerización depende de las características de solubilidad del polímero, la aplicación que va a tener y la escala de operación<sup>(4)</sup>. La polimerización en masa de acrilonitrilo es muy rápida, pero está limitada a experimentos en pequeña escala debido al gran calor de polimerización (17Kcal/mol) y la naturaleza autocatalítica del proceso. En esta, los únicos componentes son el monómero, el polímero y el iniciador. En gran escala, donde el calor no es fácil de disipar por la elevada viscosidad y la baja conductividad térmica<sup>(4)</sup>, la polimerización puede volverse explosiva. El PAN obtenido por polimerización en masa es opaco. De cualquier forma, bajo ciertas condiciones, se puede obtener un polímero transparente.

Para resolver los problemas que involucra la polimerización en masa, se han desarrollado algunas técnicas que incluyen el uso de disolventes<sup>(4)</sup>. Un sistema se basa en la suspensión o dispersión del monómero en un líquido en que sea muy insoluble, por medio de agitación. Se usa comúnmente un iniciador soluble en el monómero, junto con un estabilizador, para prevenir aglomeración de partículas de polímero. El producto se obtiene en forma de polvo o partículas muy pequeñas. Esta técnica, conocida como de suspensión, es una polimerización en masa en la que el calor de reacción es removido por el medio de reacción, normalmente agua. Debido a su relativamente alta solubilidad en

agua, la polimerización en suspensión del acrilnitrilo, ha adquirido importancia comercial.

En la polimerización en emulsión, el monómero es dispersado en agua por agentes tensoactivos. En este caso, los radicales libres se generan en la fase acuosa y luego entran a las gotas de monómero.

En todas las técnicas anteriormente descritas, el polímero precipita del medio de reacción, necesitando centrifugado o filtración y, posteriormente secado y lavado. Como iniciadores, pueden usarse a temperaturas moderadas abajo de  $100^{\circ}\text{C}$ , peróxidos convencionales como: peróxido de benzoiloy agua oxigenada, y compuestos azo como: 2,2'-azobis(isobutironitrilo) y 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo). Pueden usarse también sistemas REDOX de catálisis en medio acuoso a baja temperatura. Por último, y estos son sistemas de iniciación más especiales, pueden usarse luz y radiación  $\gamma$ .

POLIMERIZACION EN MASA (PROCESO CONTINUO)<sup>(22)</sup>. Las siguientes corrientes se cargan continuamente en un reactor de 2.5 L a  $40^{\circ}\text{C}$ , equipado con agitador y llenado inicialmente con acrilnitrilo hasta un 50% de su capacidad:

Hidrperóxido de cumeno	10g/h
$\text{SO}_2$ (gas)	120g/h
Dimetilacetamida	3.2g/h
2-mercaptanol	8g/h

Después de 10 min, el acrilnitrilo se alimenta al reactor a 4000g/h. La corriente de salida del reactor tiene una conversión de 54.6% de acrilnitrilo.

POLIMERIZACION EN SUSPENSION (PROCESO CONTINUO)<sup>(23)</sup>. En la patente de American Cyanamid, un reactor cilindrico de acero inoxidable de 60 litros está equipado con un agitador de turbina y una bomba para recircular una porción de la corriente de salida, a través de un intercambiador de calor, que remueve el calor de polimerización; se cargan continuamente tres corrientes separadas de solución acuosa al 0.3% de ácido sulfurico, solución de catalizador (15% metasulfito de sodio y 4.22% de clorito de sodio, en agua) y, una solución de monómero (97% de acrilnitrilo en

agua), en el reactor, con gastos de 22.4, 1.0 y 11.8 respectivamente a 35°C. Después de 1.69 horas de residencia, la conversión es de 90% y el polímero tiene un peso molecular promedio de cerca de 75000.

POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN (PROCESO "BATCH")<sup>(24)</sup>. El procedimiento de Price y Thomas es preparando la siguiente mezcla:

53g de Acrilonitrilo  
900 de agua destilada  
0.029g de ácido sulfúrico concentrado.  
1.71g de persulfato de amonio en 50g de agua  
0.71g de metabisulfito de sodio en 50g de agua.

Se pone el agua y el ácido en el matríz. Se desplaza el aire con una corriente de nitrógeno. Después de 20 min. se agrega el acrilonitrilo. Después de 10 min. se reduce la corriente de nitrógeno. Se agrega la solución de persulfato de amonio y la de metadisulfito enseguida, despacio y a una temperatura constante de 35°C. En pocos minutos, el polímero comienza a precipitar. Se continúa con la reacción por lo menos durante 4 horas. Después se lava con agua y metanol.

El rendimiento es de 48g (92%).

POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN (PROCESO "BATCH")<sup>(25)</sup>. En este proceso de Du Pont, se usa un catalizador Redox para tener una polimerización rápida a bajas temperaturas (20-60°C), obteniendo un polímero de mejor calidad y color que el obtenido con otros sistemas iniciadores en que se requieren altas temperaturas:

Agua	270 partes
emulsificante	26 partes
persulfato de amonio	0.5 partes
bisulfito de amonio	0.5 partes
dihidrofosfato de sodio	0.8 partes
ácido sulfúrico conc.	para ajustar a pH 4.6

Cien partes de esta solución y 50 partes de acrilonitrilo se cargan en el reactor. Después se purga con nitrógeno y polimeriza a 40°C por 2 horas, obteniendo una conversión de 85%. Después se recupera el polímero por coagulación con alguna sal.

POLIMERIZACION INDUCIDA POR RADIACION (PROCESO "BATCH")<sup>(2d)</sup>. Este proceso puede ser llevado a cabo a diferentes temperaturas. Si se lleva a cabo en estado sólido a la temperatura de fusión del acrilonitrilo, o a temperatura ambiente en estado líquido, los mecanismos son de radicales libres y iónico respectivamente.

La polimerización se lleva a cabo en ampollitas de 15ml a varias temperaturas y con vacío. Se usa una fuente de radiación de 1000 c. de  $\text{Co}^{60}$  con dosis de radiación del orden de  $10^5$  rad/h. Para obtener una conversión de 73% recibió una dosis total de  $9 \times 10^6$  rad.

#### USOS

El uso más grande del acrilonitrilo<sup>(6,7)</sup> del acrilonitrilo es como componente de fibras acrílicas y modacrílicas que, por definición, deben contener no menos de 85% y 35% en peso de acrilonitrilo, respectivamente. Cerca de dos terceras partes del acrilonitrilo producido, se ha consumido en este mercado, y se estima que hay un incremento anual del 20% en el consumo.

Las propiedades físicas de las fibras acrílicas, unido a su moderado costo, nos ha llevado a aplicaciones diversas en áreas tradicionalmente ocupadas por productos naturales y viejos sintéticos. La maleabilidad, recubrimientos rugosos, y propiedades de volumen de las fibras acrílicas se usan ventajosamente en telas, confección de fibras, mallas,; mientras que su resistencia a la abración y al manchado, resiliencia y volumen, las hacen ideales para fabricar alfombras. Esto, aparte de otras propiedades valiosas que muestran estas fibras, como estabilidad para el lavado, baja absorción, guardar calor y resistencia al estiramiento, las han colocado en primer lugar como materia prima de alfombras.

Algunos de los nombres comerciales de las fibras acrílicas y modacrílicas más vendidas en los Estados Unidos son: Acrilán (Chemstrand), Creslan (American Cyanamid), Dynel (Union Carbide), Orlón (du Pont), Verel (Eastman), y Zefrán (Dow).

El otro gran uso del acrilonitrilo es como componente de hules nitrilos, aplicación que consume menos del 10% del mercado de consumo. Hules de este tipo contienen 15-55% de acrilonitrilo y el resto de butadieno. Algunas de las propiedades de estos hules son: su muy alta resistencia al ataque de grasas y disolventes, excelente resistencia a la degradación por calor y luz solar; y fácil procesamiento. En general estos materiales pueden usarse a temperaturas tan altas como 120°C en aire, y un poco mayores en su ausencia. Algunos nombres comerciales son: Butakon (ICI), Butaprenol (Fireston), Chemigum (Goodyear), Hycar (Goodrich), Krynac (Polymer Co.), Faracril (U.S. Rubber), y Perbunan (Farbenfabriken Bayer).

También han ido aumentando su presencia en el mercado los copolímeros estireno-acrilonitrilo (SAN) y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). Este último, actualmente es muy usado como un plástico de resistencia al alto impacto, consumido principalmente por la industria automotriz.

Una de las aplicaciones que más auge han tenido en los últimos años, es la fabricación de la fibra de carbono y de grafito para reforzamiento de termoplásticos y fabricación de "composites" de alta ingeniería. La fabricación de dichas fibras está basada en la degradación térmica de poli-acrilonitrilo a elevadas temperaturas. La fase previa en la formación de dichas fibras, es objeto del presente trabajo.

## II. ESTUDIO EXPERIMENTAL

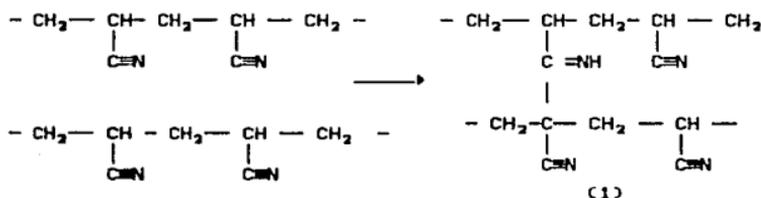
### 1. ANTECEDENTES.

Desde que Houtz<sup>(27)</sup> propuso la formación de piridinas sustituidas, naftiridinas y grandes sistemas condensados para explicar la coloración del poliacrilonitrilo (PAN), se han publicado muchos artículos para explicar el fenómeno.

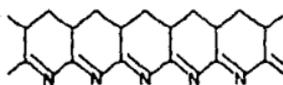
Se sabe que cuando se degrada el poliacrilonitrilo por calor o por bases, se forman sólidos o soluciones amarillas, rojas, café o negras, dependiendo del grado de degradación<sup>(28)</sup>.

Las reacciones térmicas pueden dividirse en dos grupos<sup>(29)</sup>: una reacción de baja temperatura a 100-200°C, en la que se dan entrecruzamiento y coloración con evolución de pocos volátiles; y otra de elevada temperatura por encima de 240°C, en la que ocurre descomposición con producción de volátiles y un residuo térmicamente estable. El grado de producción de volátiles y de estabilidad del residuo, se eleva con la temperatura.

Schurz y sus colaboradores<sup>(30,31)</sup>, basados en un estudio en ultravioleta, propusieron la formación del grupo cromóforo azometino(1), producto de una reacción de degradación intermolecular de entrecruzamiento:



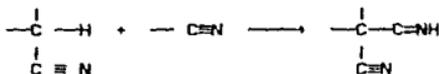
Burlant y Parsons<sup>(32)</sup>, Grassie y sus colaboradores<sup>(33)</sup>, La Combe<sup>(34)</sup>, Oberberger y sus colaboradores<sup>(35)</sup>, y otros propusieron la formación de un anillo intramolecular, formando una cadena tipo naftiridina o poliimida (2), basados en estudios en Infrarrojo, DTA, rayos X y termogravímetro (DTGA y IGA):



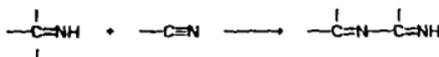
(2)

La coloración a baja temperatura se ha interpretado como polimerización de los grupos ciano. Este mecanismo fue soportado por estudios de iniciación y análisis de infrarrojo de los residuos coloridos para el homopolímero<sup>(34)</sup>. El mecanismo se propone como sigue:

Iniciación:



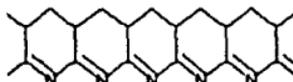
Propagación:



En general se considera que el producto colorido consiste de anillos condensados de tetrahidronaftiridina (2). Pero tal estructura es, sin embargo, idealizada<sup>(36)</sup>, dado que hay evidencia de irregularidades considerables en la reacción de propagación (como entrecruzamiento).

Schurz y sus colaboradores<sup>(30)</sup> apuntaron que el PAN tratado térmicamente no tiene una banda de absorción fuerte a 1000-650  $\text{cm}^{-1}$  y tiene un máximo de absorción a 37000  $\text{cm}^{-1}$ , cuando las naftiridinas sustituidas tienen bandas de absorción fuertes a 10-15 $\mu$  y máxima absorción a 30000-33000  $\text{cm}^{-1}$  y 43000-46000  $\text{cm}^{-1}$ .

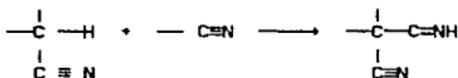
Por otro lado, Grassie y colaboradores<sup>(29,32,30,37)</sup> enfatizaron que la coloración térmica casi coincide con la coloración por bases en la formación de la estructura tipo naftiridina exceptuando la fase de iniciación antes descrita. Así que es natural que las diferencias entre la estructura aromática y el PAN tratado térmicamente se observaran en el espectro de absorción IR. De cualquier forma, la estructura del tipo naftiridina hidrogenada puede propagarse por entrecruzamiento intermolecular en forma de azometina como dice Schurz<sup>(37)</sup>.



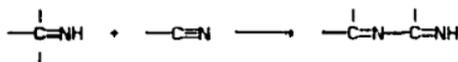
(2)

La coloración a baja temperatura se ha interpretado como polimerización de los grupos ciano. Este mecanismo fue soportado por estudios de iniciación y análisis de infrarojo de los residuos coloridos para el homopolímero<sup>(36)</sup>. El mecanismo se propone como sigue:

Iniciación:



Propagación:



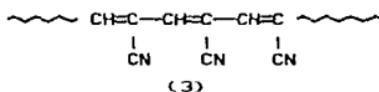
En general se considera que el producto colorido consiste de anillos condensados de tetrahidronaftiridina (2). Pero tal estructura es, sin embargo, idealizada<sup>(36)</sup>, dado que hay evidencia de irregularidades considerables en la reacción de propagación (como entrecruzamiento).

Schurz y sus colaboradores<sup>(30)</sup> apuntaron que el PAN tratado térmicamente no tiene una banda de absorción fuerte a 1000-650  $\text{cm}^{-1}$  y tiene un máximo de absorción a 37000  $\text{cm}^{-1}$ , cuando las naftiridinas sustituidas tienen bandas de absorción fuertes a 10-15 $\mu$  y máxima absorción a 30000-33000  $\text{cm}^{-1}$  y 43000-46000  $\text{cm}^{-1}$ .

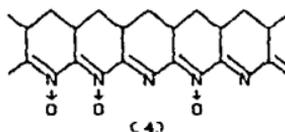
Por otro lado, Grassie y colaboradores<sup>(29,33,30,37)</sup> enfatizaron que la coloración térmica casi coincide con la coloración por bases en la formación de la estructura tipo naftiridina exceptuando la fase de iniciación antes descrita. Así que es natural que las diferencias entre la estructura aromática y el PAN tratado térmicamente se observaran en el espectro de absorción IR. De cualquier forma, la estructura del tipo naftiridina hidrogenada puede propagarse por entrecruzamiento intermolecular en forma de azometina como dice Schurz<sup>(37)</sup>.

En la literatura se han citado otras estructuras probables de productos de tratamiento térmico de poliacrilonitrilo.

Fester y Berlin<sup>(28)</sup> sugirieron un cromóforo polieno conjugado con grupos nitrilo pendientes:



Peebles y Brandrup<sup>(39)</sup> convalidaron la estructura de cadena polimina (2), excepto por algo de oxígeno incorporado en la cadena polimina como nitrona, resultando un copolímero "al azar" imino-nitrona (4).



Estos mismos investigadores realizaron muchas pruebas químicas para distinguir entre las estructuras polieno (3) y polimino-nitrona (4). Tales pruebas, al realizarse en polímeros preparados a partir de succinonitrilo, 2,4-dicianopentano, isobutironitrilo y poli(cloruro de vinilo) deshidrohalogenado, mostraron que las estructuras imino-nitrona (2) o (4) se prefieren sobre la estructura polieno (3). Además, no se desprende material volátil durante la degradación a 160°C bajo condiciones inertes<sup>(20)</sup> como lo requiere la estructura (3).

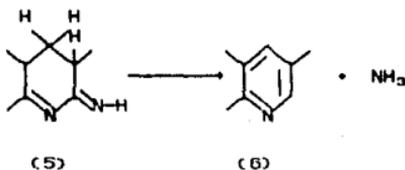
La polimerización de los grupos nitrilo no solo da como resultado la formación de color; también se insolubiliza el polímero cuando se degrada en estado sólido<sup>(28)</sup>. Se puede extraer del homopolímero menos de 20% de material soluble en dimetilformamida (DMF), después de tratarlo térmicamente por una hora a 160°C<sup>(30)</sup>. Con 20 minutos de calentamiento a 220°C en aire dan 54% de material soluble.

El ataque de oxígeno al hidrógeno terciario para formar un hidroperóxido es una ruta menor de la degradación térmica en el caso de poliacrilonitrilo<sup>(28)</sup>.

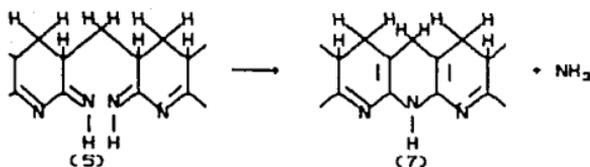
Kennedy y Fontana<sup>(30)</sup> informaron que el poliacrilonitrilo muestra un proceso exotérmico en el rango de temperaturas de 250 - 325°C. Después Thompson<sup>(40)</sup> dedujo que este fenómeno depende del peso molecular y está acompañado de una pérdida substancial de peso.

Hay<sup>(20)</sup> llegó a resultados parecidos a los de Kennedy y Fontana mediante un estudio de calorimetría diferencial. Reporta un máximo de evolución de volátiles alrededor de 260°C, después del cual, la rapidez de producción de volátiles disminuye rápidamente pero progresivamente aumenta con la temperatura. El proceso exotérmico lo atribuye a una reacción autocatalítica, y un estudio de los volátiles sugiere que el proceso es asociado a la eliminación de amoníaco y ácido cianhídrico.

La ecuación para la producción de amoníaco propuesta por Hay<sup>(20)</sup>, es vía la aromatización de la unidad de propagación de la unidad de propagación para el mecanismo propuesto anteriormente por él mismo:



o bien, la posible interacción entre dos unidades de propagación :

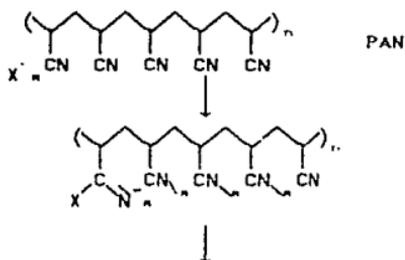


Coleman y Petcavich<sup>(45)</sup> hicieron estudios de degradación térmica por medio de FTIR (Infrarojo con transformada de Fourier) en vacío y en aire. Observaron la aparición de un doblete a 3356 y 3390  $\text{cm}^{-1}$  banda que es típica de aminas primarias. Así mismo, estudiando la banda de 2240  $\text{cm}^{-1}$  asignada al grupo nitrilo, notó que la disminución en la absorbancia de la banda cuando aumenta el tiempo de degradación, es significativamente más rápida en aire que en el vacío. Esta observación es contraria a la que hacen Grasselli et al.<sup>(46)</sup>, e indica que la presencia de oxígeno es requerida.

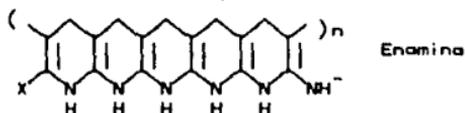
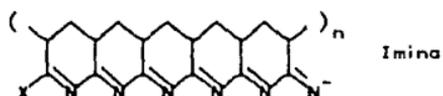
Por otro lado, cuando la absorción de la banda de nitrilo es reducida, aparece una nueva banda a 2198  $\text{cm}^{-1}$ . Stupp y Carr<sup>(47)</sup> consideraron esta banda en una publicación anterior y postularon que puede estar asociada con un nitrilo conjugado o con ión cianuro. Observaron que esta banda es afectada por la presencia de DMF y concluyeron que la deshidrogenación puede ocurrir, produciendo un nitrilo conjugado.

Con base en los resultados en FTIR, Coleman y Petcavich<sup>(45)</sup>, propusieron un nuevo mecanismo de reacción de degradación térmica para el PAN. Esta incluye un equilibrio enamina-imina por tautomerismo:

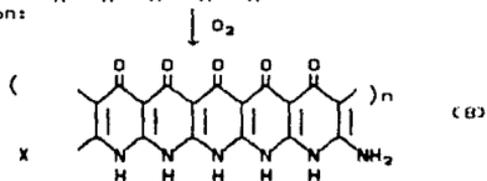
Iniciación:



Propagación:



Terminación:



La estructura (8) está soportada por interpretación de FTIR, pero no hacen ningún otro estudio analítico para soportarla.

Hiraoka y W.Lee<sup>(48)</sup> aseveraron que los cambios en las bandas de infrarrojo solamente, no pueden ser tomadas como evidencia de una estructura de un tipo, porque han sido informados como productos de la pirólisis el ácido cianhídrico y otros compuestos ciano. Mediante un estudio de emisión ESCA (espectroscopia de emisión) de PAN tratado a 500°C demuestran el paso de formación del grupo  $\text{>C=N-}$  durante la pirólisis del grupo  $\text{-C#N}$ .

Evens y Caluwe<sup>(49)</sup> sintetizaron una serie de compuestos por medio de condensación, que permitieron la formación de anillos 1,8-naftiridina, que se ha mencionado múltiples ocasiones como la unidad de repetición del PAN pirolizado. Los intentos de polimerizar estos anillos dieron compuestos de bajo peso molecular. No informaron ningún estudio analítico para el polímero basado en el intermediario.

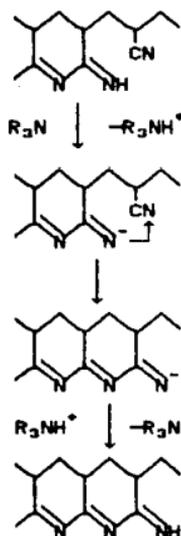
Posteriormente, Coleman y Petcavich<sup>(50)</sup> apuntaron que uno de los pasos cruciales en el mecanismo propuesto por ellos

mismos<sup>(45)</sup>, es la transferencia del hidrógeno terciario al átomo de nitrógeno contenido en el sistema de anillo heterocíclico.

Mediante un estudio de FTIR y partiendo del polímero de  $\alpha$ -deuterioacrilonitrilo, concluyeron que el protón terciario es transferido al nitrógeno en el curso de la degradación. Esto confirma la conclusión del estudio similar hecho por Grasselli et al.<sup>(46)</sup>. Observaron, por otro lado, que si las bandas N-H observadas en el PAN degradado son originadas de estructuras imina  $-C=N-H$ , entonces su formación es consecuencia de la desaparición del nitrilo, porque los grupos funcionales se forman por el proceso de ciclización. Este no parece ser el caso del PAN degradado. Estudios cinéticos indican que la formación de estructuras N-H está directamente relacionada con la formación de grupos carbonilo. Una vez que la enamina reacciona con oxígeno, el tautomerismo imina-enamina ya deja de ser posible. La piridona estable (B) que se forma, entonces fija las cantidades presentes de N-H. Esto soporta fuertemente la premisa de que la especie activa en la degradación térmica del PAN es una enamina y no una imina como era generalmente aceptado.

Posteriormente Ayrey et al.<sup>(51)</sup> soportaron el mecanismo propuesto por Coleman y Petcavich<sup>(45)</sup> mediante un estudio radioquímico, midiendo grupos carbonilo en polímeros que reaccionaron con 2,4-dinitro [ $^{14}C$ ]fenilhidrazina. Partiendo de PAN, polimerizado en suspensión y otro fotopolimerizado, llegaron a la conclusión de que se formaba una estructura carboxilada que parte de una enamina a 200°C en aire.

Por esas fechas, Endrey A.<sup>(52)</sup> publicó una serie de experimentos de degradación térmica de PAN disuelto en N,N' dimetilformamida (DMF) y en N,N' dimetilacetamida (DMAc), en aire y en  $N_2$ , catalizado por bases (aminas terciarias). En estos obtuvo una sólido negro soluble en ácido fórmico. Para esta reacción catalizada por bases, propone el siguiente mecanismo de propagación:

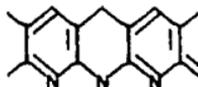


Este mecanismo soporta el propuesto por Grassie y Hay<sup>(36)</sup> de autoiniciación con un ión iminuro intermedio, cuando se usa un agente nucleofílico en la iniciación.

En este estudio obtuvieron viscosidades inherentes entre 0.221 y 0.49 dL/g y densidades específicas de 1.337 a 1.443 g/ml.

Más adelante Rafalko J.<sup>(38)</sup> realizó estudios de infrarrojo en FTIR, usando  $^{15}N$ ,  $^{13}C$  y  $d_3$ -PAN y  $^{18}O_2$ . Haciendo las degradaciones en tubo cerrado.

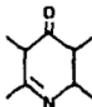
El espectro de PAN degradado con una relación  $CN/O_2$  de 1300 resultó ser esencialmente el mismo que los espectros publicados para PAN degradado en nitrógeno<sup>(37)</sup> y en aire<sup>(45)</sup>. En base a resultados obtenidos en el espectro, propone una estructura de la unidad de repetición como dihidropiridina unida a estructuras de piridina:



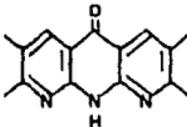
que se propone, aparte, en base a la cuantificación de gases

desprendidos durante la degradación: HCN, NH<sub>3</sub> o H<sub>2</sub>.

La última publicación sobre el tema (el estudio bibliográfico fué hasta Marzo de 1989), fué realizada por Shimada et al.<sup>(54)</sup>. Estos hicieron estudios de degradación térmica entre 200 y 300°C por medio de FTIR. Concluyeron, en base a estudios cinéticos, que las diferentes reacciones esperadas en el proceso de degradación térmica, tales como ciclización, deshidrogenación y captura de oxígeno, ocurren simultáneamente. Entonces proponen las siguientes estructuras como mezcla en el producto final, dado que se dan simultáneamente varias reacciones:



y



Resumiendo el estudio bibliográfico, casi todos los estudios de degradación térmica de poliacrilonitrilo han sido fundamentados por su espectro en infrarojo. La diferencia en la asignación de las bandas a ciertos grupos funcionales entre los autores, dejan abiertas muchas posibilidades de interpretación.

A continuación se presenta una tabla de bandas de infrarojo y los grupos funcionales a los que se les ha atribuido en la literatura citada (principalmente sacada de los artículos basados en FTIR más recientes).

TABLA DE BANDAS IR. ASIGNADAS EN LA LITERATURA

BANDAS IR (cm <sup>-1</sup> )	GRUPO ASIGNADO	REFERENCIA
3750	( <del>C=N</del> ) conjugado	32
3401,1667,1570	( <del>N=C-NH</del> )	30
3390	$\nu(\text{NH}_2)$	45
3356	$\nu(\text{NH}_2)$	45
3230	$\nu(\text{NH})$	45
3005	$\nu(\text{C-H})$ heterociclico aromático	53
2940	$\nu(\text{CH})$	54
2930	$\nu(\text{CH}_2)$	45
2870	$\nu(\text{CH}_2)$	45
2837	Nitrilo no saturado	52
2794	Alquil-nitrilo	52
2400	$\nu(\text{ND})$	50
2300-2700	$\nu(\text{ND}_2)$ , ( $\text{ND}$ )	45
2240	( <del>C=N</del> )	27-54
2199	$\nu(\text{C=N})$ de $\alpha$ -iminociano	37
2198	$\beta$ -aminonitrilo	45
2198	Nitrilo conjugado o ión ciano	47
2188	$\nu(\text{CD})$	50
1725	$\nu(\text{C=O})$ alifático	54
1660	$\nu(\text{C=O})$ aromático	54
1616	iminas no sustituidas	53
1610	( <del>C=N</del> ) o ( <del>C=C</del> )	37
1610	predominantemente $\nu(\text{C=O})$ + $\nu(\text{C=C})$	45
1595	mixta. $\nu(\text{C-N})$ , $\nu(\text{C-C})$ , y $\delta(\text{N-H})$	54
1582	$\nu(\text{C=N})$ ciclico o conjugado	53
1580	(NH)	37
1575	predominantemente $\nu(\text{C=O})$ + $\nu(\text{C=C})$	45

BANDAS IR. (cm <sup>-1</sup> )	GRUPO ASIGNADO	REFERENCIA
1490	anillo aromático	53
1485	δ(CH <sub>2</sub> )	45
1450	δ(CH <sub>2</sub> )	45
1385	δ(CH) o δ(NH)	45
1325	δ(CH)	45
1250	γ <sub>r</sub> (CH <sub>2</sub> ) rock	45
1150	mixto, γ(CN) + γ(NH)	45
794	esqueleto heterociclico aromático.	53
794-806	cambio sustituyentes en el anillo piridina.	53
792,750	γ <sub>r</sub> (CH <sub>2</sub> ) rock	45

## 2. OBJETIVOS Y ALCANCE.

El presente trabajo tiene como objetivos:

- Estudiar la reacción de degradación térmica de bajo rango de temperatura (<300°C) del homopolimero de acrilonitrilo (PAN), en diferentes medios: seco, en solución en DMF y en suspensión.
- Proponer con base en los estudios realizados un mecanismo de reacción y la estructura(s) formada(s) durante la degradación térmica.
- Hacer un estudio comparativo entre la degradación térmica del PAN obtenido por suspensión y el PAN obtenido por radiación γ.

Para lograr lo anterior se propone una combinación de técnicas analíticas, entre las que se cuenta con Espectroscopia en Infrarojo, Calorimetría de barrido diferencial (DSC) y Termogravimetría.

En los antecedentes publicados que va se vieron previamente en el presente trabajo, existen diferentes opiniones y mecanismos de reacción para la degradación térmica del PAN a baja temperatura. Casi todos estos trabajos están basados únicamente en una técnica analítica (generalmente Espectroscopia de Infrarojo). Dada la diversidad de opiniones sobre el tema, el presente trabajo combina varias de las técnicas analíticas de

caracterización de polímeros para dar un resultado más convincente que aquellos basados en una sola técnica.

Por otro lado, se presentará un estudio de degradación térmica de PAN obtenido por radiación (es algo que no se ha publicado) y una comparación de resultados con aquella hecha sobre PAN obtenido por suspensión.

La importancia de este trabajo reside en el hecho de que la reacción de degradación térmica del PAN en el rango bajo de temperaturas, es la etapa previa en la producción de fibra de carbono y fibra de grafito, de gran impacto actualmente en el mercado de las fibras para reforzamiento de plásticos y para "composites" de alta ingeniería.

### 3. EXPERIMENTAL.

#### 3.1. OBTENCIÓN DE POLIACRILONITRILLO (PAN).

Se obtuvo poliacrilonitrilo por medio de dos procesos de polimerización: en suspensión y en masa inducida por radiación  $\gamma$ . Así, para el proceso de degradación térmica, que es objeto del presente trabajo, se cuenta con dos tipos de poliacrilonitrilo, con características estéricas significativamente diferentes.

Las técnicas usadas para ambos procesos, se describen a continuación.

##### A) EN SUSPENSIÓN.

El proceso de polimerización en suspensión utilizado en el presente trabajo, es el de Price, Thomas y Padbury<sup>(24)</sup>.

Se preparan tres soluciones acuosas para completar 50 ml cada una:

Solución A.- Bisulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) al 5%.

Solución B.- Persulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) al 5%.

Solución C.- Sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) al 0.01% + 1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

En un matrás Erlenmeyer de 250 ml se ponen:

10 ml de acrilonitrilo (8.004g)

0.4 ml de solución A.  
1.66 ml de solución B.  
1.66 ml de solución C.  
116 ml de agua destilada.

Las relaciones molares de los reactivos son:

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7 : \text{C}_3\text{H}_3\text{N} : \text{Na}_2\text{SO}_3 : \text{FeSO}_4 = 1:0.433:0.118:0.00143.$

Se vierte el acrilonitrilo en agua, se agregan las tres soluciones (no importa el orden) y se pone a agitación constante con un agitador magnético a una temperatura de  $32^\circ\text{C}$ .

El persulfato de amonio junto con el sulfato ferroso es el iniciador de la polimerización, mientras que el bisulfito de sodio es promotor de la reacción de iniciación (por éste se puede llevar a cabo a baja temperatura).

Después de unos minutos empieza a precipitar el Poliacrilonitrilo. Se continúa la reacción por 4 horas para alcanzar un peso molecular elevado.

Luego se filtra al vacío y se lava con agua y metanol. El producto es un polvo blanco.

#### B) EN MASA INDUCIDA POR RADIACION $\gamma$ .

Se introdujo acrilonitrilo libre de inhibidores (destilado), en ampollitas de vidrio de 10 ml cada una. Se cierran perfectamente con soplete, cuidando que no quede acrilonitrilo en la boca, pues es muy inflamable.

Se irradiaron las ampollitas en una fuente de  $^{60}\text{Co}$  "y-cell" con una intensidad de 34.127 Krad/hr durante 24 horas.

Todas las ampollitas recibieron la misma dosis total, que fué igual a 819048 rad. A una de las muestras se le agregó peroxido de benzoilo en pequeña cantidad y a otra se le agregó naftaleno (ambos reactivos analíticos) para observar el efecto que tienen en la estructura del polímero.

### 3.2. ESTUDIO TERMOANALITICO.

Se hizo un estudio térmico diferencial del poliacrilonitrilo

obtenido en suspensión y del obtenido por radiación  $\gamma$ . El estudio consta de dos partes: calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (con su diferencial).

Para el estudio de DSC se utilizó el siguiente equipo: Perkin-Elmer DSC-4, System 4 (Thermal Analysis Microprocesor Controller) Perkin-Elmer, Autobalance AD-4 (P.E) Interface (P.E), Thermal Analysis Data Station (P.E). El intervalo de temperatura fué de 30 a 350°C con una velocidad de barrido de 8°C/min.

Para el estudio termogravimétrico (TGA) y termogravimétrico diferencial (DTGA) se usó el siguiente equipo: Thermogravimetric Analyzer TGS-2 Perkin-Elmer, Autobalance AD-4 (P.E), System 4 (P.E), Interface (P.E) y Thermal Analysis Data Station (P.E). El intervalo de temperatura fué de 60 a 700°C, con una velocidad de barrido de 8°C/min.

### 3.3. DEGRADACION TERMICA.

Se hicieron pruebas de degradación térmica con ambos polímeros: el obtenido en suspensión y el obtenido por radiación  $\gamma$ .

Con el PAN obtenido en suspensión se hicieron las siguientes pruebas de degradación térmica (pruebas representativas):

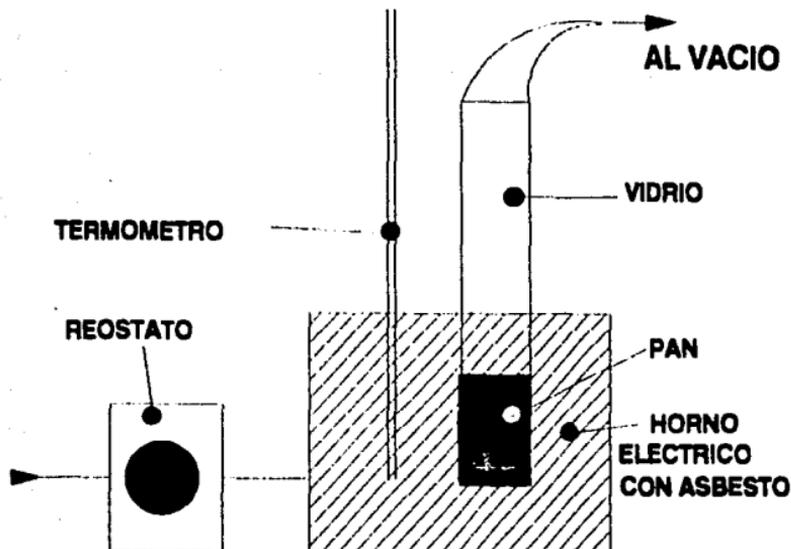
A) Degradación térmica en seco: Se colocan 2.056g de PAN completamente seco en un recipiente (de 50ml de capacidad, de acero al manganeso con tapa y sello). Luego se introduce el recipiente a una mufla con una velocidad de calentamiento de 5% en tiempo, desde 25°C hasta 250°C o 300°C. Se mantiene a esa temperatura durante 1 hora. Luego se saca de la mufla y se deja enfriar hasta que alcance la temperatura ambiente. Se destapa (hay que tener la precaución de hacerlo en una campana) y se le hace espectro en I.R.

B) Degradación térmica con vacío: Se colocan 3.0g de PAN seco en un tubo de ensayo de 15ml con boca esmerilada. Se le conecta una "T" al tubo y ésta al vacío. Se introduce el tubo con la

muestra en un horno pequeño fabricado con asbesto (figura 1). Se eleva la temperatura desde 25°C hasta 250°C y se mantiene la temperatura durante 1 hora. El peso final es de 2.49g. Se deja enfriar y se le hace espectro en I.R.

Se toma una muestra del producto anterior de 1g y se pone a reflujar en DMF durante 30min. El peso al final es de 0.7510g. Se le hace espectro en I.R. al residuo sólido y al producto que queda en solución en DMF, después de evaporar el disolvente.

FIGURA 1. ESQUEMA DE LA DEGRADACION TERMICA CON VACIO



C) Degradación térmica en solución en dimetilformamida (DMF): Se disuelven 600 mg de poliacrilonitrilo en 3 ml de DMF. Se coloca la solución en el mismo recipiente que se utilizó para la degradación térmica en seco. Se cierra el recipiente para evitar pérdidas de disolvente por evaporación. Después se introduce a la mufla con velocidad de calentamiento de 5% en tiempo, hasta 250°C y en otras pruebas hasta 300°C. Se mantiene a dicha temperatura durante 1 hora.

El producto es un precipitado amarillo intenso parcialmente soluble en dimetilsulfóxido. Se separa el sólido y se lava. Se le hace espectro en I.R. Luego se extrae con dimetilsulfóxido (DMSO). Se separan los sólidos insoluble y se evapora a sequedad lo que permanece en solución. Se le hace espectro en I.R. a ambas fracciones

D) Degradación térmica en dispersión en Nujol: Se toma 1g de PAN y se agrega a 10ml de Nujol a 90°C. Se agita fuertemente. Luego se introduce al recipiente usado en la degradación en seco y éste a la mufla. Se calienta a las mismas condiciones que el anterior hasta 250°C y se mantiene así durante 1 hora. Se deja enfriar y después se filtra y se lava con hexano. Se seca y se le hace espectro en I.R. El producto es un sólido amarillo mostaza.

Con el PAN obtenido por radiación y se hicieron pruebas de degradación térmica en seco, utilizando la misma técnica descrita para el obtenido en suspensión. Todas las pruebas se hicieron manteniendo la temperatura final durante 1 hora y se hicieron a 250, 300 y 400°C. Se les hace espectro de I.R a los productos de degradación.

## 4. RESULTADOS

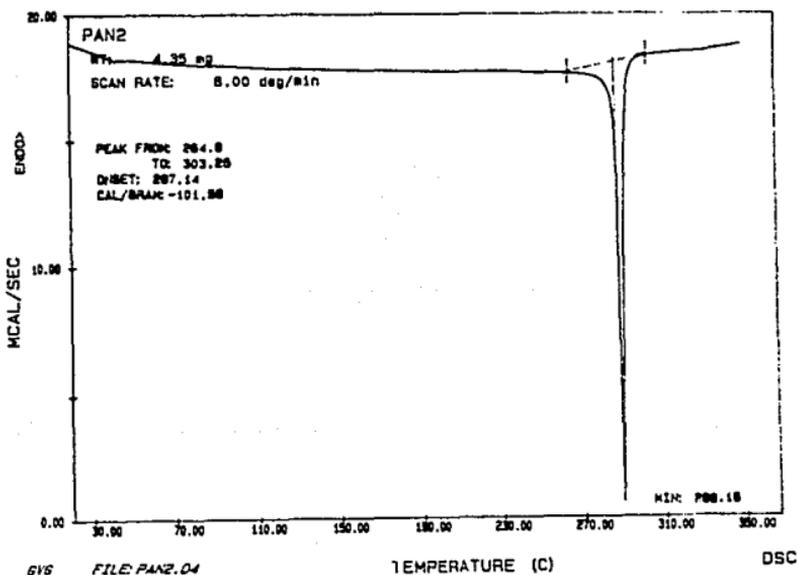
### 4.1. ANALISIS TERMICO.

Se analizaron muestras de PAN obtenido por suspensión y por radiación y tanto en calorimetría diferencial de barrido (DSC) como en análisis termogravimétrico (TGA), a una velocidad de

calentamiento de  $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en ambos métodos.

El termograma mostrado en la figura 2 representa el calentamiento del PAN obtenido por suspensión barrido en un intervalo de  $35$  a  $350^{\circ}\text{C}$ . Se observa un proceso exotérmico que comienza en  $264.6^{\circ}\text{C}$  y termina en  $303.25^{\circ}\text{C}$ , con una temperatura en el máximo de  $289.16^{\circ}\text{C}$ . El proceso está asociado con un desprendimiento de calor total de  $-101.56\text{cal/g}$ . Al finalizar la exoterma, se observa un ligero cambio de la línea base, que puede estar asociado muy posiblemente al inicio de descomposición de este polímero.

FIGURA 2. DSC DE PAN OBTENIDO POR SUSPENSION.  $8^{\circ}\text{C}/\text{MIN}$ .

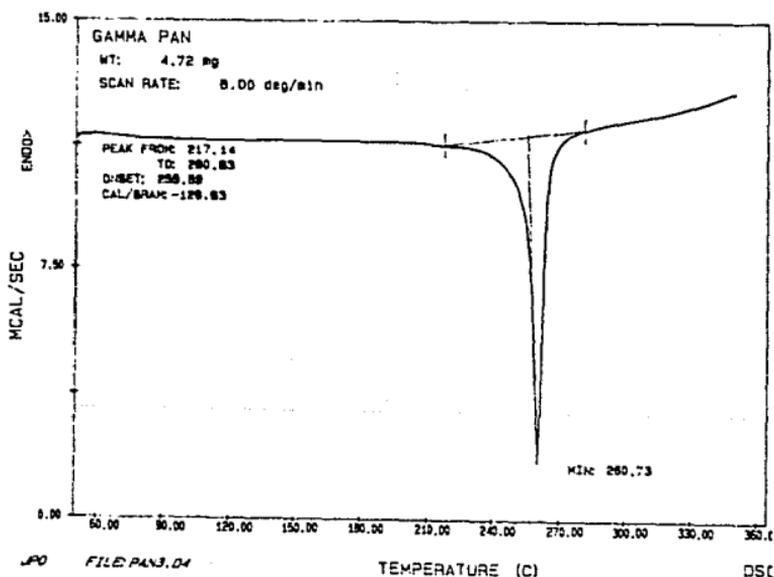


La figura 3 corresponde a la calorimetría del PAN obtenido por radiación  $\gamma$ . Se observa también un proceso exotérmico que comienza en 217.14°C y termina en 280.83°C, con una temperatura máxima a 260.73°C. El calor total asociado al proceso es de -128.83 cal/g.

Los procesos exotérmicos en ambos polímeros probablemente están asociados a una transición termodinámica que, con los diferentes estudios que después se analicen, se podrá decir, probablemente, su naturaleza.

Por otro lado, existen diferencias estructurales en cuanto a tacticidad que han sido informadas en la bibliografía<sup>(7,20)</sup>. La diferencia en las temperaturas de dichos procesos exotérmicos, puede ser debida aun arreglo estructural diferente.

FIGURA 3. DSC DE PAN OBTENIDO POR RADIACIÓN. 8°C/MIN

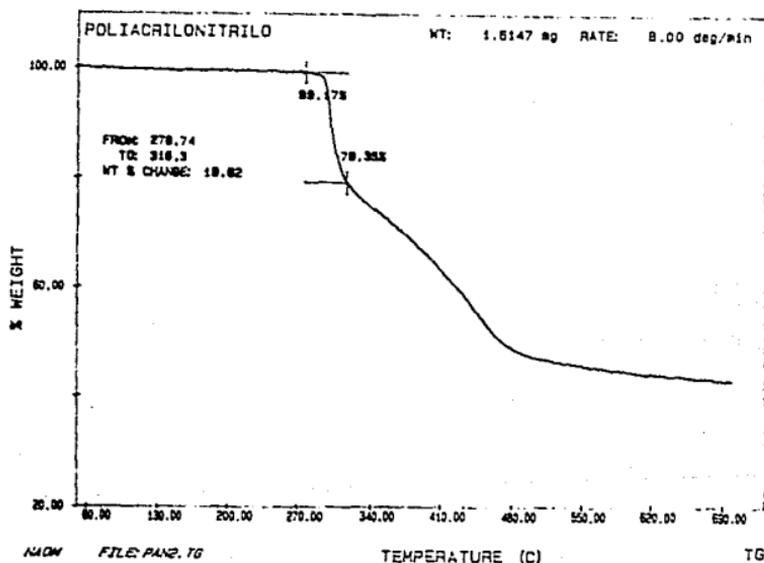


Para complementar el estudio en DSC, se llevaron a cabo estudios de estabilidad térmica dinámica por TGA. En este mismo se hizo una ampliación del intervalo de temperatura, ya que era de interés observar el proceso que se observó en DSC después de 350°C.

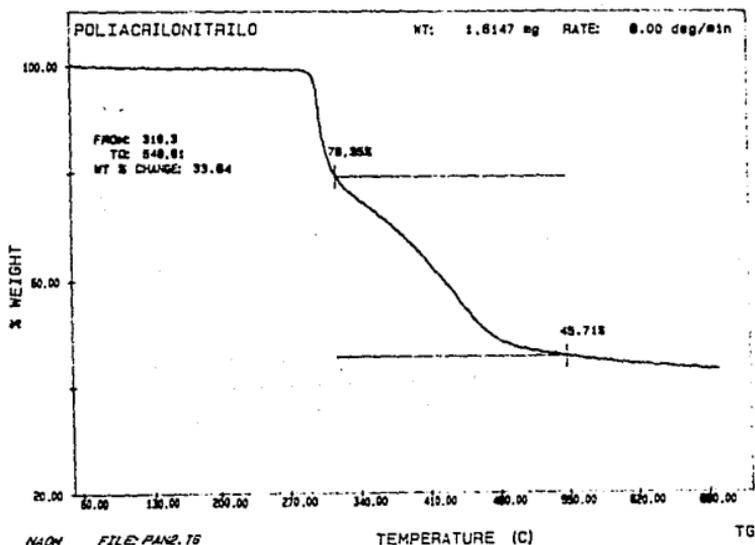
La figura 4 muestra el análisis termogravimétrico de una muestra de PAN obtenido por suspensión, en el intervalo de temperaturas de 60-700°C. Se observa una pérdida de peso de 19.82%, lo cual posiblemente se deba a producción de volátiles.. En la literatura está informado que dicha pérdida de peso corresponde a la formación de amoníaco y HCN principalmente<sup>(2º)</sup>. Se pueden ver principalmente 2 zonas de descomposición: la primera va desde 276.74°C hasta 316.3°C con una pérdida de peso de 19.82%

FIGURA 4. TERMOGRAVIMETRIA DE PAN OBTENIDO EN SUSPENSION, 80C/MIN.

(A) PRIMERA ZONA



(B) SEGUNDA ZONA



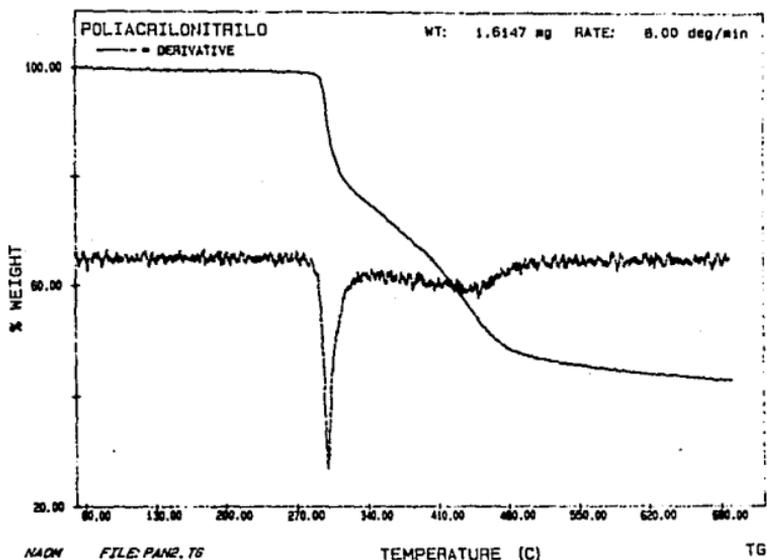
(figura 4A); la segunda va de 316.3°C hasta 548.61°C con una pérdida de peso de 33.64% (figura 4B). Después se mantiene prácticamente estable hasta 700°C.

El cambio de peso del proceso completo es de 45.71% hasta 548°C. Si se observa el termograma derivativo del proceso completo mostrado en la figura 5, se ve que la pérdida de peso más pronunciada es la primera caída. La segunda caída, a pesar de ser en donde se pierde más peso, el proceso es mucho más lento y, por lo tanto, de menor interés que la primera.

El estudio de estabilidad térmica se hizo también al PAN obtenido por radiación  $\gamma$  (figura 6). En éste se observan nuevamente dos zonas de descomposición con evolución de volátiles: la primera va desde 249.34°C hasta 307.17°C con una pérdida de peso de 12.38% (figura 6A); la segunda empieza en 307.15°C y termina en 602.37°C con una pérdida de peso de 40.2% (figura 6B). Después muestra estabilidad hasta los 700°C.

La figura 7 muestra el termograma derivativo del PAN ( $\gamma$ ) en el cual se puede observar que el cambio más rápido de peso es el que corresponde a la primera caída aunque en ésta no se pierda el mayor porcentaje del peso. La pérdida de peso total es de 47.87% hasta 602.37°C.

FIGURA 5. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO PAN (SUSPENSION), CURVA DERIVATIVA.



Comparando los análisis termogravimétricos de ambos polímeros, se puede observar una diferencia marcada, tanto en temperaturas de descomposición, como en las velocidades a las que

sucede dicho evento. Esto es debido posiblemente a la homogeneidad de pesos moleculares de los dos polimeros. Es decir, el poliacrilonitrilo obtenido por radiación y es más estable térmicamente que el obtenido por suspensión.

FIGURA 6. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DE PAN POR RADIACION, 80C/MIN. (A) PRIMERA ZONA.

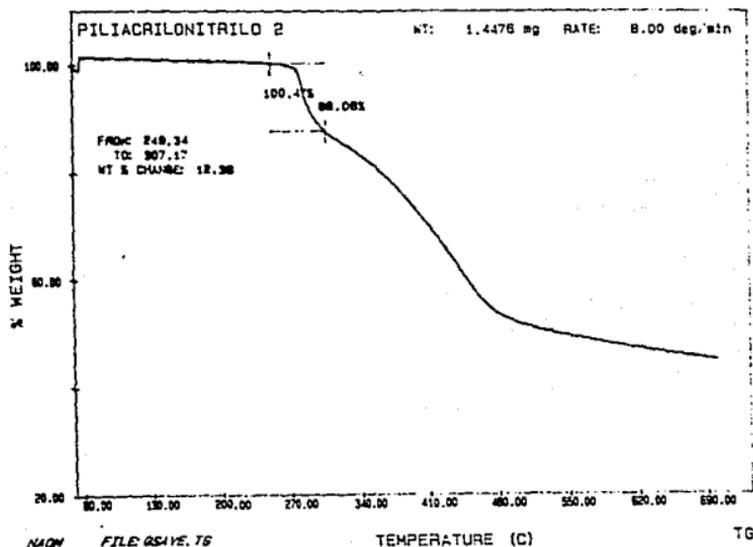


FIGURA 6 (B) SEGUNDA ZONA

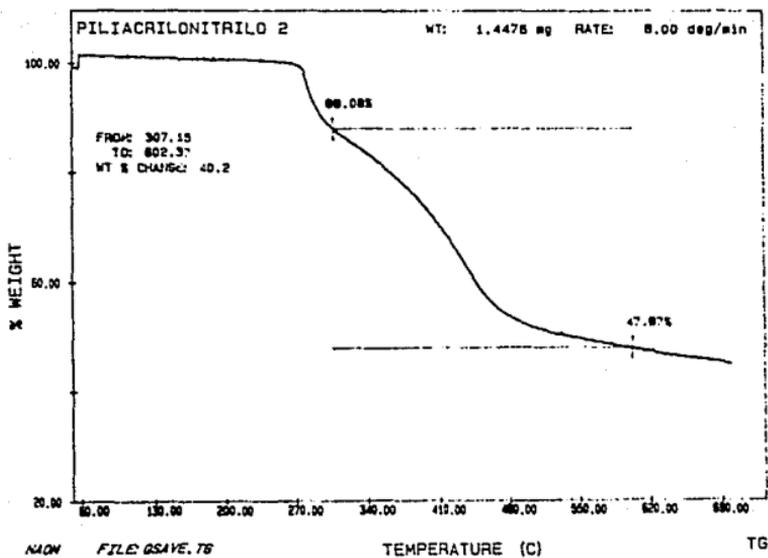
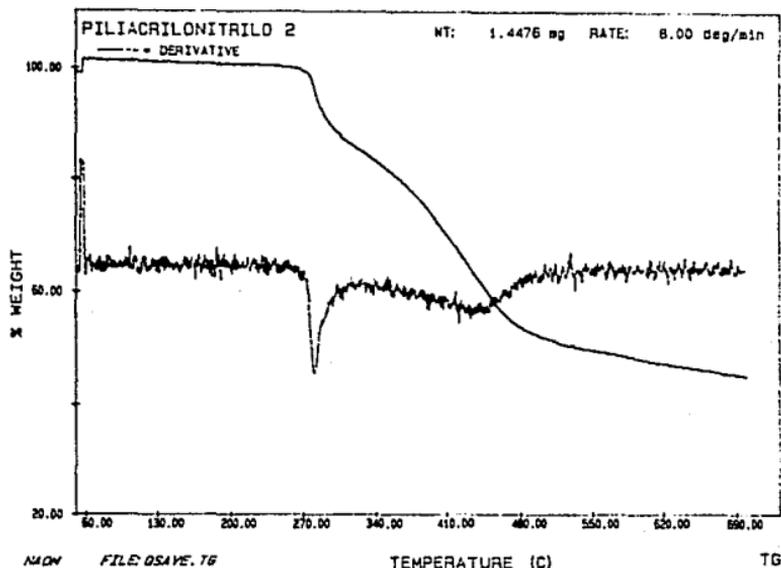


FIGURA 7. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DE PAN POR RADIACION.  
DERIVATIVA



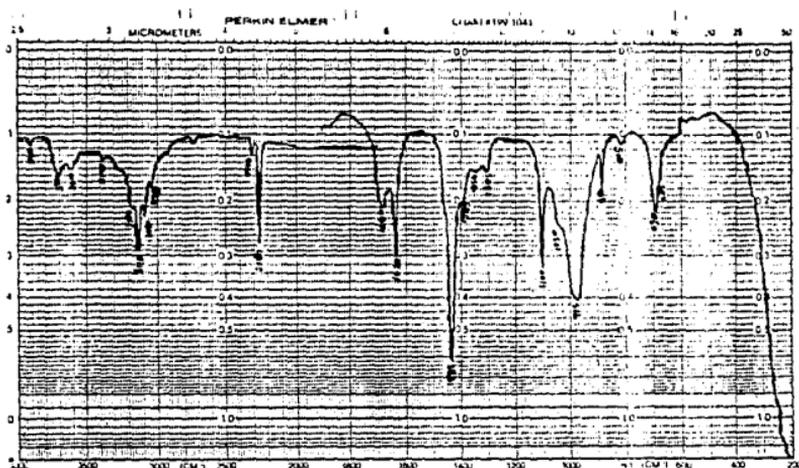
#### 4.2. ESTUDIO DE DEGRADACION TERMICA CON ESPECTROSCOPIA EN INFRAROJO (I.R.).

Se hicieron estudios de degradación térmica a varias temperaturas mantenidas durante 1 hora, y con varias condiciones de degradación, para el PAN obtenido en suspensión y el PAN obtenido por radiación  $\gamma$ .

Las figuras 8 y 9 muestran los espectros de infrarojo del Acrilonitrilo (película) y del Poliacrilonitrilo obtenido en suspensión (pastilla con  $\text{I}^2\text{Pr}$ ), respectivamente. Estos espectros originales fueron usados como referencia antes de las degradaciones térmicas llevadas a cabo, para la asignación de bandas.

Con objeto de ordenar los resultados, primero se analizarán los resultados obtenidos para el PAN obtenido en suspensión.

FIGURA 8. I.R. DE ACRILONITRILLO (PELICULA).



El PAN obtenido por suspensión es un polvo color blanco.

#### CALENTAMIENTO EN AIRE.

En el calentamiento a  $250^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora, del PAN (suspensión), se obtiene un material color café rojizo que puede pulverizarse con dificultad.

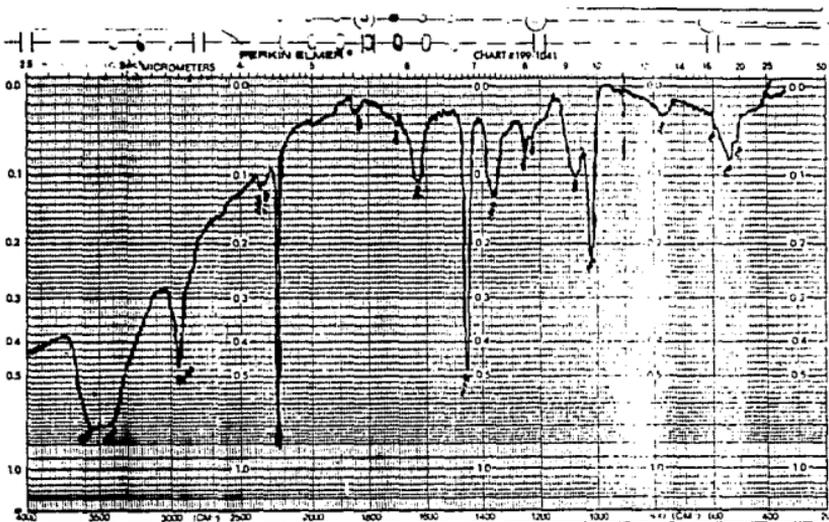
La figura 10 muestra el espectro en infrarrojo de este producto (en pastilla con KBr). Se observa una fuerte reducción en la intensidad de la banda en la frecuencia de nitrilo a  $2240\text{ cm}^{-1}$ . También hay una disminución marcada de la banda asignada a  $\delta(\text{CH}_2)$  en  $1455\text{ cm}^{-1}$ , que prácticamente desaparece. Se eliminan las bandas a  $2950\text{ cm}^{-1}$  asignada a (C-H) st; a  $1630\text{ cm}^{-1}$  asignada a (C=C) st, residual del monómero.

Aparecen en el producto de la degradación térmica, una banda intensa a  $1620\text{ cm}^{-1}$  y otras de pequeña intensidad a  $3140$ ,  $2940$  y  $2330\text{ cm}^{-1}$ .

Contrariamente a lo que piensan algunos autores<sup>(87,45)</sup>, la banda con frecuencia de  $1620\text{ cm}^{-1}$  se asigna a una vibración (C=N)st asociada a una conjugación. Una banda correspondiente a

$\nu(\text{C}=\text{O})$  como proponen en la literatura<sup>(40)</sup>, difícilmente se corre por efecto de grupos funcionales o conjugación más allá de  $1650 \text{ cm}^{-1}$ .

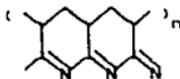
FIGURA 9. I.R. DE PAN OBTENIDO POR SUSPENSION (PASTILLA).



La banda de pequeña intensidad relativa a  $3140 \text{ cm}^{-1}$  puede estar asociada a una vibración (N-H)st. pero no se puede afirmar con seguridad. La banda a  $2940 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a (C-H)st. como en el espectro original, pero de menor intensidad puesto que no está unido a un grupo tan polar.

Por último, la banda a  $2250 \text{ cm}^{-1}$  puede ser nitrilo remanente, ya sea de monómero ocluido o de porciones de la cadena polimérica que no reaccionan.

Basado en la interpretación anterior, la estructura formada después del calentamiento puede ser:





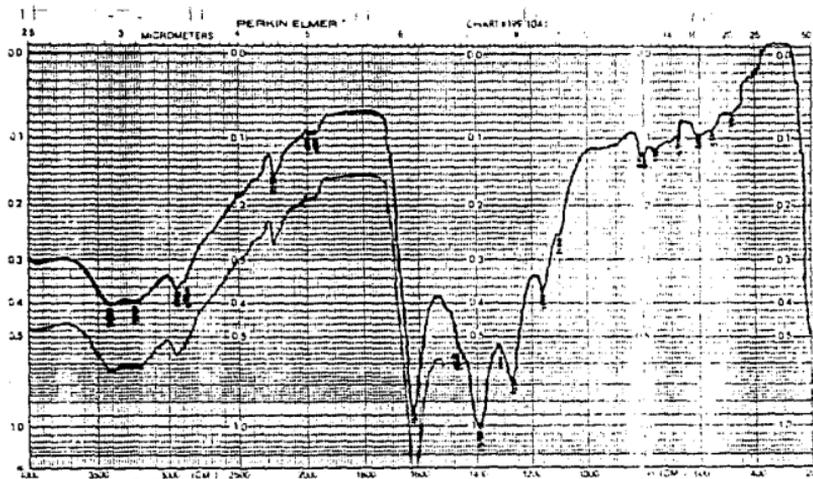
asegurar que prácticamente no hay oxígeno presente en el sistema de calentamiento.

La figura 11 muestra el espectro en I.R. (pastilla con IBr) del polvo negro obtenido. Nuevamente disminuye considerablemente la intensidad de la banda a  $2240\text{ cm}^{-1}$  del nitrilo y desaparecen las mismas bandas que en la parte previa.

Aparece una banda intensa a  $1620\text{ cm}^{-1}$  y otras de menor intensidad a  $3240$  y  $2950\text{ cm}^{-1}$ . Es decir, se obtiene prácticamente el mismo espectro que cuando se calienta con aire. Por lo tanto, se puede afirmar que no hay formación de grupos  $\text{C=O}$  ni  $\text{N}\rightarrow\text{O}$  en ambos calentamientos.

La estructura propuesta para el producto de degradación térmica en vacío es la misma que en aire.

FIGURA 11. I.R. DE PAN CALENTAMIENTO A VACIO A 250 C.



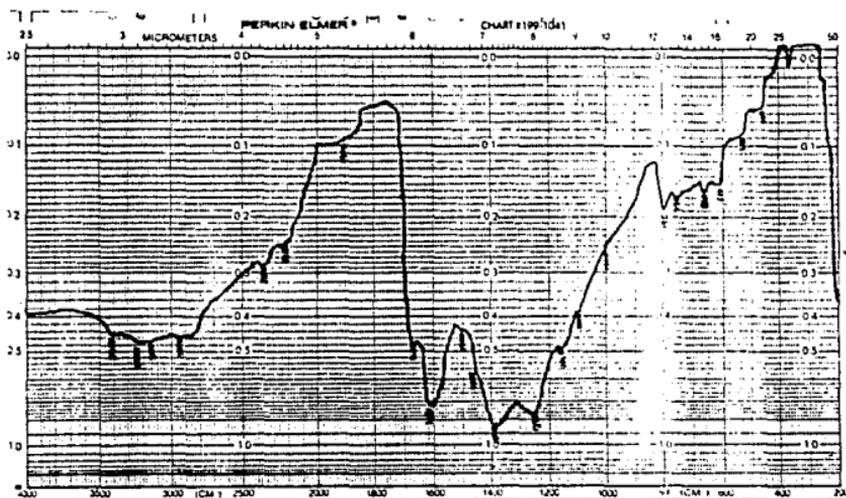
Con el objeto de observar la estabilidad del producto

obtenido en el calentamiento a vacío, o bien elucidar una posible mezcla de productos de degradación, se hizo una extracción con N,N-Dimetilformamida a reflujo ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ) durante 30 minutos. La temperatura en el fondo fue de  $148^\circ\text{C}$ . Queda en solución el 25.5% de lo que se pesó originalmente.

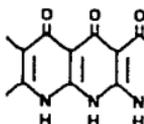
La figura 12 muestra el espectro en I.R. de la porción insoluble (pastilla con KBr). Se observa la aparición de una banda a  $1670\text{ cm}^{-1}$  y otra de menor intensidad a  $2370\text{ cm}^{-1}$ . Desaparece por completo la banda a  $2240\text{ cm}^{-1}$  y se corre a  $1610\text{ cm}^{-1}$  la banda asignada a  $(\text{C}=\text{N})\text{st}$ .

La banda a  $1670\text{ cm}^{-1}$  puede estar asociada a  $(\text{C}=\text{O})\text{st}$ . en una imida, la de  $2370\text{ cm}^{-1}$  a un modo mixto  $(\text{N}=\text{C}=\text{O})\text{st}$  as. que origin el corrimiento de la banda a  $1610\text{ cm}^{-1}$  de la banda asignada a  $(\text{C}=\text{N})\text{st}$ .

FIGURA 12. I.R. PARTE INSOLUBLE EN DMF.

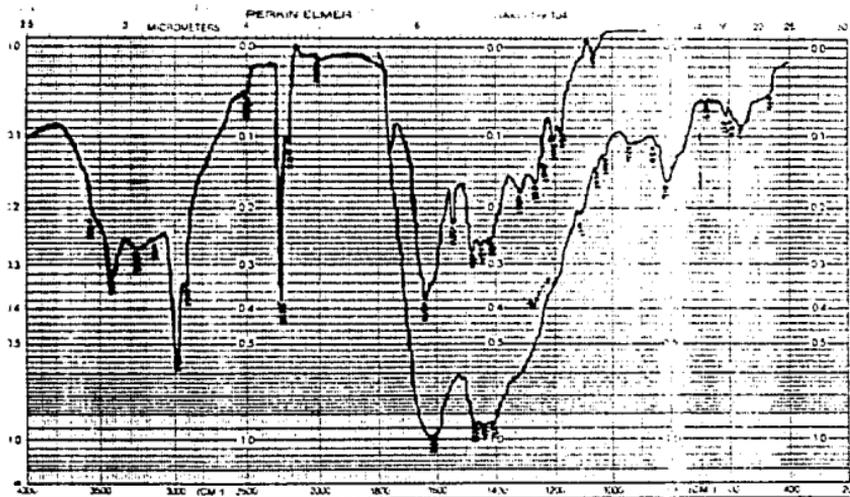


Esto nos muestra que la DMF probablemente reacciona con el polímero producto de la degradación térmica para formar una estructura del tipo:



La figura 13 muestra el espectro en I.R. de la parte soluble en DMF después de evaporar a sequedad el solvente (pastilla con KBr). Se observa también la banda a  $1620\text{ cm}^{-1}$  asignada a  $(\text{C}=\text{N})\text{st.}$  Aparecen bandas de intensidad media a  $3420$ ,  $2980$  y  $2275\text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $3420$  se asigna a  $(\text{N}-\text{H})\text{st.}$  al igual que la de  $2980\text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $2275\text{ cm}^{-1}$  puede asignarse a una vibración de  $(-\text{N}=\text{C}=\text{O})\text{st.}$  Esta interpretación da como resultado una estructura que puede provenir de una degradación de la estructura original por reacción con la DMF. También es posible que se formen mezclas de estructuras similares en el calentamiento, aunque la estructura imina conjugada sin entrecruzar, es más susceptible a reaccionar con la presencia de una amida.

FIGURA 13. I.R. PARTE SOLUBLE EN DMF.



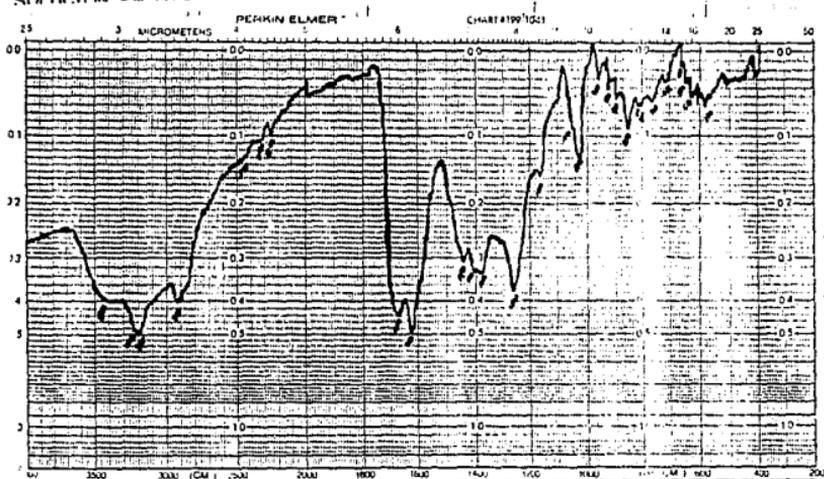
#### CALENTAMIENTO EN SOLUCION EN DMF.

Se disuelve el PAN en N,N-Dimetilformamida y se calienta a  $250^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora. Se obtiene un sólido color amarillo intenso que no se puede pulverizar con facilidad. Es parcialmente soluble en Dimetilsulfóxido.

La porción insoluble en DMSO muestra un espectro en I.R. que se encuentra en la figura 14. En este espectro aparecen bandas a  $3200$ ,  $2920$ ,  $1670$  y  $1620\text{ cm}^{-1}$ , que son prácticamente las mismas que aparecen en la porción insoluble en DMF cuando se realizó el calentamiento a vacío. Es decir, se trata de una estructura similar a la propuesta para este último.

La figura 15 muestra el espectro en I.R. de la parte soluble en DMSO después de evaporar el disolvente. Es un espectro completamente distinto al anterior. Aparecen bandas a  $1670\text{ cm}^{-1}$  asignada a  $(\text{N}=\text{C}=\text{O})\text{st.}$  y otras a  $2980$  y  $2900\text{ cm}^{-1}$  que son asignadas a  $(\text{N}-\text{H})\text{st.}$  Es muy posible que la DMF interactúe con los grupos nitrilo del PAN, descomponiendo la molécula en dos porciones: una macromolécula y moléculas de peso molecular menor con formación de isocianatos.

FIGURA 14. I.R. PORCION INSOLUBLE EN DMSO. CALENTAMIENTO EN SOLUCION EN DMF

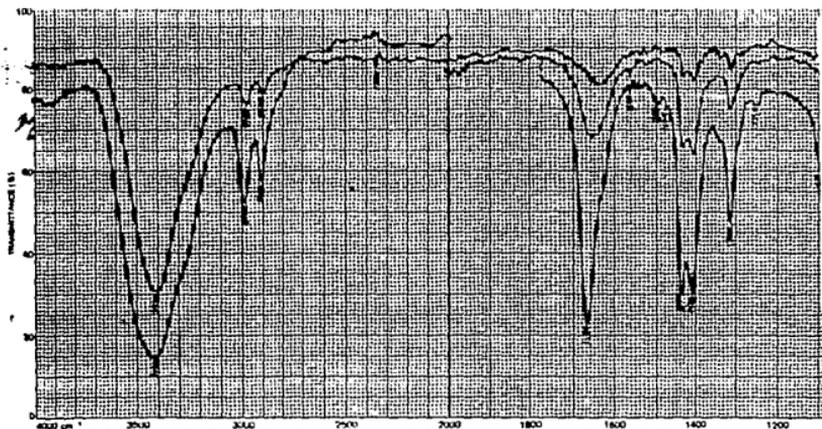


#### CALENTAMIENTO EN DISPERSION EN NUJOL.

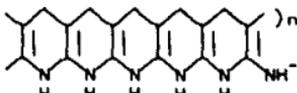
Con el objetivo de observar el efecto de separación de las cadenas poliméricas, se dispersa PAN en nujol caliente y se calienta la dispersión a 250°C durante 1 hora. El producto de degradación es de color amarillo rojizo y presenta un olor fétido.

El espectro del producto después de filtrar y lavar con hexano se encuentra en la figura 16. Se observa la aparición de bandas a 2920, 1620 y 1580  $\text{cm}^{-1}$ . La banda a 2920  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a (N-H)st y el doblete intenso a 1620 y 1580  $\text{cm}^{-1}$  puede estar relacionado a un grupo (C=N) unido a un (N-H), asignando las bandas en el mismo orden.

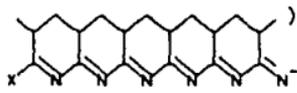
FIGURA 15. PORCION SOLUBLE EN DMSO. CALENTAMIENTO EN SOLUCION EN DMF.



El espectro anterior corresponde a una estructura del tipo:

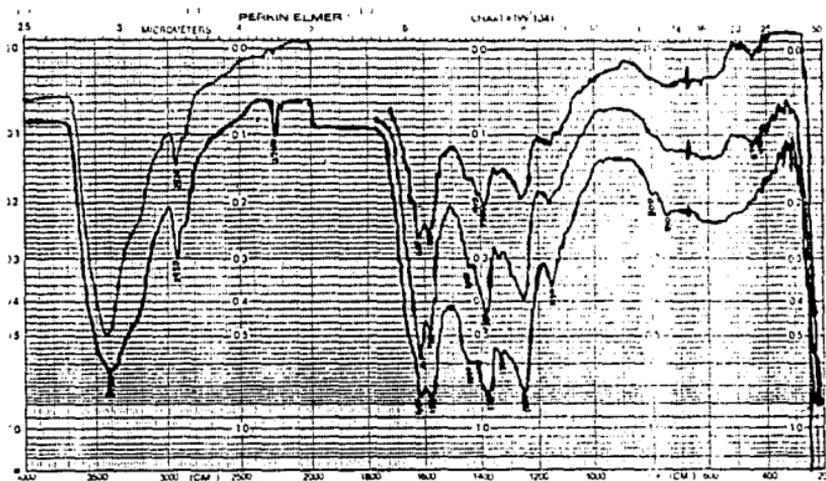


en un equilibrio enamina imina con la estructura:



como propusieron Coleman y Petcavich<sup>(45)</sup> en una parte de su mecanismo de reacción.

FIGURA 16. I.R. PAN CALENTAMIENTO EN NUJOL.



Se hizo también un estudio similar con el PAN obtenido por radiación  $\gamma$ . La figura 17 muestra el espectro del PAN( $\gamma$ ) original, que se utilizó como referencia antes de los calentamientos.

Se hicieron calentamientos en aire únicamente a 250, 400 y 500°C durante 1 hora cada uno de ellos. Se observó que no hay diferencia con el espectro obtenido con el calentamiento en aire del PAN obtenido en suspensión, por lo que las estructuras

propuestas son las mismas. La única diferencia con el otro, es la desaparición de la banda de  $2240\text{cm}^{-1}$  asignada al nitrilo.

Los espectros en I.R. de los productos anteriores están en las figuras 18, 19 y 20 respectivamente.

FIGURA 17. I.R. DE PAN OBTENIDO POR RADIACION GAMMA.

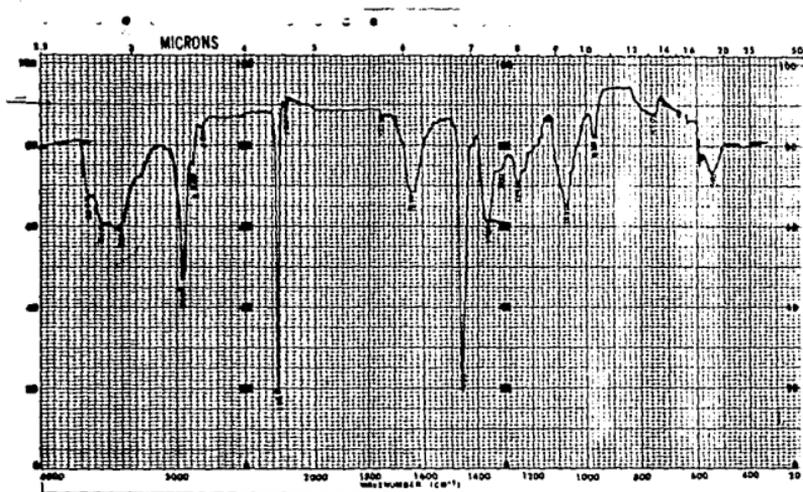


FIGURA 18. I.R. PAN(GAMMA). CALENTAMIENTO EN AIRE A 250 C

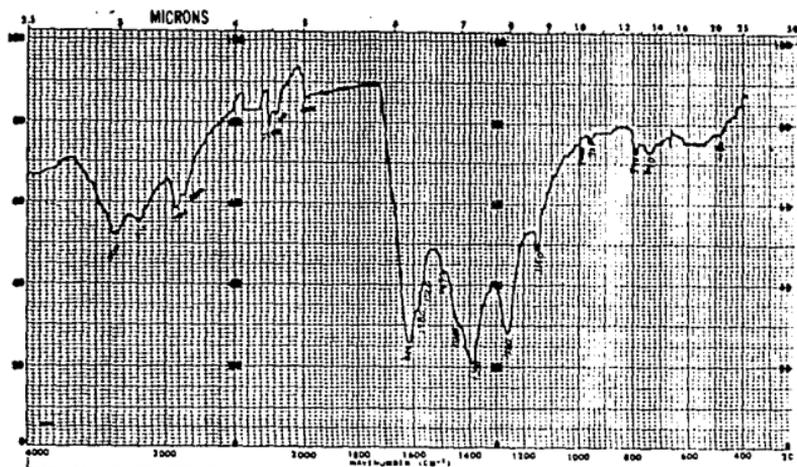


FIGURA 19. I.R. PAN(GAMMA). CALENTAMIENTO EN AIRE A 400 C

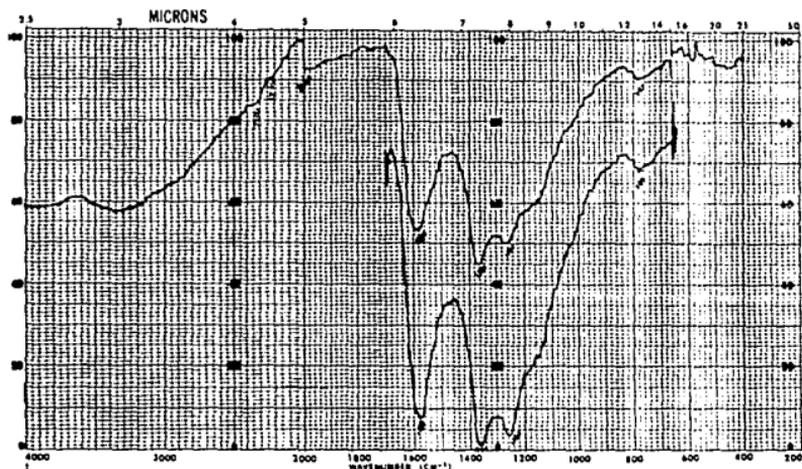
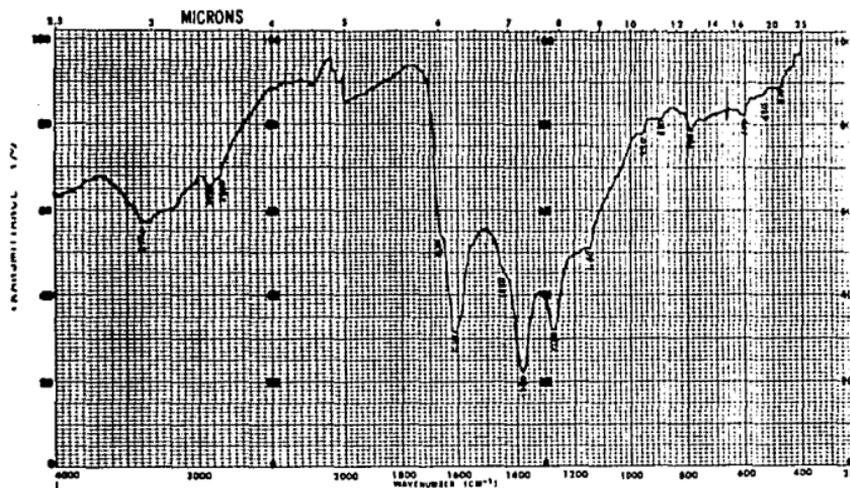


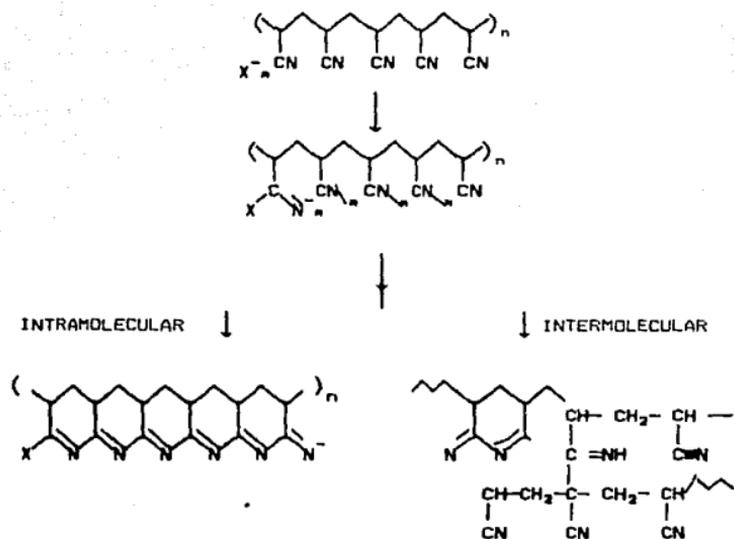
FIGURA 20. I.R. PAN(GAMMA). CALENTAMIENTO EN AIRE A 500 C



### III. CONCLUSIONES

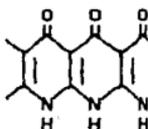
La primera conclusión importante con base en los resultados obtenidos en el presente estudio, es que la degradación térmica del Poliacrilonitrilo no se ve afectada por la tacticidad del polímero. Esto se puede afirmar con base en los resultados de infrarrojo. Las diferencias en la estabilidad térmica que mostró el análisis térmico, son debidas a la homogeneidad de pesos moleculares, como se mostró en el análisis termogravimétrico.

Se concluye también que durante el calentamiento se lleva a cabo una reacción exotérmica intramolecular, en presencia de reacciones intermoleculares, que puede ser representada por el mecanismo de reacción siguiente:



Dependiendo en el medio en que se encuentre, predomina la forma imina que se encuentra en el mecanismo, o se realiza un equilibrio imina-enamina. En seco la estructura estable formada no es otra que la imina, en presencia o ausencia de oxígeno durante el calentamiento.

Cuando se realiza la degradación térmica en DMF se favorece la oxidación de una enamina conjugada de la forma:



## APENDICE I. TACTICIDAD.<sup>(5)</sup>

Puede haber dos posibles puntos de observación configuracional: el orgánico clásico (observación desde dentro del sistema) y el macromolecular (observación desde fuera del sistema). Este último se denomina tacticidad.

La unidad configuracional más pequeña de una cadena macromolecular es la diada configuracional de dos unidades monoméricas. Tal diada puede ser isotáctica o sindotáctica. Las isotácticas son las que, la configuración relativa observada de ambos átomos centrales de la cadena principal son idénticas. En diadas sindotácticas, la configuración relativa de uno de los átomos centrales es el reverso de la del otro átomo central adyacente.

Si tenemos un átomo de carbono como central, se pueden arreglar tres diferentes sustituyentes: r, R y  $\diagup \diagdown \diagup \diagdown$  (cadena), por ejemplo. en tal forma que el tamaño de los sustituyentes, relativo a la unión, aumente en sentido contrario a las manecillas del reloj. La unión dada por este átomo central puede describirse como unión (+). La unión del átomo central con la cadena es, entonces, una unión (-).

Dos átomos centrales o las unidades monoméricas que los contienen, son configuracionalmente idénticos si las uniones correspondientes están caracterizadas por la misma secuencia del signo (+) o (-). Se define un polímero como isotáctico, cuando todos los átomos centrales tienen la misma configuración. En la cadena, entonces, se alternan uniones (+)(-)(+)(-)(+). Por el otro lado, en polímeros sindotácticos, cada dos átomos centrales tienen la configuración opuesta y cada átomo central tiene junto uno con la misma, es decir, las uniones siguen la secuencia (+)(-)(-)(+)(+)(-)(-)...

Los polímeros con un centro estereoisomérico por unidad estructural se les denomina monotácticos. Ejemplos de polímeros monotácticos son: el polipropileno y el polióxido de propileno.

Los polímeros con dobles ligaduras en la cadena pueden ser cis-táctico (CT) o trans-tácticos (TT) de acuerdo a la forma en

que estén arregladas las partes de la cadena con respecto a la doble ligadura.

Los polímeros ditácticos poseen dos centros estereoisoméricos por unidad estructural y los tritácticos, tres.

Las estructuras ideales contempladas anteriormente, contienen una cadena de longitud infinita y no tienen defectos configuracionales. En estructuras reales, la existencia de grupos terminales, y un arreglo estérico imperfecto, debe tomarse en cuenta y puede llevar a un arreglo completamente irregular de las diadas configuracionales. El arreglo promedio y la secuencia de las diadas configuracionales debe ser descrita por medio de parámetros estadísticos, en forma similar a las propiedades de un polímero.

Las diadas configuracionales pueden ser isotácticas y sindotácticas. Entonces la suma de las fracciones molares debe ser la unidad:

$$X_i + X_o = 1$$

Cada triada configuracional consiste en un par de diadas. El par de diadas puede ser isotáctica-isotáctica o sindotáctica-sindotáctica o la triada puede consistir de diadas sindotáctica-isotáctica. La suma de las fracciones molares de estos tres tipos debe ser también la unidad:

$$X_{ii} + X_{oo} + X_{io} = 1$$

donde  $X_{io}$  es la fracción molar de las que son llamadas triadas heterotácticas. No se hace ninguna distinción direccional con las triadas heterotácticas. Se incluyen en  $X_{io}$  las triadas  $io$  e  $oi$ .

De la misma forma, pueden distinguirse seis diferentes tipos de tetradas. La suma de las fracciones molares debe ser la unidad:

$$X_{iiii} + X_{iiio} + X_{ioio} + X_{iooi} + X_{oioi} + X_{oioo} = 1$$

El número  $N_j$  de posibles tipos de J-adas (diadas, triadas,

tetradas, etc) está dado por:

$$N_j = 2^{j-2} + 2^{k-1}$$

Cuando  $j$  es un número par (diadas, tetradas, hexadas, etc), entonces  $k=j/2$ . Si  $j$  es un número non (triadas, pentadas, heptadas, etc), entonces  $k=(j-1)/2$ . Entonces, hay dos tipos de diadas, tres tipos de triadas, seis tipos de tetradas, diez tipos de pentadas, etc.

Debe existir relación entre las varias  $J$ -adas independientemente del mecanismo de polimerización, porque cada  $J$ -ada de triadas, consisten de dos o más diadas. Las relaciones entre las fracciones mol de las diadas y las triadas son:

$$X_{ii} = X_{ii} + 0.5 X_{is}$$

$$X_{ss} = X_{ss} + 0.5 X_{is}$$

Análogamente, para tetradas:

$$X_{iii} = X_{iii} + 0.5 X_{iis}$$

$$X_{iss} = X_{iss} + X_{sis} + 0.5 X_{iis} + 0.5 X_{iss}$$

$$X_{sss} = X_{sss} + 0.5 X_{iss}$$

Los polímeros son descritos como atácticos en la lieteratura, cuando no consisten predominantemente de un tipo de  $J$ -ada. Estrictamente se debe distinguir entre polímero atáctico convencionalmente y atáctico idealmente. Un polímero es idealmente atáctico cuando son igualmente probables las uniones sindotácticas y atácticas en la formación de diadas configuracionales. Entonces, una diada isotáctica puede unirse a una isotáctica o a una sindotáctica. Luego,  $X_{ii} = X_{ss} = 0.5$ ;  $X_{ii} = X_{ss} = 0.25$ ;  $X_{is} = 0.5$ , etc.

## APENDICE 2. METODOS ANALITICOS.

### ESPECTROSCOPIA INFRAROJO<sup>(41)</sup>.

Cuando un haz de luz infraroja pasa a través de una muestra de polímero, algunas frecuencias se absorben y otras se transmiten.

La absorción de luz infraroja en una molécula de polímero produce transiciones asociadas a cambios vibracionales en la molécula. A cada tipo de enlace, corresponden diferentes frecuencias de vibración. Estas son características y se detectan en un espectro de infrarojo por medio de bandas.

El rango de un espectro es entre 600 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ , habiendo regiones límite: una abajo de 650  $\text{cm}^{-1}$  y hasta 10 llamado infrarojo lejano y una superior a 4000  $\text{cm}^{-1}$  llamada infrarojo cercano.

Los tipos de vibración molecular son:

1) de alargamiento, a lo largo del eje de enlace, tal que las distancias interatómicas aumentan o decrecen. 2) de rotación, que puede ser un cambio en los ángulos de enlace con un átomo en movimiento o un movimiento de un grupo de átomos respecto al resto de la molécula.

Otros tipos de vibraciones frecuentes son:

1) sobretonos, que son múltiplos de la frecuencia dada  
2) combinación de tonos que es la suma de otras dos vibraciones, las cuales incrementan el número de bandas de absorción.

La espectroscopía IR sirve para caracterizar polímeros, determinando:

1. Estructura: las bandas más fuertes representan a cada grupo funcional, pues cada uno tiene una banda característica. El resto de las bandas de menor intensidad representan radicales o repeticiones de varias moléculas (cadenas).
2. Estructura de copolímeros: nos da información acerca de la secuencia, distribución y tacticidad en estos. Pero la interpretación es difícil debido a superposiciones de las bandas de absorción.

Las tres características más importantes de las bandas de un espectro son<sup>(42)</sup>:

- 1) Posición. En la mayoría de los casos, la posición de la banda es indicativa del grupo funcional presente.
- 2) Forma. La forma también da información de la funcionalidad de la molécula.
- 3) Intensidad. La intensidad relativa de una banda en comparación con las otras, nos da información concerniente a la cantidad y la identidad de un grupo funcional específico presente en la molécula. Los átomos adyacentes, como halógenos, incrementan la intensidad de vibraciones de baja absorción como la de CH.

La distribución y secuencia de monómeros en el polímero pueden saberse usando espectroscopia de infrarojo, mediante un análisis cuantitativo de grupos funcionales.

La Espectroscopia de Infrarojo es un poderosa técnica para investigar la degradación térmica de los polímeros<sup>(42)</sup>. Algunas veces, si se piroliza un polímero y las unidades monoméricas se regeneran, se observan bandas características debidas al monómero que pueden ser identificadas en el infrarojo. Aún cuando las unidades monoméricas no puedan ser regeneradas, los fragmentos pirolíticos son siempre característicos de la composición original del polímero.

## TERMOANALISIS.<sup>(43,44)</sup>

Para muchos el padre del termoanálisis o análisis térmico fué Louis Le Chatelier. Crea un sistema de termopares en donde uno se introduce en la muestra registrando una absorción de calor producida por esta, y otro sumergido en una referencia con ninguna actividad térmica en el intervalo de temperatura de interés. Esta absorción de calor de la muestra se registra en el pirómetro observándose una acumulación mayor de líneas.

Los puntos de calibración son los puntos de ebullición del agua, azufre y selenio, y el punto de fusión del oro.

El mayor avance fué el medir la diferencia de temperatura

entre la muestra y un material inerte, de aquí que surciera el análisis térmico diferencial.

Se llama Análisis Térmico al grupo de técnicas analíticas con las cuales se determina cambios de propiedades físicas de una sustancia en función de la temperatura. Dicha sustancia está sujeta a un programa de temperatura.

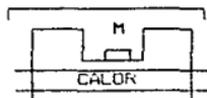
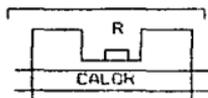
Entre las técnicas termoanalíticas más comunes encontramos:

- a) Termogravimetría (TGA).- con la cual se determina el cambio de masa de una sustancia en función de la temperatura .
- b) Termogravimetría derivativa (DTGA).- en donde se obtiene la primera derivada de la curva obtenida por gravimetría.

De las técnicas anteriores se obtiene la siguiente información: cambio de masa, temperatura del cambio de masa, influencia de la atmósfera en la descomposición. Con estas técnicas conocemos : la estabilidad térmica de la muestra; composición de la muestra en relación a su comportamiento térmico (unido a otras técnicas); formación de compuestos intermedios y productos de reacción; determinación de residuo y; determinación de la velocidad de descomposición de la sustancia o productos de reacción.

c) Análisis térmico diferencial (DTA).- Esta técnica determina la diferencia de temperatura de una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura. A una velocidad de calentamiento constante.

d) Calorimetría diferencial de barrido (DSC).- La cual determina la diferencia de energía recibida en una muestra con respecto a una referencia en función de la temperatura, a una velocidad de incremento de temperatura constante.



Las dos técnicas antes mencionadas son muy similares entre

si. Sin embargo, el diseño de los aparatos de ambos métodos es diferente, dando una respuesta calorimétrica de mayor precisión en DSC.

Las aplicaciones típicas de las técnicas termoanalíticas aplicadas al campo de los polímeros<sup>(55)</sup> son: Determinación de la capacidad térmica de copolímeros; Temperatura de transición vítrea por DTA; DSC para estudios de cristalización en polímeros; medición de la cristalinidad; Estudios de DSC de propiedades termodinámicas de polímeros amorfos y semicristalinos; Efecto de la estructura química en las transiciones térmicas con DSC; DSC para la determinación de calor de volatilización; DTA para comparar estabilidad térmica; DTA, TGA, DSC y espectrometría de masas o, infrarrojo para estudiar la degradación térmica o termooxidativa; relajación de estado sólido; estudios de isomerismo e isomorfismo en polímeros; Estudios de formación y reacciones químicas de polímeros; análisis termomecánico para temperatura de transición vítrea; estudios de degradación térmica en general.

## REFERENCIAS

- 1.- Rodriguez, F. PRINCIPLES OF POLYMER SYSTEMS. McGraw Hill, USA, pp.1-60. (1970).
- 2.- Smith, W. MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING. McGraw Hill, USA, pp.300-312, (1986).
- 3.- Billmeyer, F. TEXTBOOK OF POLYMER SCIENCE. 3<sup>rd</sup>ed., John Wiley, USA, pp.4-16 (1984).
- 4.- Curso INTRODUCCION A LA CIENCIA Y TECNOLOGIA DEL HULE. Grupo Huleero Mexicano. Fac. Química U.N.A.M. (1987).Cap. 1.
- 5.- Elias, H.G. MACROMOLECULES. Plenum Press, New York, Vol. 1, pp.79-91, (1971)
- 6.- Stueben, K. ACRYLONITRILE AND RELATED COMPOUNDS. High Polymers, Vol. 24, pt. 1, pp. 1-79, (1970).
- 7.- Peng, F. ACRYLONITRILE POLYMERS. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol.1, pp. 426-470, (1985).
- 8.- Carpenter, E.L. U.S. Pat. 2,690,452 (Sept.28,1954) (to American Cyanamid Co.); Chem. Abstr., 49,11689, (1955).
- 9.- McDonald, Taylor and Brown, Hydrocarbon Process.Petrol. Refiner, 40(7),145, (1961).
- 10.- Idol, J.D., U.S. Pat. 2,904,580 (Sept.15,1959) (to Standard Oil Co. ). Chem. Abstr., 54,5470, (1960).
- 11.- Hadley, Woodcock, U.S. Pat. 3,009,943 (Nov.21,1961) (to Distillers Co. Ltd.)
- 12.- England, Mock U.S. Pat. 2,736,739 (Feb.28,1956) (to E.I. Du Pont de Nemours & Co.); Chem. Abstr. 50,10123 (1956).
- 13.- Patai, Rappoport, Zui, Schaefer. THE CHEMISTRY OF FUNCTIONAL GROUPS; THE CHEMISTRY OF THE CYANO GROUP., Ch.6, 1<sup>st</sup>ed., Interscience publishers, N. Ireland (1970).
- 14.- Krigbaum, W. J. Polym. Sci., 43, 467 (1960).
- 15.- Dunn, Ennis. J. Appl. Polym. Sci., 14 1795 (1970).
- 16.- Chiang, Brandrup Immergut. POLYMER HANDBOOK. Vol. VI, 1<sup>st</sup>ed., John Wiley, New York (1966).
- 17.- Polson, A. U.S. Pat. 2,579,451 (Dec.18,1951) (to du Font de Nemours Co.)
- 18.- Coffman, D. U.S. Pat. 2,682,524 (Jun.29,1954) (to E.I. du Font

de Nemours Co.)

- 19.- McCartney, J., *Mod. Plastics*, 30,11B 179. (1953)
- 20.- Tabata, Hara, Sobue, J. *Polym. Sci.*, 2A, 4077 (1964).
- 21.- Tsuchiya, Sumi. *J. Appl. Polym. Sci.*, 21(4),975 (1977).
- 22.- Patron, Moretti, Tedesco, Paqualetto. U.S. Pat. 3,879,360 (Apr.22,1975) (to Montedison Fibre).
- 23.- Mallison, W. U.S. Pat. 2,847,405 (Aug.12,1958) (to American Cyanamid Co.).
- 24.- ACRYLONITRILE POLYMERS. *Encyclopedia of Polymer Science & Technology*, Vol.1. Interscience Publ., U.S.A. (1964).
- 25.- Brubaker, M. U.S. Pat. 2,462,354 (Feb.22,1949) (to E.I. du Pont de Nemours).
- 26.- Tabata, Eisuke, Sobue, J. *Polym. Sci.*, 45,469 (1960).
- 27.- Houtz, R. J. *Textile Res.*, 20,786 (1950).
- 28.- ACRYLONITRILE POLYMERS DEGRADATION. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1st.Ed., Suppl. Vol.1, Wiley-Interscience, New York, pp.1-25 (1976).
- 29.- Hay, J.N. *J. Polym. Sci.*, 6(A-1),2127 (1968).
- 30.- Schurz, J. *J. Polym. Sci.*, 26,438 (1958)
- 31.- Schurz, Skoda & Bayer. *Z. Phys. Chem. Leipzig* 210,35 (1959).
- 32.- Burlant, Parsons. *J. Polym. Sci.*, 22,249 (1956).
- 33.- Grassie, Hay, McNeill. *J. Polym. Sci.*, 31, 205 (1958).
- 34.- La Combe, E.M. *J. Polym. Sci.*, 24,152 (1957).
- 35.- Overberger, Pearce, Mayes. *J. Polym. Sci.*, 34,109 (1959).
- 36.- Grassie, Hay. *J. Polym. Sci.*, 56, 189 (1962).
- 37.- Grassie, McNeill. *J. Polym. Sci.*, 39, 211 (1959).
- 38.- Peebles, Brandrup. *Makromol. Chem.*, 6, 136 (1969).
- 39.- Kennedy, Fontana. *J. Polym. Sci.*, 39,501 (1959).
- 40.- Thompson. *J. Polym. Sci.*, 4-B,761 (1966).
- 41.- Rabek J.F. *EXPERIMENTAL METHODS IN POLYMER CHEMISTRY*. Wiley, Bristol (1980).
- 42.- Chicago Society for Coatings Technology. *AN INFRARED SPECTROSCOPY ATLAS FOR THE COATING INDUSTRY*. Federation of Soc. for Coatings Tech., U.S.A. (1980).
- 43.- McKenzie K. *DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS*. Academic Press, London. Vol. 1 (1972).
- 44.- Wendlandt W. *THERMAL ANALYSIS*. 2nd. Ed., John Willey, NY.

(1974).

- 45.- Coleman, Petcavich. J. Polym. Sci., P.P., 16, 821 (1978).
- 46.- Grasselli, Wolfram, Snavely. Appl. Spectrosc., 21, 375 (1967).
- 47.- Stupp, Carr. J. Polym. Sci., P.P., 15, 485 (1977).
- 48.- Hiraoka H., Lee W., Macromolecules, 11, 622 (1978).
- 49.- Evens G., Caluwe P. Macromolecules, 12(5), 803 (1979).
- 50.- Coleman M., Petcavich R., Fainter P., J. Polym. Sci., P.P., 17, 165 (1979).
- 51.- Ayrey G., Chadda S., Poller R., J. Polym. Sci., 20, 2249 (1982).
- 52.- Endrey A., J. Polym. Sci., 20, 2105 (1982).
- 53.- Rafalko J., J. Polym. Sci., P.P., 22, 1211 (1984).
- 54.- Shimada, Takahagi, Fukuhara, Morita, J. Polym. Sci., 24, 1989 (1986).
- 55.- Turi E., THERMAL CHARACTERIZATION OF POLYMERIC MATERIALS. Academic Press, NY (1981).