



42 201

**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**APLICACION DE LA TECNICA DE
PIROLISIS EN LA
CARACTERIZACION DE POLIMEROS**

Trabajo Monográfico de Actualización
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
CONCEPCION SALDAÑA GARCIA



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

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

APLICACION DE LA TECNICA DE PIROLISIS EN LA CARACTERIZACION

DE POLIMEROS

CAPITULO 1

INTRODUCCION.....1

OBJETIVOS.....3

CAPITULO 2 PIROLISIS ANALITICA

2.1 DEFINICION.....4

2.2 TIPOS DE PIROLIZADORES

2.2.1. Filamentos calentados eléctricamente.

Tipo A.....5

2.2.2 Filamentos calentados por inducción de alta
frecuencia (Punto Curie). Tipo B.....6

2.2.3 Pirolizador tipo horno. Tipo C.....8

2.3 DEFINICION DE TEMPERATURA DE PIROLISIS

2.3.1 Temperatura de Pirólisis (T_p) y su relación con el tamaño de muestra.....9

2.3.2 Tiempo de Elevación de la Temperatura (Temperature Rise Time, TRT) y Tiempo de Pirólisis (t_p).....11

2.3.3 Selección de la Temperatura de Pirólisis.....13

2.4 CALIBRACION DEL PIROLIZADOR.....15

2.5 MECANISMO DE DEGRADACION DURANTE LA PIROLISIS

2.5.1 Escisión al azar.....17

2.5.2 Eliminación de grupos.....19

2.5.3 Depolimerización.....20

2.6 INFORMACION OBTENIDA Y ALCANCE DE LA PIROLISIS

2.6.1 Identificación cualitativa de polímeros....21

2.6.1.1 Pirogramas usados como huella digital..22

2.6.1.2 Diferenciación entre copolímeros y mezcla de polímeros.....23

2.6.2 Determinación cuantitativa de los componentes poliméricos.....23

2.6.3 Información microestructural del polímero...24

2.6.3.1 Secuencia de monómeros en distintos copolímeros25

2.6.3.2	Grado de ramificación o entrecruzamiento.....	26
2.6.3.3	Estereorregularidad....	27

2.7 REPRODUCIBILIDAD DE LA PIROLISIS.....28

CAPITULO 3. TECNICAS ANALITICAS COMUNMENTE ACOPLADAS A PIROLISIS

3.1 CROMATOGRAFIA DE GASES

3.1.1 DEFINICION.....31

3.1.2 GENERALIDADES.....32

3.1.3 ANALISIS CUALITATIVO

Tiempo de retención e Índice de retención....34

3.1.4 ANALISIS CUANTITATIVO

Estándar externo y Estándar Interno....35

3.2 ESPECTROMETRIA DE MASAS

3.2.1 GENERALIDADES.....36

3.2.2 TIPOS DE IONES EN EL ESPECTRO DE MASAS

3.2.2.1 Ion Molecular o Fragmentario.....38

3.2.2.2 Iones isotópicos.....38

3.2.2.3 Iones Fragmento.....38

3.3 SISTEMAS ACOPLADOS.....39

**CAPITULO 4 ESTUDIOS DE PIROLISIS SOBRE DISTINTOS TIPOS DE
POLIMEROS**

4.1 POLIMEROS VINILICOS

4.1.1 Poliolefinas. Polietileno (PE)....41

4.1.2 Acrílicos.....43

4.1.3 Poliestireno.....44

4.2 POLIMEROS CONDENSADOS

4.2.1 Poliamidas.....45

4.2.2 Poliuretanos.....47

4.2.3 Poliéteres.....48

4.2.4 Poliésteres.....49

4.2.5 Policarbonatos.....49

**CAPITULO 5. LIMITACIONES y PERSPECTIVAS DE LA TECNICA DE
PIROLISIS.....51**

CAPITULO 6. CONCLUSIONES.....54

APENDICE. ENSAYO EXPERIMENTAL

**PIROLISIS-CROMATOGRAFIA DE GASES-ESPECTROMETRIA DE MASAS DEL
TERPOLIMERO ESTIRENO-METIL METACRILATO-ACRILATO DE BUTILO
(ST-MMA-ABU).**

I ETAPA DE SEPARACION E IDENTIFICACION.....58

**II ETAPA DE PIROLISIS Y SEPARACION DE LOS PRODUCTOS DE
PIROLISIS.....59**

III RESULTADOS61

IV ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES64

BIBLIOGRAFIA.....66.

APLICACION DE LA TECNICA DE PIROLISIS EN LA CARACTERIZACION

DE POLIMEROS

CAPITULO 1

INTRODUCCION:

La creciente demanda de materiales con características de resistencia y manipulación mayores a más bajo costo, promueve día a día la aplicación de los "Polímeros" a grandes ramas de la industria.

Por otra parte, la calidad que el mercado actual exige de los productos de consumo directo o indirecto, demanda a la vez un mayor control y conocimiento de los polímeros obtenidos sintéticamente, por consiguiente la correcta caracterización de estos materiales es de suma importancia.

De aquí se deriva la necesidad de implementar diversas técnicas de caracterización que nos proporcionen mayor información sobre estos materiales; en este sentido la

"Pirólisis de Polímeros" juega un papel muy importante, ya que de ella se obtiene información sumamente valiosa.

Quizá el uso más generalizado de la Pirólisis, es en la identificación de polímeros, aplicando la técnica como una "huella digital" de los materiales; sin embargo, ésta es solo una de sus muchas aplicaciones ya que, además de diferenciar dos polímeros pirolizados bajo las mismas condiciones, esta técnica proporciona información sobre las características estructurales del material.

Con respecto a la reproducibilidad de este método y a los factores que le afectan, diversos estudios indican que el tamaño de muestra, la relación temperatura-tiempo y tipo de pirolizador, afectan la reproducibilidad del pirograma (resultado gráfico); sin embargo, se han llegado a proponer condiciones que pueden ofrecer un grado de reproducibilidad razonable.

Por otro lado en los estudios cuantitativos y cualitativos se ha llegado a interesantes resultados sobre la composición, secuencia y longitud de la cadena de diversos materiales; a la par, se han realizado esfuerzos por dilucidar el mecanismo de degradación o el patrón de fragmentación de un gran número de polímeros, para así comprender y explicar mejor el fenómeno pirolítico.

OBJETIVOS:

Los objetivos del presente trabajo son: a) analizar la información disponible para fundamentar la caracterización de polímeros a través de la técnica de Pirólisis, b) señalar los parámetros más importantes a controlar, que afectan en gran forma la reproducibilidad de este método analítico, c) señalar el mecanismo por el cual procede la ruptura pirolítica, y finalmente d) evaluar la efectividad de la Pirólisis, como ruta alternativa para estudiar a los polímeros, en comparación con otras técnicas analíticas de caracterización.

En la parte final de esta revisión se presenta un pequeño ensayo experimental de la pirólisis de algunos materiales de interés particular, en donde se han tomado en cuenta las variables que afectan al fenómeno pirolítico para optimizar los resultados.

CAPITULO 2. PIROLISIS ANALITICA

La Pirólisis de polímeros se ha estudiado casi tanto como a los polímeros mismos, pero fue hasta 1954 poco tiempo después de que la Cromatografía de Gases se reporta por primera vez, que los productos de pirólisis de polímeros se separan por este método. En 1959, aparece el primer reporte del acoplamiento directo de una pirólisis a la entrada de la columna de un cromatógrafo de gases (1).

2.1 DEFINICION:

La Pirólisis es un tratamiento térmico a gran velocidad (Pirólisis flash); la alta temperatura que se alcanza provoca el rompimiento de la macromolécula en fragmentos volátiles los cuales pasan a través de una columna para ser analizados por Cromatografía de Gases (2). Estos productos volátiles varían según las condiciones a las que se lleve a cabo dicha pirólisis y por supuesto también son función de la naturaleza química del material bajo consideración.

La "Pirólisis analítica" es aplicada cuando otros métodos no dan suficiente información o si dichos métodos son largos y costosos; la tendencia de esta técnica es dar información

estructural del material antes de ser pirolizado (3). Se puede decir que la Pirólisis ha extendido el uso de la Cromatografía de Gases como una herramienta analítica para muestras poco solubles y no volátiles; esto en combinación con el uso de columnas capilares de alta resolución, ha impulsado la investigación de polímeros sintéticos para obtener mecanismos de degradación y la caracterización microestructural de estos importantes materiales (4) (5) (6) (7) (8) (9).

2.2 TIPOS DE PIROLIZADORES

En general, la Pirólisis-Cromatografía de Gases (P-CG) se lleva a cabo por acoplamiento del pirolizador en el sistema de inyección del cromatógrafo de gases. Hay varios arreglos básicos y tipos de pirolizadores usados, entre los que se encuentran los siguientes:

2.2.1 Filamentos calentados eléctricamente (tipo A).

Este tipo de pirolizadores emplean un alambre de alta resistencia y frecuentemente se usan dos formas de portador de muestra, un filamento o un alambre enrollado (10) (11) (ver figura 2.1). En el caso del filamento, se recubre su superficie con la muestra previamente disuelta (12) (13) (14).

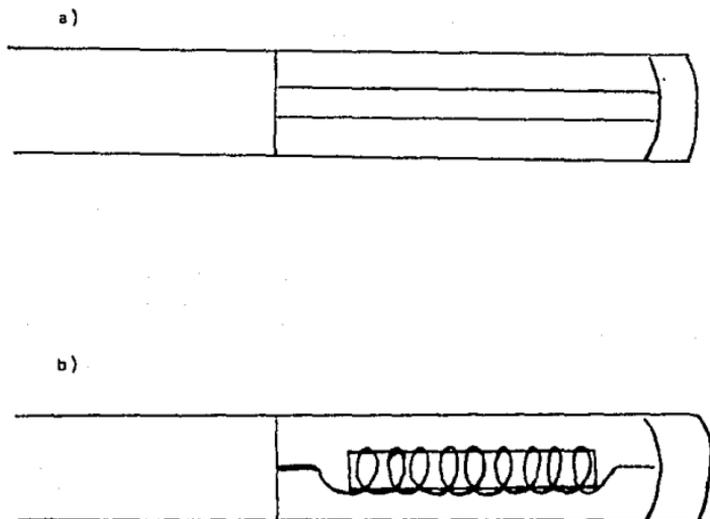


Figura 2.1 Filamentos de platino calentados eléctricamente
a) Tipo alambre (ribon probe), donde la muestra líquida se coloca directamente con una microjeringa, y b) Tipo enrollado (coil probe) en donde se introduce un tubo de cuarzo que contiene la muestra a pirrolizar.

Para evitar el efecto catalítico de la superficie del filamento, la muestra puede introducirse en un tubo capilar de cuarzo, que a su vez se introduce en un pirolizador en forma de espiral (figura 2.1), la ventaja es que pueden tratarse muestras sin necesidad de disolverlas (7)(15)(16). En ambos casos la muestra se piróliza por el paso de corriente eléctrica a través del alambre (1)(17).

2.2.2 Filamentos calentados por inducción de alta frecuencia, o pirolizadores de Punto Curie (tipo B).

Algunas unidades de pirólisis utilizan filamentos ferromagnéticos que se calientan por inducción de alta frecuencia al punto Curie*. Este tipo de pirolizadores es quizá de uso más general, a pesar de ser más costosos, por las ventajas que ofrecen en el control de la Temperatura de Pirólisis (Tp) y en el Tiempo de Elevación de la Temperatura ("Temperature Rise Time", TRT) (7)(9)(14)(18)(19)(20)(21)(22). En este tipo de pirolizadores un oscilador de radio frecuencia circunda al alambre ferromagnético que contiene la muestra a pirolizar a la entrada de la columna cromatográfica; este alambre absorbe energía del campo de radiofrecuencia, hasta que la temperatura del alambre se eleva al punto Curie; a esta temperatura, la cual es dependiente de la composición del alambre (2)(14)(22), la permeabilidad magnética del alambre desciende repentinamente y con esto el calentamiento del alambre cesa. La temperatura

final del alambre se mantiene en el punto Curie, hasta que el campo de radio frecuencia se remueve (14)(19)(21). Este tipo de pirolizadores tienen la ventaja de permitir un calentamiento extremadamente rápido a una temperatura constante y reproducible, lo cual minimiza las reacciones de degradación secundarias de los productos de pirólisis (1)(21)(9). Aunque estos pirolizadores ofrecen el control más preciso de temperatura, la mezcla ferromagnética puede inducir efectos catalíticos complejos (7).

* Los materiales ferromagnéticos poseen un alto alineamiento de sus dipolos magnéticos, aun en ausencia de un campo externo; sin embargo este ordenamiento es alterado con la temperatura. El valor de temperatura, a la cual los materiales pierden esta estabilidad se conoce como Punto Curie. En 1895 Pierre Curie (1859-1906) demostró experimentalmente que la magnetización M de una especie paramagnética es directamente proporcional a B , el valor de la inducción magnética que se coloca en la especie, e inversamente proporcional a la temperatura (22)(23)(24), o sea:

$$M = \frac{C B}{T} \quad \text{LEY DE CURIE}$$

Los pirolizadores A y B son pirolizadores tipo pulso, donde la energía se suministra en modo pulsado por corriente eléctrica o de radiofrecuencia (7)(9). El 80% de los pirolizadores empleados para caracterización de polímeros son de modo pulsado (14).

2.2.3 Pirolizador tipo horno (tipo C).

Este tipo de pirolizador, es llamado pirolizador de tipo continuo, ya que la muestra se introduce en el centro del horno y se calienta continuamente a una temperatura fija (7)(9)(15)(25)(26)(27)(28).

Este método emplea un tipo de cámara que se calienta por una fuente externa a la temperatura de reacción deseada; la muestra se coloca en una cápsula y los productos volátiles de la pirólisis son acarreados, directamente a la columna o al espectrómetro de masas (2)(29)(35)(46).

2.3 DEFINICION DE TEMPERATURA DE PIROLISIS

2.3.1 Temperatura de Pirólisis (T_p) y su relación con el tamaño de muestra.

La Temperatura de Pirólisis de una muestra (T_p) o temperatura de equilibrio, se define como la temperatura que alcanza el filamento donde se lleva a cabo la pirólisis, es decir, que la temperatura del filamento y la de la muestra debe ser esencialmente la misma (12)(18)(30). Sin embargo, algunos autores señalan que la temperatura real de la muestra no se conoce y que depende de la velocidad del sistema de calentamiento. La pirólisis se completa a una temperatura por debajo de la temperatura de equilibrio de la fuente de calentamiento (13)(14)(21), por lo que la relación de calentamiento en pirólisis flash cobra capital importancia* (30).

**Se ha observado que a la temperatura de equilibrio (T_{eq}) del filamento, el tiempo de descomposición media de muchos polímeros es varios ordenes de magnitud más pequeño que el tiempo necesario para alcanzar esta T_{eq} [tiempo necesario para alcanzar T_p , entre 0.03 y 3 segundos; $T_{1/2}$ de Politetra Fluoro Etileno = 0.026 segundos] (22)(30). Por lo tanto la descomposición de los polímeros no ocurre a la temperatura de equilibrio, sino que se descomponen antes de alcanzarla .*

Es imprescindible enfatizar la estrecha relación que existe entre el tamaño de la muestra y la temperatura que esta alcanza durante su pirólisis. En general, tamaños de muestra grandes producen pirólisis incompletas, ya que solo una parte de la muestra alcanza dicha temperatura (18)(31). Muestras delgadas alcanzan una temperatura promedio mayor que las muestras gruesas; este hecho se corrobora experimentalmente observando que la relación de degradación es mayor para muestras pequeñas y grandes tiempos de pirólisis (13)(32). También se ha indicado que muestras de pequeño espesor (menores de 0.5 μm) pueden dar resultados erróneos por la influencia proporcionalmente grande de catálisis de los pirolizados (12)(13)

Por otra parte, para una sustancia particular, el incremento en la temperatura de equilibrio o Temperatura de Pirólisis (T_p) da un decremento gradual en el área de los picos pirocromatográficos de mayor interés, aparentemente este incremento en la temperatura da mayor fragmentación de la muestra (29); sin embargo este efecto puede ser contrario para un segundo material, es decir, que a temperatura alta se observe un máximo en la intensidad relativa del pico. Esto podría indicar que la segunda sustancia es más estable que la primera, por lo que no podemos generalizar una temperatura de pirólisis óptima para todas las sustancias (13)(16)(18)(33)(34).

Por lo general a mayor temperatura , tiende a fluctuar fuertemente la intensidad registrada de los picos, en relación a temperaturas menores, por lo que en cualquier ensayo experimental se debe buscar que los resultados sean antes que todo reproducibles (12)(13)(14). En este aspecto los pirolizadores de Punto Curie ofrecen ventajas en el control de la Temperatura de Pirólisis (T_p) y del tiempo de elevación de la temperatura (TRT) factores que mejoran la reproducibilidad del experimento (13)(14)(27).

2.3.2 Tiempo de Elevación de la Temperatura (Temperature Rise Time, TRT) y Tiempo de Pirólisis (t_p).

El proceso de Pirólisis lo podemos dividir en dos pasos; el primero, es el tiempo que la fuente de calentamiento tarda en "alcanzar" la Temperatura de Pirólisis (conocido como TRT o "rampa", ver apéndice); el segundo paso, es lo que llamaríamos tiempo de "residencia" en la Temperatura de Pirólisis (o "intervalo", ver apéndice). A estos dos eventos, es lo que Windig, W. et al (18) han llamado el Tiempo Total de Calentamiento (Total Heating Time, THT); por lo tanto, lo que debemos considerar como tiempo de pirólisis (t_p) es realmente la suma de estas dos partes.

Para asegurar que la fisión pirolítica sea lo más completa posible, se ha reportado que la duración del calentamiento de una muestra durante el proceso pirolítico varía de 0.3 a 10 segundos (13)(18)(33)(35).

Probablemente el parámetro de mayor interés en pirolizadores de modo pulsado es el Tiempo de Elevación de la Temperatura (TRT) de la fuente de calentamiento (14)(21), ya que como antes se indicó, la pirólisis de la muestra se completa a una temperatura por debajo de la temperatura de equilibrio (o T_p) de la fuente de calentamiento (ver inciso 2.3.1). También se ha visto que este parámetro es un factor crítico en la reproducibilidad del proceso de pirólisis porque la T_p depende en gran parte de la relación de calentamiento de la muestra (14).

Se puede decir que TRT cortos favorecen que la descomposición de la muestra no se presente durante la elevación de la temperatura; obviamente el tiempo requerido para alcanzar la Temperatura de Pirólisis será menor conforme también sea menor la Temperatura de Pirólisis que se desee alcanzar (13)(18).

Andersson, E.M. y Ericsson, I. (12) encuentran que la temperatura de 5 microgramos de muestra alcanzan el 95% de la temperatura del pirolizador, después de 40 milisegundos(ms). Por su parte Levy R.L. (14), alcanza una temperatura de 700 C

en 12 mseg, que es el tiempo de elevación de la temperatura más corto reportado en Pirólisis-Cromatografía de Gases (PCG).

2.3.3 Selección de la Temperatura de Pirólisis (Tp).

Básicamente la selección de Tp, estará en función de los datos o parámetros que pretendamos conocer de nuestro sistema de estudio (32).

Para emprender el estudio pirolítico de un material polimérico, el camino a seguir es probar el comportamiento de la muestra a distintas temperaturas (21). Este procedimiento es realizado en diversos estudios, donde cada investigador reporta distintos valores de Tp óptima, en función del tipo de muestra pirolizada y del equipo con el que se lleva a cabo la investigación. En general, los autores coinciden en que la temperatura de pirólisis es aquella que proporciona mayor información y los resultados más reproducibles (16) (21) (22) (33) (34).

Por otro lado, cuando el interés es aplicar la técnica como la "huella digital" de cada compuesto, la Tp será aquella que muestre las características mas distintivas entre el mayor número de compuestos, así por ejemplo, Groten B.(36) en su intento por establecer un procedimiento de rutina para

la caracterización de materiales poliméricos, encontró que la pirólisis a 950 C por 26 segundos, da los patrones más aceptables para un rango muy amplio de diferentes polímeros. Por su parte Willmoth, F. W. (21), obtiene pirogramas de varios homopolímeros de etileno de alta densidad, y encuentra que a 480 C estos compuestos presentan significantes diferencias. Estos resultados muestran que la correcta selección de la T_p es de mayor importancia para la identificación de polímeros que tienen propiedades muy similares y que la temperatura de pirólisis óptima no necesariamente tienen que coincidir en estas investigaciones (21).

En ocasiones la T_p se elige con base en los resultados de Termogravimetría (TG) (15) (17) (25) (37), técnica que nos indica la estabilidad térmica del material, ya que registra la pérdida de masa, frecuentemente de identidades conocidas, como función de la temperatura (1) (38). La interpolación directa de la temperatura de inicio de descomposición de Termogravimetría a Pirólisis no es tan correcta, ya que en la primera, la temperatura se incrementa gradualmente con una velocidad de calentamiento generalmente pequeña, esto da lugar al establecimiento de un equilibrio entre la muestra y el sistema de calentamiento; en cambio la temperatura de pirólisis se eleva rápidamente, por lo que las condiciones de equilibrio no se llegan a igualar (12) (25) (38) (39). Aún así, esta opción nos da una idea aproximada de cual debe ser

la temperatura de trabajo, para iniciar un estudio pirolítico.

2.4 CALIBRACION DEL PIROLIZADOR

Una idea aproximada de la temperatura que alcanza la muestra se obtiene por una gráfica experimental de temperatura contra la corriente en el alambre. El procedimiento es colocar una sustancia pura de punto de fusión conocido, y se mide la corriente en el alambre. Si la muestra no ha fundido se incrementa la corriente 0.1 amp, y si ya fundió, se repite el procedimiento con -0.1 amp en un nuevo cristal (40)(1).

Levy R.L. et al (14) reportan un método de medición de la "Verdadera Temperatura de Pirólisis". La medición se compara en dos aparatos, un fotodiodo y un termopar. La respuesta del fotodiodo es proporcional a la temperatura promedio sobre la longitud entera de el filamento (12), y como la muestra cubre solo una pequeña fracción de la superficie del filamento, es difícil obtener un perfil de temperatura-tiempo representativo; por lo tanto la "Verdadera Temperatura de Pirólisis" no puede determinarse realmente con el detector de silicón de fotodiodo.

Un sistema de medición "directa" es el acoplamiento de un termopar (14)(18)(21). Este sistema mide el perfil temperatura-tiempo en el punto de contacto entre el filamento y la muestra. La "Temperatura de Pirólisis Verdadera" se determina directamente por la diferencia en el perfil temperatura-tiempo del filamento obtenido con y sin la muestra de polímero (41).

2.5. MECANISMO DE DEGRADACION DURANTE LA PIROLISIS.

Cuando calentamos al punto de disociación de enlaces, los polímeros pueden presentar tres fenómenos: 1) entrecruzamiento y reticulación, (formación de resinas insolubles); 2) Escisión de la cadena, (decrece el Mw del polímero) y 3) Formación de compuestos de bajo peso molecular (oligómeros, monómeros, etc.) (29)(32).

La degradación de estos materiales puede describirse en términos generales como un proceso de rompimiento en radicales libres, seguido por una serie de reacciones inter e intramoleculares; tales reacciones son dependientes tanto de la naturaleza química del polímero como de las condiciones de pirólisis (10)(21)(42)(43). Básicamente se ha observado que esta degradación ocurre por uno de los 3 siguientes caminos: a) escisión al azar, b) eliminación de grupos y c) depolimerización (3)(5)(18)(49).

2.5.1 La escisión al azar resulta de la producción de radicales libres a lo largo de la cadena principal del polímero, lo cual causa que la macromolécula se fragmente en pequeñas moléculas de varias longitudes de cadena. El polímero sufre escisión térmica en el enlace C-C (88 kcal/mol), porque éste es más débil que el enlace C-H (90 kcal/mol)(21)(44), produciendo en consecuencia dos radicales libres terminales (proceso de iniciación*) (10)(21):

* Iniciación:



Cadena original de polímero

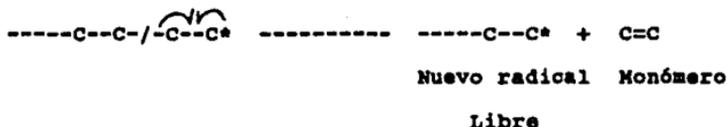


2 Radicales libres terminales

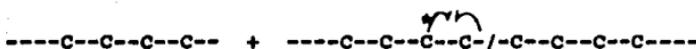
Estos radicales libres pueden sufrir distintas reacciones (proceso de propagación**), por ejemplo: los radicales libres sufren escisión térmica en una posición beta (B) al radical libre terminal, para producir monómeros (21)(29)(45)(46).

**** Propagación:**

Ruptura beta (B) al sitio radical.



O pueden tomar un hidrógeno de un átomo de carbono vecino, produciendo una terminación saturada y un nuevo radical, el cual en turno sufre escisión B y forma un grupo olefinico terminal y otro radical libre (10)(21):



Finalmente estos radicales libres se pueden combinar entre sí y formar hidrocarburos (terminación ***):

*** terminación:



Se producen por lo tanto moléculas con dobles enlaces en ambas terminales, una terminal o ninguna. Esto aparece en el pirograma como una serie de tripletes, cada triplete consiste de un alcano, un alqueno y un dieno de una longitud de cadena específica (47). El hidrocarburo en cada triplete tiene un carbono más que la molécula en el triplete que eluye justamente antes que el. El siguiente cromatograma resulta de la pirólisis de polietileno a 750 C (figura 2.2).

2.5.2 La eliminación de grupos. Es un procedimiento en dos etapas en las cuales la cadena del polímero pierde átomos o moléculas unidas a la cadena principal del polímero, dejando una macromolécula insaturada; este polieno experimenta otras reacciones, incluyendo aromatización. Un buen ejemplo de un material que se piroliza por este camino es el cloruro de polivinilo (PVC). El PVC primero sufre una pérdida de HCl para formar un polieno conjugado (C-Cl, 83.5 Kcal/mol)(44). Esta cadena insaturada puede además degradarse formando

Respuesta
del
Detector

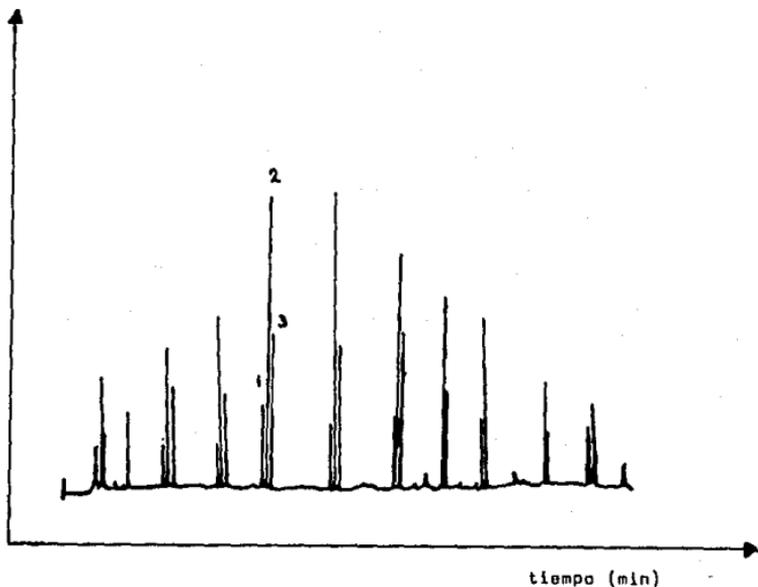
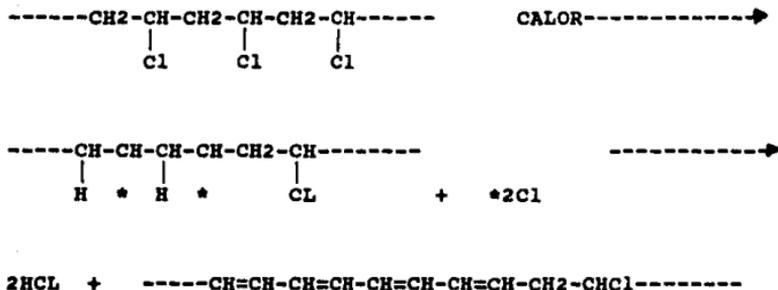


Figura 2.2 Pirólisis de Polietileno a 750 °C. Cada triplete lo forman una diolefina, monoolefina e hidrocarburo saturado de igual número de átomos de carbono. Los picos marcados como 1, 2 y 3 corresponden a Decadieno, Decano y Decano respectivamente.

compuestos aromáticos y también algunos pequeños fragmentos de hidrocarburos insaturados.



Los principales productos de pirólisis de PVC (además del HCl) son benceno, tolueno y naftaleno (6)(45)(46). También pueden producirse pequeñas cantidades de compuestos clorados, lo cual indica que algunos cloros permanecen unidos a la cadena del polímero durante la aromatización.

2.5.3 Depolimerización. También es un mecanismo de radicales libres, en el cual el polímero sencillamente vuelve a monómero o monómeros. A diferencia de la escisión al azar, la cual produce fragmentos de una variedad de longitudes de cadena, la depolimerización genera un cromatograma simple formado por grandes picos de monómeros del cual el polímero o copolímero se produjo.

Varios polímeros se degradan por depolimerización, incluyendo poliestireno, polimetacrilatos, politetrafluoroetileno (19)(46)(48).

Este mecanismo resulta también operativo durante la pirólisis de copolímeros (CP), produciendo un pico para cada uno de los monómeros usados en la polimerización original, por lo que la cuantificación de las unidades monoméricas puede ser usada para obtener información sobre la composición de dichos materiales (15)(20)(25).

2.6 INFORMACION OBTENIDA Y ALCANCE DE LA PIROLISIS

La información obtenida de Pirólisis-Cromatografía de Gases (P-CG) puede ser empleada para las siguientes finalidades:

2.6.1 Identificación cualitativa de polímeros.

Se ha probado que la técnica de Pirólisis acoplada a Cromatografía de Gases (PCG) es útil para identificar los productos de pirólisis de diversos polímeros (1)(15); la identificación de tales productos por uso de índices de retención y con la ayuda de la Espectrometría de Masas refuerza la identificación de los picos que eluyen de la columna cromatográfica, resultado del proceso pirolítico

(1)(2)(10)(15)(19)(42)(50)(51). Muchas veces la deducción del tipo de polímero es sencilla, principalmente cuando el material se degrada por un proceso de depolimerización (inciso 2.5.3), aunque se han reportado casos en que no se ha llegado a dilucidar la estructura original del polímero o se deduce parcialmente.

2.6.1.1 Pirogramas usados como "huella digital".

Probablemente el uso mas generalizado de la Pirólisis en conjunción con la Cromatografía de Gases, es la aplicación de la técnica como "huella digital" para la identificación de polímeros (1)(2)(5)(21)(52)(53). Muchos autores realizan estudios de pirólisis en miras de obtener las condiciones "generales" para homogeneizar el tratamiento de un gran número de compuestos, de tal manera que cada tipo de polímero presente un pirograma único y diferente al de cualquier otro, lo cual revelaría mínimas diferencias en cuanto a estructura y composición de dichos materiales (6)(14)(21)(36)(52)(54).

La comparación numérica de 2 espectros involucra una igualación directa de las intensidades de cada pico; normalmente para un pirograma se presentan más de 150 picos, es decir 150 comparaciones, lo que resulta poco práctico (18). Por este motivo se han empleado diversas técnicas para la simplificación de los pirogramas (Pirólisis-Hidrogenación, Técnicas Criogénicas), de esta manera la

aplicación de la pirólisis se justifica como procedimiento de rutina por su relativa sencillez y rapidéz de análisis (7)(42)(45)(52).

2.6.1.2 Diferenciación entre copolímeros y mezcla de polímeros.

Algunas referencias señalan la capacidad de la técnica de Pirólisis para establecer esta diferenciación (3)(4)(19); pero en ocasiones, como un recurso para evaluar cuantitativamente un copolímero (Cp), se recurre a la pirólisis de mezclas de polímeros (50). Brooks, S.C. y Bates J.F. (19) al igual que Evans (16), señalan que la técnica es útil para diferenciar entre copolímeros (Cp) al azar y mezcla de polímeros, ya que los Cp siempre se rompen en sus monómeros constitutivos en proporciones idénticas, mientras que las mezclas de polímeros tienden a producir diferentes relaciones (16)(36)(40).

2.6.2 Determinación cuantitativa de los componentes poliméricos.

La evaluación cuantitativa de diferentes materiales puede llevarse a cabo pirolíticamente por la correcta elección del pico característico, que será aquel cuya intensidad se modifique y presente una relación lineal con la variación de

la composición del polímero o copolímero que lo origine, es decir, que no es único el pico cromatográfico o mejor dicho, pirocromatográfico que nos servirá para llevar a cabo este análisis cuantitativo, lo cual implica que se debe estudiar cuidadosamente cual será el pico elegido (1)(20)(25)(33)(34).

La forma más común de evaluación de la composición de un polímero multicomponente, es pirolizar copolímeros de composición conocida (16)(19)(26)(50); sin embargo, en algunas ocasiones se ha usado para este fin la pirólisis de mezclas de polímeros e incluso la inyección directa de mezclas de monómeros (19)(40). La forma más común para corroborar cualquiera de estos procedimientos, es contrastando los datos de Pirólisis con los obtenidos por H-RMN (22)(55).

2.6.3 Información microestructural del polímero.

La información sobre la microestructura del polímero se obtiene por el análisis de los diversos productos de pirólisis (1)(2), y se ha encontrado una relación estrecha entre la forma del pirograma y las características estructurales de la muestra (1)(2)(21), como veremos a continuación:

2.6.3.1 Secuencia de monómeros en distintos copolímeros.

Se ha dicho que la Pirólisis-Cromatografía de Gases (PCG) provee de información estructural única o complementaria a la obtenida por otros métodos espectroscópicos (7). En ciertos casos la efectividad de las técnicas, tales como RMN e IR es limitada por la inadecuada resolución y complejidad del espectro, además de que no siempre se dispone de un disolvente adecuado para la muestra (26); estos problemas se evitan muchas veces, con la aplicación de la Pirólisis.

Del análisis de los productos correspondientes a dímeros y trímeros Shimono, T. et al (20), obtienen información sobre la secuencia de monómeros en copolímeros (Cp) de Estireno-Metacrilato de Metilo y Estireno- alfa Metil Estireno. Los autores observan en el pirograma de un CP alternado una pequeña cantidad del dímero de Estireno; esto indica que la estructura de este CP no es perfecta y que existen algunas diadas junto a las unidades alternadas. Una conclusión importante de este estudio, es que se puede llevar a cabo la discriminación entre CP alternados de CP al azar por el estudio de estos pirolizados (20)(47).

Por su parte Tsuge, S. et al (26)(27) estudiaron pirolíticamente las diadas y triadas en CP de St-MMA de

varias composiciones y conversiones, y también evaluaron cuantitativamente dichas secuencias en CP.

2.6.3.2 Grado de ramificación o entrecruzamiento

Este parámetro se relaciona con la capacidad de formación de enlaces entre las distintas cadenas medulares del polímero. Cuando el material no es lineal, es decir, que tiene grupos que salen de la cadena principal, estas "ramas" interactúan y forman nuevos enlaces, ahora entre distintas cadenas de polímero, por lo que se van formando verdaderas mallas o redes, que originan una estructura bastante compleja.

Este grado de entrecruzamiento le da a los materiales características especiales de resistencia, escasa solubilidad, altos puntos de fusión, etc. que finalmente resulta en la obtención de materiales con problemas tanto para su caracterización analítica, como para su aplicación en algún proceso industrial.

Generalmente un análisis cuantitativo por ^{13}C -RMN de las ramificaciones de un polímero, requiere mediciones muy largas (horas o días) y cantidades relativamente grandes de muestra; en contraste la Pirólisis-Hidrogenación-Cromatografía de Gases (PHCG) requiere muestras mucho más pequeñas y su

operación es relativamente rápida. Además esta técnica puede detectar unas cuantas ramificaciones en 10,000 unidades de metileno ($-(CH_2)_{10,000}-$) (7)(10)(42).

Se ha observado que las diferencias en los pirogramas de poliolefinas se deben a la distinta ramificación de su cadena y en menor extensión a su insaturación (21). Además se sabe que la formación de isoalcanos, alquenos ramificados y dienos, como productos de degradación de la pirólisis, está estrechamente relacionada con la ramificación de poliolefinas ya que existe alta probabilidad de rompimiento en las posiciones alfa y beta al átomo de carbono terciario (7)(10)(25)(42)(47).

2.6.3.3 Estereorregularidad

Pocos estudios de pirólisis hacen mención a la estereorregularidad del polímero (3)(5), sin embargo Groten, B. (36) encuentra diferencias en pirogramas de polipropileno 100% atáctico; mezcla de 50% atáctico y 50 % isotáctico y 100% isotáctico, lo que nos indica que esta técnica puede ser efectiva para diferenciar compuestos de igual composición química, pero diferente arreglo espacial.

2.7 REPRODUCIBILIDAD DE LA PIROLISIS

Muchos investigadores hacen mención a la poca reproducibilidad de la técnica de Pirólisis, esto es comprensible, dado que el control de todas las variables del fenómeno pirolítico es muy complejo. A continuación se hace una breve revisión de los parámetros de mayor importancia para optimizar los resultados de un estudio pirolítico.

La reproducibilidad de la técnica de Pirólisis involucra el control de diversos parámetros, tales como: 1) la preparación de la muestra, 2) la pirólisis de la muestra (relación temperatura-tiempo o TRT), 3) la transferencia de los pirolizados de la zona de pirólisis a la zona de análisis, y finalmente, 4) el sistema de análisis empleado (14)(27)(56)(57).

1) La preparación de la muestra. Podemos decir que una mala técnica de muestreo aunado a la falta de homogeneidad del material y, la contaminación de la muestra en la manufactura o en su preparación para la prueba, son causas frecuentes de las variaciones en los datos de pirólisis.

Geometría de la muestra.- Por condiciones de transferencia de calor, la muestra debe estar en contacto máximo con el elemento de calentamiento. Esto significa que la muestra debe

ser preferentemente depositada en el elemento de calentamiento como una película delgada.

Tamaño de la muestra.- En el inciso 2.3.1, se discutió la importancia del tamaño de la muestra, llegándose a la conclusión que muestras pequeñas están en contacto estrecho con el pirolizador por lo que se obtienen pirólisis más uniformes y reproducibles. Este buen contacto favorece que la muestra experimente la misma temperatura al mismo tiempo que el pirolizador (tamaños recomendables de muestra son entre 5 y 50 ug).

Homogeneidad.- La Pirólisis se usa para estudiar la homogeneidad del producto. Se garantiza que la muestra es homogénea si se obtienen datos reproducibles de los pirogramas (58).

Contaminación.- Como la muestra es extremadamente pequeña, la posibilidad de contaminación es grande; sin embargo, los picos contaminantes se pueden identificar porque su intensidad varía grandemente de corrida a corrida (Debe cuidarse de no tocar la muestra, porque la grasa de los dedos lo observamos cromatográficamente).

2) Pirólisis de la muestra:

El pirolizador.- La característica considerada más importantes para la reproducibilidad de la Pirólisis, es la relación Temperatura-Velocidad de Calentamiento, estudiada ampliamente por muchos investigadores (12)(13)(14)(57), y que hemos discutido en el inciso 2.3. Este parámetro tiene mayor control en pirolizadores de "Punto Curie" aunque por economía se prefieren otros tipos de pirolizadores.

Tranferencia de la muestra.- Entre la ruta del pirolizador y el cromatógrafo de gases puede haber zonas frías, las cuales pueden provocar la condensación de los pirolizados en forma irregular; y ya que los productos de pirólisis son una mezcla compleja de un amplio rango de volatilidad (7)(56), esto se refleja en problemas de reproducibilidad y cuantificación.

Evans D.L.(16) realiza un estudio comparativo entre la técnica de PCG y H-RMN, para evaluar la precisión y exactitud de la primera. En este estudio la diferencia entre RMN y PCG resulta que está en el intervalo de 0-5%, lo cual confirma que la técnica es reproducible (18)(57).

Otros estudios confirman que es posible obtener una reproducibilidad alta de la técnica de Pirólisis, cuando se optimizan las condiciones mencionadas anteriormente (53)(58).

CAPITULO 3 TECNICAS ANALITICAS COMUNMENTE ACOPLADAS A PIROLISIS

3.1 CROMATOGRAFIA DE GASES

El proceso cromatográfico juega un papel muy importante dentro del estudio pirolítico, ya que como veremos en la parte experimental de este trabajo (ver apéndice), la separación e identificación de los monómeros constitutivos, como productos resultantes del proceso pirolítico, depende de la correcta aplicación de esta técnica.

3.1.1 DEFINICION.

La Cromatografía de Gases es en principio un método de separación para fines analíticos cuali y cuantitativos. Esta técnica hace posible determinar la composición de mezclas complicadas de sustancias volátiles con propiedades químicas y físicas similares, sin embargo la mayor ventaja es el corto tiempo de análisis requerido (59). El registro gráfico de este análisis se conoce con el nombre de cromatograma (ver figura 3.1))

Respuesta
del
Detector

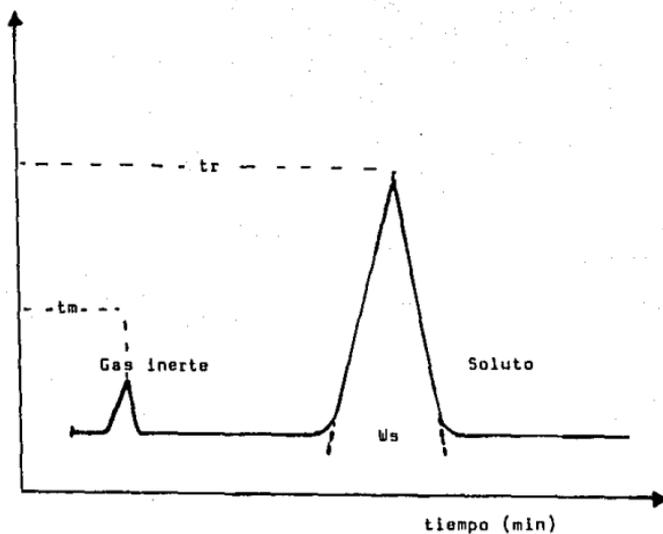


Figura 3.1 Cromatograma de un compuesto donde se muestran dos parámetros importantes, el tiempo de retención (t_r) y el ancho del pico cromatográfico (W_s). También se muestra un gas inerte que no se retiene en la columna, por lo que su tiempo de elución se denota como tiempo muerto (t_m).

3.1.2 GENERALIDADES

Todos los tipos de cromatografía pueden ser definidos como un proceso de migración diferencial (2), donde la base de la separación es la distribución de la muestra entre dos fases, la fase estacionaria y la fase móvil (gas inerte). La primera puede ser un sólido con propiedades adsorbentes, tal como sílica gel o carbón vegetal, en cuyo caso estamos hablando de Cromatografía Gas-Sólido (G.S.C). Si la fase estacionaria es un líquido, hablamos de Cromatografía Gas-Líquido (G.L.C.); este líquido de alto punto de ebullición es esparcido como una capa delgada sobre un sólido inerte, y la base de la separación es la partición de la muestra dentro y fuera de esta película, en donde los compuestos se retienen selectivamente (1)(60).

Para evaluar la efectividad de nuestro análisis cromatográfico, generalmente hablamos de dos aspectos importantes: la resolución y el tiempo necesario para realizar una separación (5)(7)(61); ambos son función de 6 parámetros fundamentales mutuamente relacionados, estos son: longitud y diámetro interno de la columna, espesor de la película, tipo y velocidad del gas acarreador y finalmente temperatura de la columna. Los tres primeros parámetros son fijos y característicos para cada columna, los otros tres son

parámetros operacionales los cuales son fácilmente modificados.

La ecuación básica que describe el comportamiento de las columnas cromatográficas en relación al gas acarreador, es la llamada ecuación de Van Deemter, y es importante considerarla ya que de su correcta aplicación podemos obtener análisis mucho mas rápidos, sin pérdida considerable de la resolución (ver figura 3.2). La temperatura de la columna tiene una fuerte influencia en el análisis, de hecho podemos decir que es el factor controlador, cuando se dispone de un tipo de columna (10) (61). A su vez la selección de ésta última es de suma importancia*, ya que de sus características (longitud, diámetro y espesor de película) en combinación con los parámetros antes mencionados, se establecen las variables que influyen en el proceso cromatográfico, que finalmente se refleja en la calidad de los resultados obtenidos (7) (9) (10) (42) (43) (52).

* Debido a que las columnas capilares de sílica fundida tienen un número extremadamente grande de platos teóricos (mayor ó igual a 10^5) y son químicamente inertes, la selección de una fase estacionaria en estudios pirolíticos, es considerada de menor importancia. El 90% de los estudios de P-CG se realizan en una de las columnas más universales, la de Polidimetilsiloxano, que por su gran estabilidad a elevadas temperaturas, evita el sangrado de la columna,

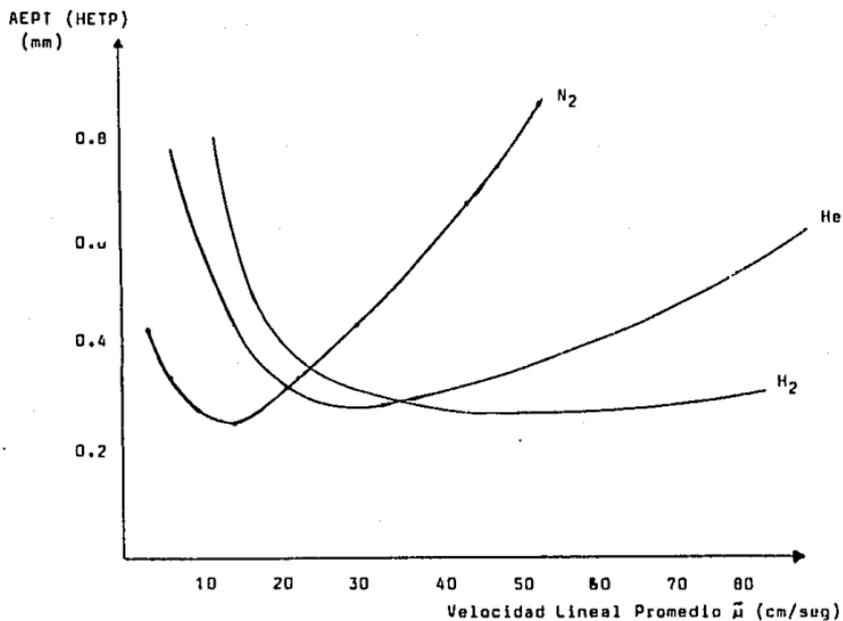


Figura 3.2 Curva de Van Deemter o Curva de la altura equivalente del Plato Teórico (AEP o HETP) vs. Velocidad lineal promedio (\bar{u} , en cm/seg) del gas acarreador en el proceso cromatográfico para Nitrógeno (N₂), Hidrógeno (H₂) y Helio (He).

además de que puede ser lavada con solventes para su mejor conservación (7).

3.1.3 ANALISIS CUALITATIVO.

Tiempo de Retención e Índice de Retención.

La información mas usada de un cierto pico cromatográfico es el tiempo de retención ajustado o el volumen de retención. El análisis cualitativo implica la comparación del tiempo de retención de un compuesto conocido con el del pico desconocido, en condiciones cromatográficas idénticas (2)(10)(19)(33)(42)(51)(62). Esta comparación puede hacerse a diferentes temperaturas, o un resultado más concluyente puede obtenerse del análisis en columnas diferentes (polar y no polar) (52)(63). Sin embargo, el índice de retención de cualquier sustancia es un parámetro más confiable para identificación cualitativa (15)(40), y es igual a 100 veces el número de carbonos de una parafina normal hipotética la cual tendría el mismo tiempo de retención ajustado, que la sustancia de interés. Es necesario especificar la fase líquida (ya que solo las parafinas tienen el mismo índice en todas las fases), y la temperatura a la cual se efectúa la medición.

3.1.4 ANALISIS CUANTITATIVO

Estándar externo y Estándar interno.

Para realizar un análisis cuantitativo existen dos métodos básicos: 1) uso de estándar externo y 2) uso de estándar interno. En el primero se prepara una curva de calibración con diferentes concentraciones de la sustancia a cuantificar y se construye una gráfica de área contra concentración y el valor de la muestra problema se interpola en dicha curva de calibración.

Para aplicar la técnica del estándar interno se prepara también una curva patrón, con diferentes concentraciones de la muestra problema, pero ahora adicionando una cantidad definida de "estándar interno", que es una sustancia con características estructurales similares a la muestra problema (63) . Las ventajas con ésta última técnica, es que se corrigen los errores de muestreo e inyección que frecuentemente se presentan con el uso de estándar externo (2) (7).

3.2 ESPECTROMETRIA DE MASAS

En el presente estudio, hemos empleado la Espectrometría de Masas para la identificación de algunos productos de pirólisis (ver apéndice), por lo que es recomendable hacer una breve revisión de esta técnica.

El uso de la Espectrometría de Masas (EM) es imperativo para la identificación de compuestos cuyos datos de retención en Cromatografía de Gases no se han publicado (13), ó simplemente constituye un método confiable para corroborar las estructuras de los fragmentos que se obtienen pirolíticamente (7) (17) (42) (51) (63).

3.2.1 GENERALIDADES

La Espectrometría de Masas es en principio un método de separación y medida de la masa de iones (producto de descomposición de moléculas neutras) con fines analíticos. El registro gráfico de este análisis se conoce como un espectro de masas (ver figura 3.3) (64).

Para obtener un espectro de masas son necesarios los siguientes pasos: a) vaporizar componentes de la muestra, b) producir los iones de las moléculas neutras en la fase vapor,

Abundancia
Relativa

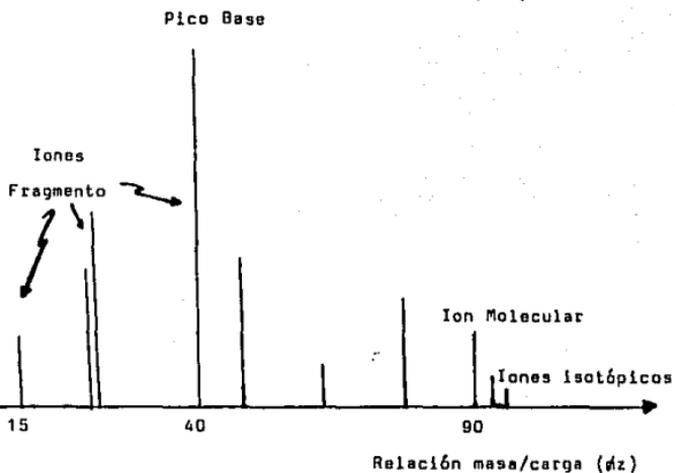


Figura 3.3 Espectro de masas, donde se señalan los iones más importantes para la identificación de un compuesto.

c) separar los iones formados de acuerdo a su relación masa-carga, m/z y d) registrar los iones una vez que se han separado (ver figura 3.4).

Para la producción de iones existen diversos procedimientos, sin embargo la técnica más comúnmente usada es la ionización por Impacto Electrónico (IE) ó bombardeo electrónico (65). La energía de los electrones es normalmente 70 ev (54)(56), aunque en ocasiones esta energía se reduce (10 - 15 ev) para minimizar la fragmentación de la molécula (28)(37)(38)(46)(48).

El haz iónico producido por impacto electrónico, puede separarse por distintas técnicas entre las que se encuentran: deflexión magnética, tiempo de vuelo, radiofrecuencia, resonancia en ciclotrón, entre otros (46)(65)(66).

Los espectrómetros de radiofrecuencia (rf) o cuadrupolo, son un tipo de separador de iones, no magnético que por su relativo bajo costo se prefiere a otros sistemas de separación de iones.

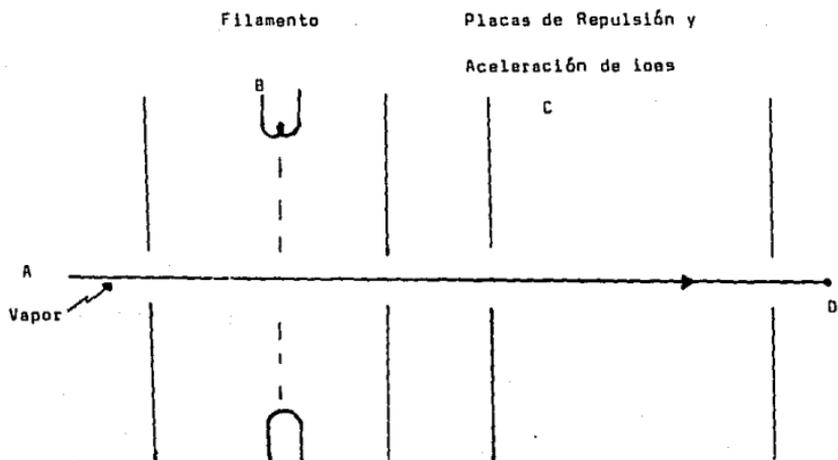


Figura 3.4 Esquema para la obtención de un espectro de masas. A) Introducción de la muestra en forma de vapor, B) Formación de iones por impacto electrónico, C) Separación de iones y D) Detección de los iones formados.

3.2.2 TIPOS DE IONES EN EL ESPECTRO DE MASAS

En un espectro de masas (ver figura 3.3) podemos observar señales que corresponden al registro de los diversos iones formados y separados en el espectrómetro de masas. Estas señales o mejor dicho los iones que representan, los podemos clasificar e identificar en diversas clases, distinguiéndose básicamente los siguientes tipos (66) :

3.2.2.1 Ion Molecular o Fragmentario. Generalmente es la señal que aparece a mayor relación masa/carga (m/z); este ión tiene gran importancia, dado que es el precursor de los iones fragmento que podemos apreciar en el resto del espectro de masas (17).

3.2.2.2 Iones Isotópicos. El ión molecular muchas veces está acompañado por un conjunto de señales de menor intensidad presentes generalmente a 1 y 2 unidades de masa superior ($M+1$) y ($M+2$); esto representa la contribución de los isótopos de los elementos presentes en la naturaleza.

3.2.2.3 Iones Fragmento. Proviene de iones moleculares de alto contenido de energía (inestables) que se fragmentan antes de ser acelerados, como una consecuencia lógica se

registran masas siempre menores que la del ión molecular (7)(17).

Existen otros tipos de iones como los iones multiplecargados, iones metaestables (37) y iones de reagrupamiento. Todos ellos contribuyen de una u otra manera a la elucidación estructural del compuesto analizado por espectrometría de masas.

3.3 SISTEMAS ACOPLADOS

Mientras que la Cromatografía de Gases (CG) es una técnica que nos conduce a la separación y determinación cuantitativa de los componentes en una mezcla compleja, la Espectrometría de Masas (EM) ofrece un error mínimo en la identificación cualitativa de dichos componentes, sin embargo en esta última es necesario que el compuesto sea muy puro, porque una mezcla de dos o más componentes, difícilmente se puede resolver por masas. Como podemos apreciar la conjunción de ambas técnicas ofrece una potencial complementariedad.

Con la aplicación de la Pirólisis, no solo en combinación con la CG y EM, sino con otros métodos espectroscópicos se amplía aún más la aplicación de estas técnicas a compuestos reticulados, poco solubles y no volátiles (que representan una parte importante en el mundo de las macromoléculas)

(3)(4)(5)(7)(32)(41), por lo que un estudio pirolítico abre una ruta alternativa de análisis para muestras que presentan problemas de caracterización.

Se ha observado que en el análisis cromatográfico solo una fracción de los pirolizados es suficientemente volátil para eluir de la columna, lo que representa una pérdida real de información (26)(54). En cambio la técnica directa, Pirólisis-Espectrometría de Masas permite obtener información acerca de las fracciones de alto peso molecular de los pirolizados, permitiendo de esta forma monitorear el proceso de fragmentación térmica inicial en el proceso pirolítico (9)(17)(37)(38)(42)(46)(48)(51).

CAPITULO 4. ESTUDIOS DE PIROLISIS SOBRE DISTINTOS TIPOS DE POLIMEROS

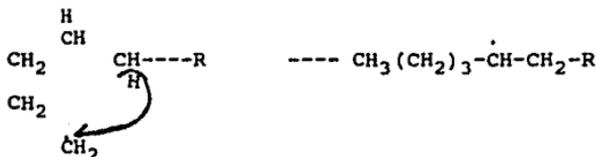
4.1 POLIMEROS VINILICOS CH₂=CH-X

4.1.1 POLIOLEFINAS. POLIETILENO (PE)

Sobre poliolefinas y particularmente sobre polietileno (PE), se han hecho diversos estudios pirolíticos que incluyen evaluaciones cuali y cuantitativas de sus ramificaciones.

Se ha visto que el efecto de la ramificación de la cadena sobre la pirólisis de PE, es promover los rompimientos en la cadena del polímero principal, en átomos de carbono alfa y beta al sitio de ramificación (7) (10) (47).

Como mecanismo, se ha propuesto que un radical libre terminal abtrae un átomo de hidrógeno, por medio de un rearreglo cíclico intramolecular, como se muestra a continuación (10):



La abstracción de hidrógeno ocurre preferentemente en átomos de carbono terciarios, y los productos formados resultan de la homólisis en el enlace beta carbono - carbono al sitio radical (ver inciso 2.5). También se ha observado que al incrementar la ramificación en el esqueleto del polímero, se incrementa la formación de hidrocarburos pequeños de C_1 a C_5 . En general, la estructura lineal de un material poliolefínico, produce alquenos de cadena lineal, en cambio un material ramificado producirá una mezcla de isoalcanos, isoalquenos e isoalcadienos (7)(21)(33).

Por otra parte, se han llegado a hacer estudios cinéticos de la pirólisis de algunos polímeros; Ericsson, I. (13), realiza la pirólisis secuencial de una muestra única, con lo que según el autor, se mejora la reproducibilidad de la técnica y se reduce grandemente el consumo de tiempo. De una gráfica de Arrhenius se obtienen cálculos importantes sobre la energía de activación y el factor de frecuencia de esta reacción de degradación (8)(13)(32).

Finalmente, es posible llevar a cabo una evaluación cuantitativa de poliolefinas en diversos copolímeros, eligiendo entre varios picos pirocromatográficos, aquellos que muestren linealidad con la concentración. (33)(43).

4.1.2 ACRILICOS ($CH_2=CH-X$; $X = COOY$, $Y=-CH_3$, $-CH_2CH_3$, ETC.)

Se ha visto que estos materiales se descomponen pirolíticamente por un proceso conocido como depolimerización (ver inciso 2.5), donde el polímero se convierte prácticamente a monómero. Esta forma de descomposición se extiende no solo a homopolímeros acrílicos, sino también a copolímeros (CP). Esta característica es especialmente útil, ya que podemos evaluar rápidamente de que materiales se trata y las proporciones en que estos se encuentran. El error de la determinación depende del grado de "conversión" del polímero a monómeros, y se han reportado errores de 0 a 5% (en relación a los datos de HRMN) (16)(19)(20)(26).

En estudios sobre copolímeros (CP) de Metil Metacrilato-Estireno, además de cuantificar cada monómero se ha encontrado información sobre su distribución en la secuencia del CP, investigando los productos que corresponden a dímeros o trímeros, como se muestra a continuación (20)(36)(50):

Por ejemplo un CP alternado de A y B componentes, tendría la secuencia A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-; encontrar en el pirograma de este material, un dímero (B-B o A-A), o incluso trímeros (A-A-A o B-B-B), indicaría que la estructura de este CP no es perfecta, y que existen diadas y triadas junto a las unidades

alternadas (20); la intensidad del pico pirocromatográfico correspondiente a estas estructuras nos indicaría que tan defectuoso es un material con respecto a otros. Alrededor de los años 70's la información cuantitativa de estas estructuras no se podía evaluar por otras técnicas, y solo la Pirólisis-Cromatografía de Gases proporcionaba tal información (26). Casi 15 años después en 1988, Kondo, A. et al (43), hacen un estudio comparativo de las técnicas de Pirólisis Cromatografía de Gases (PCG) con Resonancia Magnética Nuclear (^{13}C -RMN), concluyendo que ambas técnicas proporcionan información complementaria de las grandes secuencias en la cadena del polímero.

4.1.3 POLIESTIRENO ($\text{CH}_2=\text{CH-X}$; X = BENCENO)

Este material también se degrada prácticamente a monómero; en el inciso anterior, se citan ejemplos de estudios cuali y cuantitativos de copolímeros (CP) con Estireno (16) (20) (26) (51).

Un ejemplo interesante sobre la caracterización de materiales poco solubles es el CP de Estireno-Divinil Benceno (St-DVB), que es un polímero entrecruzado de importante aplicación en Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC). También en este caso es posible determinar la composición del material por la técnica P-CG, graficando los isómeros

producidos por DVB contra el contenido de DVB (lo mismo se aplica para el Estireno)(12).

Nakagawa, H. y Tsuge, S. (25), caracterizan la estructura reticulada del copolímero St-DVB, y llegan a la conclusión de que los enlaces C-C cerca de los puntos de entrecruzamiento son los más susceptibles de descomposición térmica, dando como resultado la formación de macrorradicales con la correspondiente secuencia de Estireno (St) contenida entre la estructura reticulada. El Peso Molecular Promedio (Mw) de esta secuencia se estima de la pirólisis de estándares monodispersos y lineales de PS.

4.2 POLIMEROS CONDENSADOS

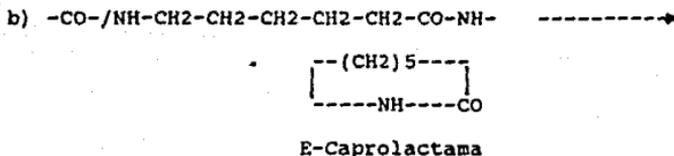
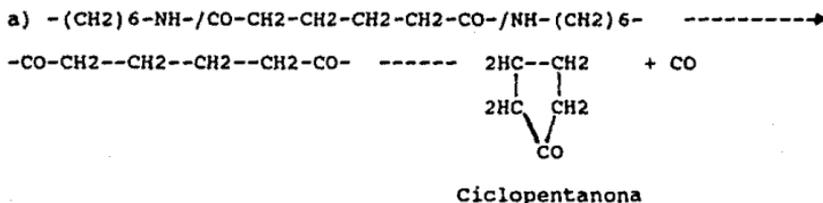
4.2.1 POLIAMIDAS (R-NH-CO-R')

Pocos trabajos se han reportado sobre la descomposición térmica de poliamidas (5)(50)(63). Comercialmente estos polímeros son conocidos como "Nylon"; se acostumbra denotar al tipo de nylon por el número de átomos de carbono del diácido que le dió origen, seguido del número de átomos de carbono de la diamina; así un nylon 6,6 es aquel proveniente de la hexametilén diamina y del ácido adípico; de hecho este es uno de los materiales de mayor aplicación comercial,

también son de uso frecuente el nylon 6; nylon 6,12 y sus copolímeros.

Durante la degradación de estos materiales, en la cadena principal del polímero, la escisión ocurre con preferencia en el enlace C-N, ya que este es más débil que el enlace C-C (11)(44).

Senno, H. et al (50), al igual que Conway, D.C. y Morak, R. (46), encuentran que la degradación de un copolímero (CP) de nylon 6-66, da como productos de degradación ciclopentanona (del nylon 66) y E-caprolactama (de nylon 6) (la identificación de los productos de pirólisis se realizó por Espectrometría de masas y por los datos de retención de sustancias puras) como se ve a continuación:



3.3, en esta técnica es posible detectar los fragmentos más grandes que ayudan a dilucidar el proceso de degradación térmica original.

4.2.3 POLIETERES

En la pirólisis de un poliéter se forman grandes fragmentos con grupos terminales hidroxí y olefínicos (54). También es posible que ocurra una reacción extensiva de transferencia de hidrógeno, como se observa en el siguiente polímero:



Otro proceso de degradación térmica que ocurre en este tipo de poliéteres es la transferencia de un hidrógeno de el grupo metileno al anillo fenil; esta reacción produce compuestos con grupos terminales aldehído y fenil (17) (54).

En general, cualquier camino de degradación térmica está fuertemente influenciado por la estructura química de cada polímero, y generalmente la presencia de ciertos agentes, afectan la descomposición térmica y cambian la naturaleza de los productos de pirólisis formados.

4.2.4 POLIESTERES

Un poliéster de amplia aplicación en la industria es el conocido Polietiléntereftalato (PET); en la pirólisis de este material se ha detectado por Infrarrojo, la formación de ácidos carboxílicos terminales; en condiciones más drásticas de pirólisis también se ha detectado la formación de grupos anhídridos (31)(44).

Una fragmentación secundaria en un enlace éster dará productos tales como vinil benzoato, diviniltereftalato y ácido benzoico, detectados en cantidades significantes como productos gaseosos (31).

4.2.5 POLICARBONATOS

En el proceso de fragmentación térmica primaria de estos materiales predomina la reacción intramolecular que causa la formación de oligómeros cíclicos. De acuerdo a la naturaleza al azar de esta reacción, el tamaño y abundancia relativa de los ciclos producidos, estará de acuerdo con los requerimientos conformacionales de las unidades repetitivas en cada tipo de polímero.

Además estos carbonatos cíclicos, una vez formados, pueden sufrir rompimiento hidrolítico, para producir fragmentos de cadena abierta que contengan grupos fenólicos terminales. Se ha comprobado que este proceso térmico secundario es dependiente de la temperatura; así que a temperatura suficientemente baja, la pirólisis de Policarbonatos producirá solo oligómeros cíclicos, es decir que estos materiales sufren un proceso de degradación térmico selectivo (37).

CAPITULO 5. LIMITACIONES Y PERSPECTIVAS DE LA TECNICA DE PIROLISIS.

Como señalamos en capítulos anteriores, son muchas las ventajas que esta técnica ofrece para llevar a cabo, en diversos aspectos la caracterización de polímeros, sin embargo poco hemos hablado de sus limitaciones. Esta discusión es con el propósito de aclarar que la técnica en sí, puede ser complicada en el manejo de sus variables experimentales, y en el manejo también de los resultados que arrojan dichos experimentos.

Prácticamente, la mayor desventaja de la Pirólisis es la potencial contaminación de columnas (51)(56), especialmente lamentable cuando se trata de columnas capilares, ya que compuestos de altos puntos de ebullición quedan retenidos fuertemente en la fase estacionaria, disminuyendo cada vez más su poder de resolución. Frecuentemente, por el uso de altas temperaturas (para limpiar la columna) existe el riesgo inminente de la deterioración de dicha fase.

Una desventaja más y a la que algunos autores ya han hecho mención, (adicional al problema de reproducibilidad discutido en el inciso 2.7) es la información tan solo parcial obtenida de la técnica Pirólisis-Cromatografía de Gases. Como no todos los fragmentos pirolíticos eluyen cuantitativamente

de la columna, esto causa una desproporción que favorece a los compuestos volátiles, perdiéndose en este paso valiosa información de las cadenas más largas, cuya original fragmentación es de suma importancia para la elucidación de la estructura del polímero.

Lo anterior se ha evidenciado por la comparación de la técnica acoplada Pirólisis-Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (PCGEM) en relación con la técnica directa Pirólisis-Espectrometría de Masas (PEM); aunque algunos autores mencionan que esta última es más complicada, ya que el espectro de masas resultante, es una mezcla compleja de los fragmentos originarios de la fragmentación térmica y de la fragmentación por impacto electrónico .

Una enorme desventaja, desde un muy particular punto de vista, es que los pirolizadores utilizados en nuestra experimentación son , como muchos otros equipos de importación, lo cual implica que la compra y reparación de estos artefactos, es un proceso que implica la pérdida de varios meses de trabajo, lo cual resulta crucial a la mitad de una investigación.

Las ventajas que ofrece la técnica de Pirólisis son mucho mayores a sus desventajas, que en condiciones óptimas de trabajo (TRT's cortos, selección de T_p y tamaño de muestra; así como uso de columnas capilares de alta resolución con la

fase estacionaria adecuada, tipo y velocidad del gas acarreador, temperatura de la columna etc.), podemos esperar grandes beneficios de ella.

Se recomienda ampliamente hacer un estudio pirolítico completo, para encontrar condiciones estándares que permitan diferenciar a un gran número de materiales, es decir, aplicar la técnica como "huella digital" de los polímeros, a manera de procedimiento de rutina para la caracterización de estos importantes materiales. Para este propósito es de primordial importancia evaluar la reproducibilidad de la técnica, para poderla aplicar además, en la evaluación cuantitativa y microestructural de los materiales de interés particular.

La mayor ventaja de la Pirólisis de Polímeros, es que da respuestas prácticas inmediatas y puede dar información invaluable sobre los polímeros, siempre y cuando se trabaje con las recomendaciones generales aquí indicadas y de haga uso integral de la información que este método analítico nos proporciona.

CAPITULO 6 CONCLUSIONES

A continuación presentaremos las conclusiones más relevantes del estudio realizado sobre el fenómeno pirolítico aplicado a materiales poliméricos.

En la literatura se describe una gran variedad de pirolizadores, pero podemos decir que los de "Punto Curie" ofrecen un control más efectivo de la Temperatura de Pirólisis (T_p), y un Tiempo de Elevación de la Temperatura (TRT) más corto, características que nos proporcionan mayor reproducibilidad. Aunque los pirolizadores calentados eléctricamente tienen desventaja en este sentido, muchas veces son preferidos por su bajo costo relativo, además de que los efectos catalíticos de estos pirolizadores son también menores.

Como se señaló a lo largo de este trabajo, uno de los parámetros cruciales en los experimentos pirolíticos es la Temperatura de Pirólisis (T_p) y el "camino" por el cual se alcanza dicha temperatura. La T_p varía ampliamente en función del tipo de pirolizador que estemos empleando; además la T_p seleccionada está obligatoriamente en función de las características de la muestra y de lo que queramos conocer de ella. Por ejemplo, para estudios cuantitativos, la T_p es aquella que proporciona las áreas de los picos

pirocromatográficos mas reproducibles y a mayor conversión. Para estudios cualitativos esta reproducibilidad no es tan rigurosa y lo que más interesa es la obtención de compuestos que nos ayuden a elucidar la estructura original del polímero, es decir, que los productos obtenidos no sean producto de degradación excesiva a carbón y pequeños volátiles. Finalmente señalaremos que si nuestro interés es encontrar condiciones estándares para aplicar la técnica como un procedimiento de rutina como "huella digital", entonces la T_p se elegirá en el punto que se aprecien mayores diferencias en el pirograma de la muestra, en relación a un gran número de otro tipo de compuestos incluso de estrecha relación estructural.

Por lo que respecta a los mecanismos de degradación que se asignaron para el proceso de pirólisis, observamos que la ruptura pirolítica puede proceder por un mecanismo muy complejo de reacciones que involucran radicales libres, pero se propusieron 3 procesos fundamentales de ruptura, estos son: 1) depolimerización; 2) eliminación de grupos y 3) escisión al azar. La asimilación de estos procesos resulta importante para la elucidación estructural original del polímero, ya que del estudio de los fragmentos producidos y de la integración de los mismos, se pueden asignar características estructurales importantes de la muestra antes de ser pirolizada.

La información obtenida de la técnica de pirólisis se puede englobar en tres clases: 1) cualitativa; 2) cuantitativa y 3) microestructural.

En análisis cualitativo , se comprobó que la pirólisis es útil para diferenciar muestras de estructura química muy similar. Aparentemente la técnica es capaz de diferenciar entre mezclas de polímeros y copolímeros verdaderos, incluso se ha llegado a definir los constituyentes de sistemas multicomponentes, especialmente cuando el material se degrada por un proceso de depolimerización.

En lo que concierne al análisis cuantitativo, los numerosos trabajos que presentan una evaluación cuantitativa comparable con técnicas tales como RMN e IR, y que asignan errores entre 1 y 5%, confirman la utilidad de la técnica en este ámbito.

Con respecto a la caracterización de la microestructura del material, la información de tipo y cantidad de ramificaciones, longitudes de la cadena entre los puntos de entrecruzamiento, e incluso diferenciación de la estereorregularidad de la macromolécula, nos dan idea de la potencialidad de la técnica en su aplicación para la caracterización de materiales poliméricos.

Los ejemplos citados y las conclusiones a las que se llega en los estudios concernientes a estos apartados, nos dan las

A P E N D I C E
E N S A Y O E X P E R I M E N T A L

PIROLISIS-CROMATOGRAFIA DE GASES-ESPECTROMETRIA DE MASAS DEL TERPOLIMERO ESTIRENO-METIL METACRILATO-ACRILATO DE BUTILO (ST-MMA-ABu).

Las muestra sometidas a pirólisis fueron los terpolímeros B-5* (31.80%St, 56.36%MMA y 11.84%ABu) y B-11 (29.60%St, 47.30%MMA, y 23.10%ABu). Estos polímeros a base de Estireno (St), Metil Metacrilato (MMA) y Acrilato de Butilo (ABu), fueron obtenidos por polimerización en emulsión en proceso Batch.

**La muestras fueron proporcionadas por el Ing. Javier Díaz (Laboratorio de Polímeros. Facultad de Química. UNAM)*

I ETAPA DE SEPARACION E IDENTIFICACION

En primer lugar se ensaya la separación de los monómeros base en una mezcla de St, MMA y ABu, y en segundo lugar se inyectan individualmente estos monómeros para conocer el orden de elución de cada uno de ellos, y sus tiempos de

retención. Esto se efectúa en el sistema cromatográfico que se describe a continuación en la figura A.1, en donde se utiliza la interfase del pirolizador como sistema de inyección.

II ETAPA DE PIROLISIS Y SEPARACION DE LOS PRODUCTOS DE PIROLISIS.

Para la Pirólisis-Cromatografía de Gases (P-CG) se usan dos tipos de pirolizadores (H.P. Pyroprobe, modelo 18580A), uno es el llamado "ribbon probe" o pirolizador de filamento, y el segundo un "coil probe" o pirolizador de alambre enrollado con tubo capilar de cuarzo de 2.5cm de long x 0.23 cm de diámetro interno, acoplados al Cromatógrafo de Gases (HEWLETT PACKARD Modelo 5790), por una interfase que se conecta directamente al sistema de inyección, como se ilustra en la figura A.2. Se usa un detector de ionización de flama (FID). La columna empleada es una columna capilar de sílice fundida de alta resolución de 12m de longitud x 0.20mm de diámetro interno y 0.33um de espesor de película de metil silicón, la cual se usa a temperatura programada de 40 C (tiempo $t=8\text{min}$) hasta 280 C a una velocidad de 10 C/min.

ETAPA DE SEPARACION e IDENTIFICACION

MEZCLA DE MONÓMEROS

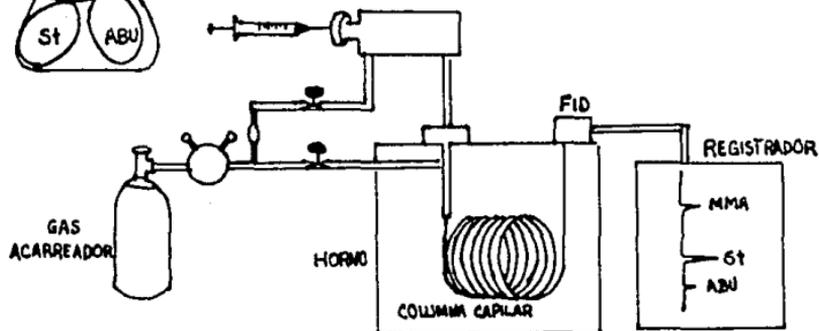


Figura A.1 Sistema cromatográfico para la separación e identificación de la mezcla de monómeros MMA, St y ABU. Obsérvese que la interfase hace las veces de inyector.

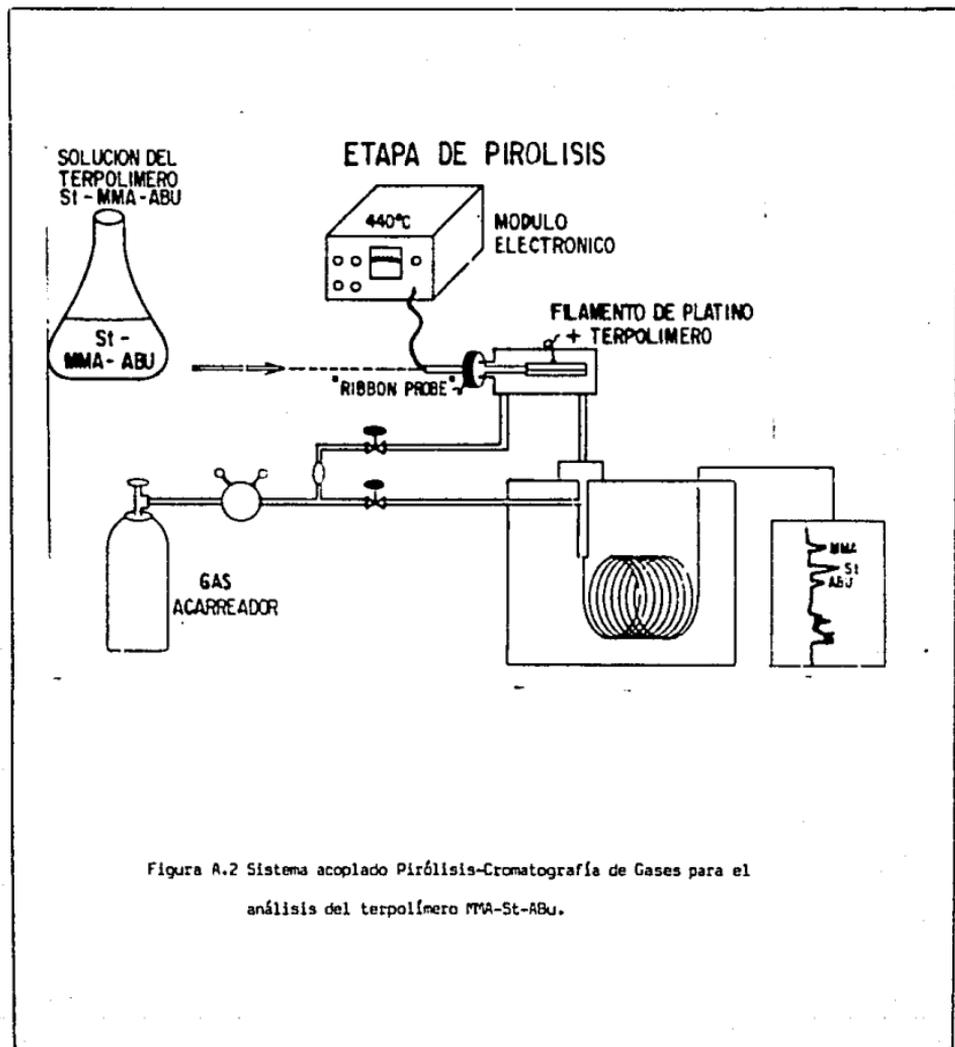


Figura A.2 Sistema acoplado Pirólisis-Cromatografía de Gases para el análisis del terpolímero MMA-St-ABU.

Para obtener las condiciones óptimas de pirólisis y la reproducibilidad del método se varía, Temperatura de Pirólisis (T_p), Tiempo de Pirólisis (intervalo, t_p), velocidad de calentamiento (rampa, TRT) y tamaño de muestra.

Finalmente para corroborar los productos de pirólisis del terpolímero MMA-ABU-St, se realiza el acople Pirólisis-Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas.

III RESULTADOS

El orden de elución de los monómeros en nuestro sistema cromatográfico es: MMA, St y finalmente ABU, obteniéndose la mejor separación y resolución en condiciones 40 °C isotérmico (figura A.3)

Para estudiar la influencia de la temperatura de pirólisis en la obtención del pirograma, se trabajó en un intervalo de 350 a 520 C como Temperatura de Pirólisis (T_p), observándose lo siguiente:

A $T_p=350$ °C, la muestra prácticamente no se piroliza como se aprecia en la figura A.4, en donde la producción de monómeros es apenas perceptible y no se aprecian productos de degradación de alto peso molecular, eluyendo a mayor tiempo.

Tp de 460 °C y con un intervalo de 10 segundos, obteniéndose la figura A.9, en donde se observa la producción máxima de monómeros y mínima de los productos secundarios; además de que se realiza una pirólisis muy completa, lo que se corrobora en la "purga" a Tp=800 °C (figura A.10). Para probar la reproducibilidad de la pirólisis en estas condiciones se repite el experimento en la figura A.11, donde se aprecia aumentada ligeramente el área de los monómeros y disminuidos también ligeramente el área de los productos de alto peso molecular. El valor es 1.12, 1.14 y 1.12 para la relación de áreas de los picos correspondientes a $\tau_r = 1.70, 6.00$ y 6.58 minutos, de los dos pirogramas.

Otros ensayos de reproducibilidad se observan en las figuras A.12 y A.13 a Tp= 440 °C donde se mejora aún más la pirólisis en cuanto a conversión se refiere, aunque se siguen apreciando ligeras diferencias en las áreas.

Las figuras A.14 y A.15, muestran la pirólisis de la muestra Batch 5, pero en el pirolizador de alambre enrollado "coil probe", donde la muestra se introduce en un tubo de cuarzo; vemos claramente que la Tp tuvo que incrementarse drásticamente (Tp = 800 °C), para poder obtener los monómeros como productos de pirólisis. Los espectros de masas correspondientes se aprecian en las figura A.16 a A.18.

IV ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Al buscar las condiciones óptimas de pirólisis, en donde se obtuvieran principalmente monómeros y un mínimo de productos secundarios de pirólisis, se encuentra que esto ocurre a $T_p = 450 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$. Por las purgas hechas al filamento para limpiarlo, se observó inicialmente que una gran cantidad de muestra se quedaba en el filamento sin pirolizar, por lo que en los siguientes ensayos se usaron cantidades pequeñas de muestra (aproximadamente 1 microlitro).

Cuando el tiempo de residencia en la T_p aumentó, se pensó que al bajar la T_p óptima de 450 a 400 $^\circ\text{C}$ se mejorarían los resultados, sin embargo, esto no funcionó ya que al disminuir la cantidad de muestra y disminuir la T_p , la pirólisis no fue completa, de donde se infiere que la relación Cantidad de muestra-Temperatura de Pirólisis es un parámetro importante a controlar durante estos ensayos.

También se confirma que la T_p para obtener los monómeros que constituyen a un polímero multicomponente, varía grandemente según el tipo de pirolizador que se este empleando.

Con respecto a la reproducibilidad del método, se encuentra que es aceptable, obteniéndose mayoritariamente la producción

de monómeros con buena repetibilidad en los tiempos de retención. Con lo que respecta a la repetibilidad de las áreas de cada pico, se observan algunas diferencias; esto lo podemos atribuir a que la regulación de la temperatura de pirólisis no es tan fina, además de que los residuos que inevitablemente quedan en el filamento interfieren con la efectividad del calentamiento; esto aunado a la irregularidad de la distribución de los monómeros en la cadena impide la exacta reproducibilidad de las áreas.

Quedan pendientes, para estudios posteriores el análisis cuantitativo y el estudio de la microestructura de los materiales bajo estudio.

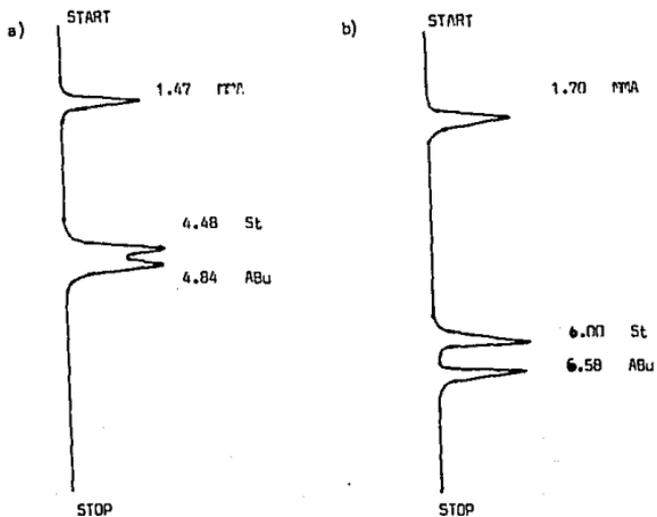


Figura A.3 Cromatogramas para la separación de los monómeros MMA, St y ABu en una mezcla física. a) Temperatura, 50 C y b) Temperatura, 40 C.



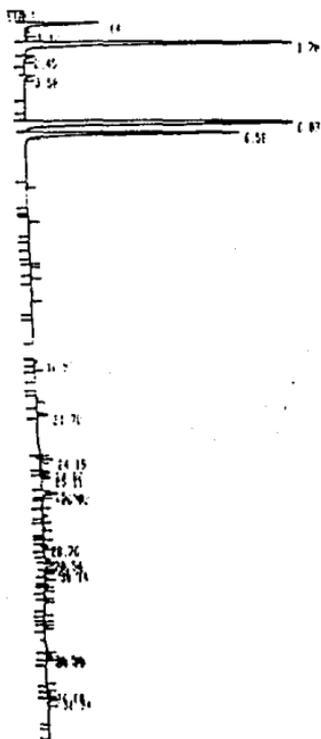
Figura A.4 Influencia de la Temperatura de Pirólisis
(T_p) en el perfil del pirograma. $T_p = 350\text{ C}$
La pirólisis es apenas perceptible.



AREA %				
RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.64	1807	PB	0.102	3.410
1.70	11084	PB	0.100	20.765
6.00	11339	PB	0.123	21.397
6.58	3933	PB	0.123	7.422

Figura A.5 Influencia de la T_p en el perfil del pirograma.

$T_p = 400^\circ\text{C}$. Mejora la pirólisis en relación a $T_p = 350^\circ\text{C}$, ya que se aprecia el incremento en el área de los monómeros.



AREA %				
RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.64	15113	OV	0.112	4.632
1.12	652	VB	0.060	0.200
1.70	116210	PB	0.104	35.658
2.45	1830	PD	0.101	0.562
3.50	2035	PB	0.102	0.624
6.03	128270	PB	0.126	39.358
6.58	34242	PB	0.116	13.575

Figura A.6 Influencia de T_p en el perfil del pirograma.

$T_p = 450^\circ\text{C}$. Se incrementa más de 10 veces la producción de monómeros, en relación a $T_p = 400^\circ\text{C}$.

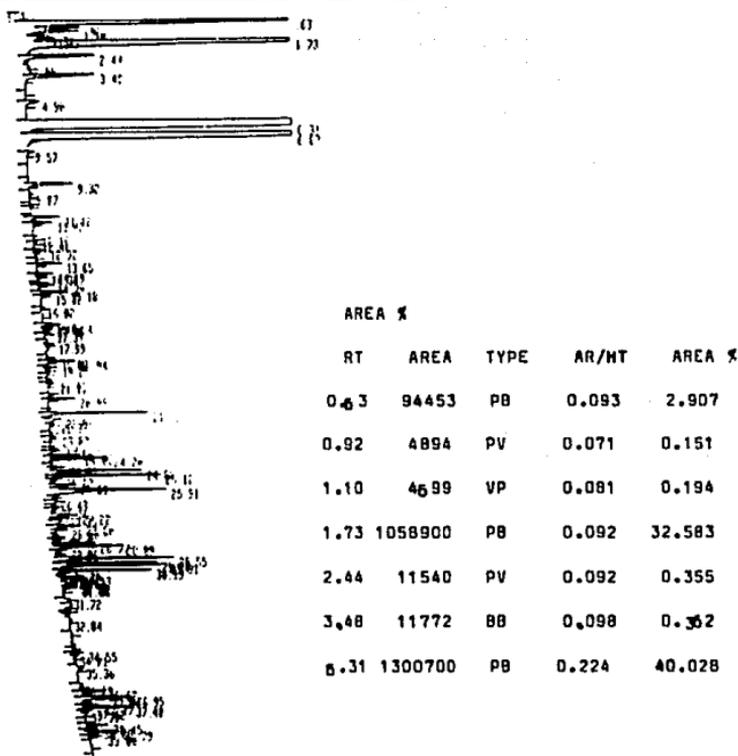


Figura A.7 Influencia de la T_p en el perfil del pirograma.

$T_p = 520$ °C. Nuevamente se incrementa la producción de monómeros, pero también la de los productos de bajo peso molecular.

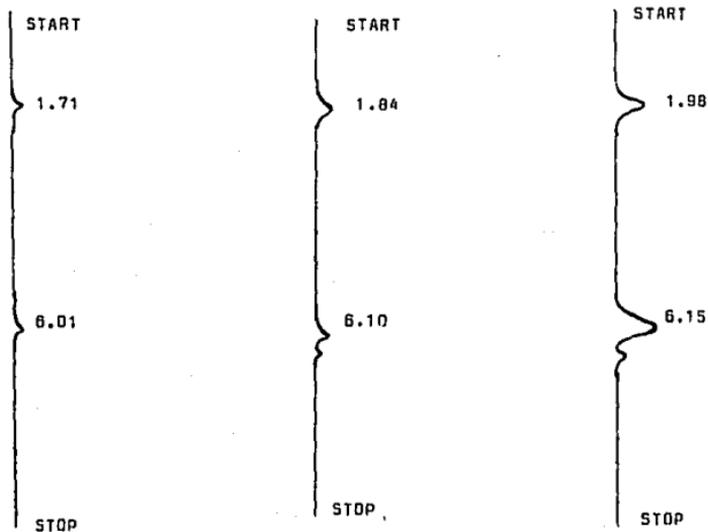


Figura A.8 Pirólisis del terpolímero Batch-11 a 400 °C y a) 1, b) 5 y c) 20 segundos como intervalo. Obsérvese que aunque es mayor el área de los monómeros, hay una pérdida inminente de la resolución del análisis por el ensanchamiento de los picos pirocromatográficos.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



AREA %				
RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA %
0.64	2333	BB	0.117	1.754
1.69	42712	PB	0.700	32.112
5.59	43538	PB	0.131	32.733
6.56	9666	BB	0.119	7.034

Figura A.9 Reproducibilidad de la Técnica de Pirólisis.

Tp = 450 C. Intervalo = 10 segundos

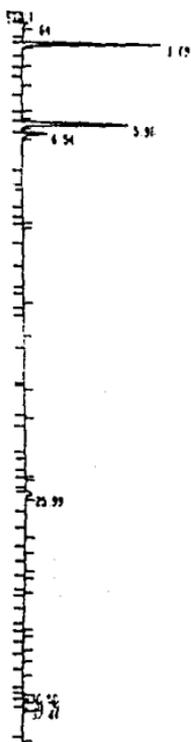
Material = Datch-5. Rampa = off.

START

5.99

STOP

Figura A.10 Purga del filamento (Segunda Pirólisis a $T_p=800$ C). Aquí se observa que el filamento quedó prácticamente sin muestra, lo que confirma que la primera pirólisis fue completa.



AREA %					
RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA %	
0.64	2771	PB	0.111	2.331	
1.69	47710	PB	0.093	40.130	
5.88	49837	PB	0.127	41.919	
6.54	10478	PB	0.114	8.813	

Figura A.11 Reproducibilidad de la Técnica de Pirólisis.

Tp = 460 C. Intervalo = 10 segundos

Material = Batch-5. Rampa = off.

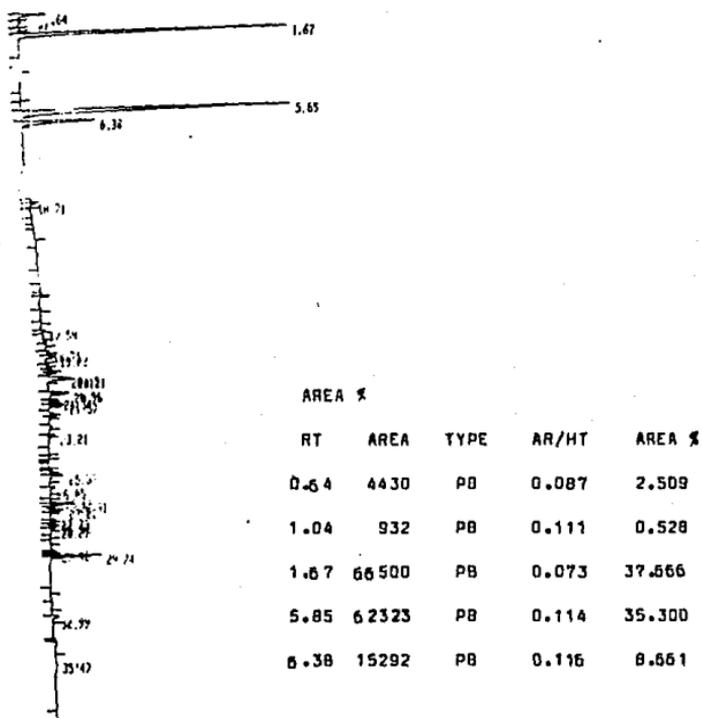


Figura A.12 Reproducibilidad de la Técnica de Pirólisis.

$T_p = 440$ C. Intervalo = 10 segundos

Material = Batch-5. Reams = off.

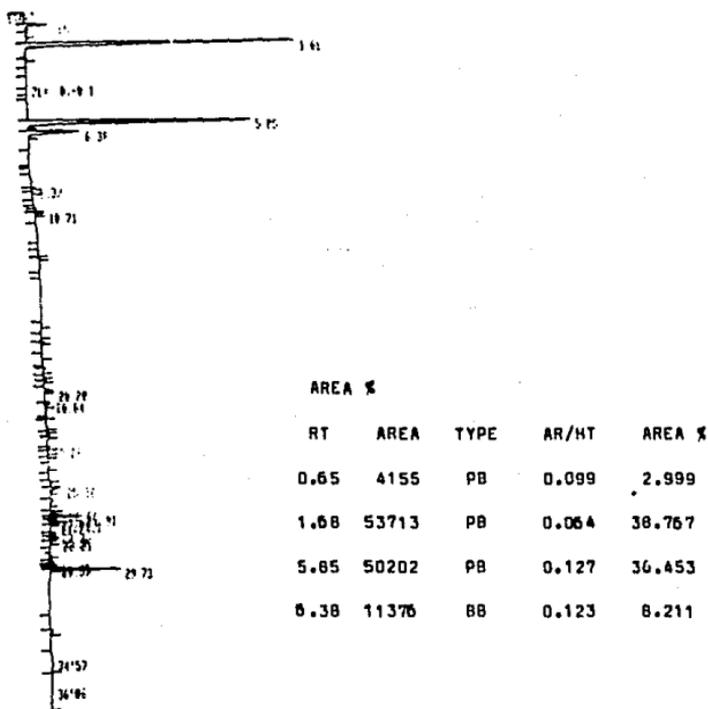
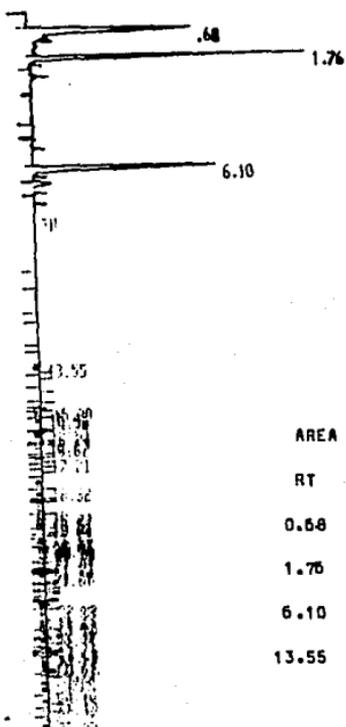


Figura A.13 Reproducibilidad de la Técnica de Pirólisis.

Tp = 440 C. Intervalo = 10 segundos

Material = Batch-5. Rampa = off.

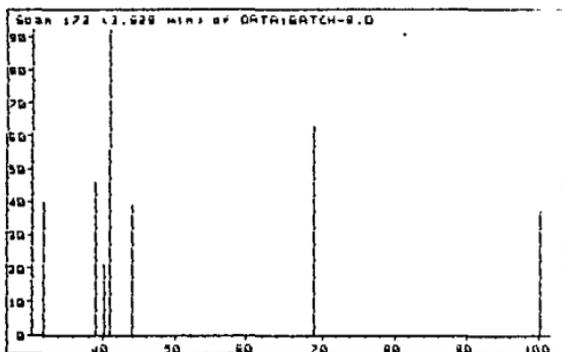


AREA %				
RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA %
0.68	8513	PB	0.164	4.087
1.76	7633	BB	0.087	3.664
6.10	6860	PB	0.117	3.293
13.55	5604	BP	0.109	2.690

Figura A.15 Pirólisis de la muestra Batch-5 en
filamento enrollado ("coil probe").

Tp= 800 °C. Intervalo = 10 segundos.

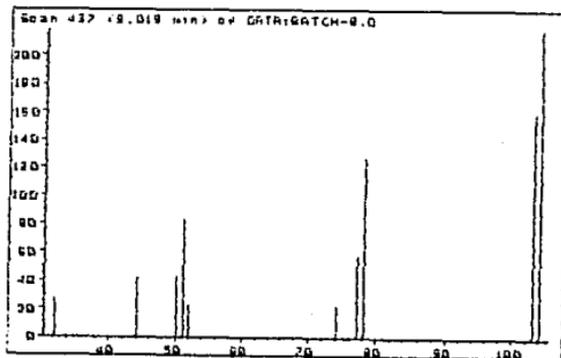
Rampa = off.



BATCH-5 (t = 1.70 min)

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
32.00	43	39.10	50	40.10	22	41.00	100
44.00	42	68.00	68	100.10	40		

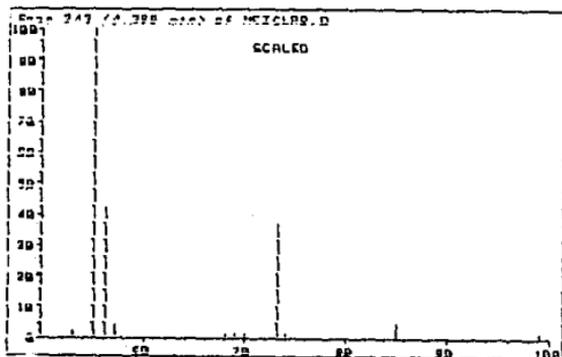
Figura A.16 Espectro de masas del MMA, como producto de pirólisis del terpolímero MMA-St-ABu.



BATCH-5 (t = 6.00 min)

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
32.10	12	44.00	19	50.00	19	51.00	38
52.00	10	74.10	10	77.10	26	78.10	58
103.10	72	104.10	100				

Figura A.17 Espectro de masas del St, como producto de pirólisis del terpolímero MMA-St-ABu.



BATCH-5 (t = 6.58 min)

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
53.05	7	55.05	100	56.15	47	57.05	4
68.15	1	69.15	1	70.05	1	73.15	37
74.05	1	85.15	5	99.05	1		

Figura A.18 Espectro de masas del ABu, como producto de pirólisis del terpolímero MMA-St-ABu.

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

- 1) Stevens M.P. Polymer Chemistry. An Introduction. Ed Addison-Welsey Publishing Company, Inc. London 1975.
- 2) Rabek, J.F. Experimental Methods in Polymer Chemistry Physical Principles and Applications. Ed. John Wiley & Sons. New York 1980.
- 3) Hummel, D.O. et al. Analytical Pyrolysis of Copolymers. Spectrochimica Acta. Vol. 41A, No.1/2, 279-290. (1985)
- 4) Haslam, J and Willis, H.A. Identification and Analysis of Plastics. Ed. SURRELL .D.C.M. England 1972.
- 5) Levy, E.J. and Wampler T.P. Identification and Differentiation of Synthetic Polymers by Pyrolysis Capillary Gas Chromatography. Journal of Chemical Education. 63(3). A64-A68. (1986).
- 6) Curry, C.J. Pyrolysis- Mass Spectrometry Studies of Adhesives. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 11, 213-225. (1987).
- 7) Tsuge, S. Characterization of Polymers by Pyrolysis/High Resolution Gas Chromatography with Fused-Silica Capillary Columns. Chromatography Forum. November-December. 44-51. (1986).

- 8) Chan, K.C.; Tse, R.S. and Wong, S.C. Applications of a Temperature Programmed Fragmentation Inlet System for Mass Spectrometers. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics. 46, 119-122. (1983)
- 9) Irwin, W.J. and Slack, J.A. Analytical Pyrolysis in Biomedical Studies. A Review. The Analyst. 103, 673-705. (1978).
- 10) Ahlstrom, D.H. and Liebman, S.A. Determination of Branching in Polyethylene and Poly(Vinyl Chloride) Using Pyrolysis Gas Chromatography. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 14, 2479-2495 (1976).
- 11) Szilagyi, P.I.A.; Schmidt, D.E. and Green, J.P. Microanalytical Determination of Acetylcholine, Other Choline Esters, and Choline by Pyrolysis-Gas Chromatography. Analytical Chemistry. vol 40, no. 13, (1968).
- 12) Andersson, E.M. and Ericsson, I. Determination of the Temperature-Time Profile of the Sample in Pyrolysis-Gas chromatography. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 1, 27-38 (1979).
- 13) Ericsson, I. Sequential Pyrolysis Gas Chromatography Study of the Decomposition Kinetics of Cis-1,4 Polibutadiene. Journal of Chromatographic Science. 16, 340-344. (1978).

- 14) Levy, R.L.; Fanter, D.L. and Wolf, C.J. Temperature Rise Time and True Pyrolysis Temperature in Pulse Mode. Pyrolysis Gas Chromatography. Analytical Chemistry. Vol. 44, No. 1, 38-42 (1972).
- 15) Pacakova, V.; Borecka, M. and Leclercq P.A. Identification of Thermal Degradation Products of Polymer by Capillary Gas Chromatography. Proc. Inst. Symp. Capillary Chromatogr. 4th, 35-51. 1981. Edited by Keiser, Rudolf E. Inst. Chromatogr; Bad Duerkheim Fe. Rep. Ger.
- 16) Evans, D.L. et al. Compositional Determination of Styrene-Methacrylate Copolymers by Pyrolysis Gas Chromatography, Proton-Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, and Carbon Analysis. Analytical Chemistry. vol. 50, no.7, 857-860. (1978)
- 17) Montaudo, G. et al. Thermal Degradation of Aromatic -Aliphatic Polyethers 1. Direct Pyrolysis-Mass Spectrometry. Macromolecules 19, 870-882. (1986)
- 18) Winding, W.; Kistemamaker, P.G. and Haverkamp J. The Effects of Sample Preparation, Pyrolysis and Pyrolyzate Transfer Conditions on Pyrolysis Mass Spectra. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 1, 39-52. (1979).
- 19) Brooks, S.C. and Bates, J.F. The Analysis of Dental Acrylic Polymers by Pyrolysis-Gas Chromatography. Journal of Materials Science. 20, 3890-3896. (1985)

- 20) Shimono, T.; Tanaka, M and Shono, T. Pyrolysis-Gas Chromatography of Methyl Methacrylate - Styrene Copolymers. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 1, 77-84. (1979).
- 21) Willmott, F.W. Pyrolysis-Gas Chromatography of Polyolefins. Journal of Chromatographic Science. 7, 101-108 (1969)
- 22) Blackwell, J.T. Quantitative Determination of the Monomer Composition in Hexafluoropropylene/ Vinylidene Fluoride Copolymers by Pyrolysis-Gas Chromatography. Analytical Chemistry. vol. 48, no. 13, 1883-1885, (1976). 58
- 23) Resnick, R. y Halliday, D. Fisica . Parte II.
Compañia Editorial Continental S.A. Mexico 1971
- 24) Crangle, J. The Magnetic Properties of solids.
ED. Edward Arnold
Great Britain (1977)
- 25) Nakagawa, H. and Tsuge, S. Characterization of Styrene -Divinylbencene Copolymers by High-Resolution Pyrolysis Gas Chromatography. Macromolecules. 18, 2068-2072 (1985)
- 26) Tsuge, S; Hiramitsu, S, et al. Characterization of Secuence Distributions in Methyl Acrylate-Styrene Copolymers to High Conversion by Pyrolysis Gas Chromatography. Macromolecules. Vol. 8. No. 6. 721-715. (1975).

- 27) Tsuge, S. and Takeuchi, T. Vertical Furnace-Type Sampling Device for Pyrolysis Gas Chromatography. Analytical Chemistry. vol. 49, No. 2, 348-350. (1977)
- 28) Takeuchi, T.; Tsuge, S. and Okumoto, T. Identification and Analysis of Urethane Foams by Pyrolysis-Gas Chromatography. Journal of Gas Chromatography. 6, 542-546, (1968).
- 29) Mehdi, M.A.S. and Still, R.H. Thermal Degradation of Polymers: Part XXVII-Vacuum Pyrolysis of Poly(m-Acetoxystyrene): The Residue and the Fraction Volatile at Pyrolysis Temperature, Involatile at Room Temperature. Polymer Degradation and Stability. 11, 99-109. (1985)
- 30) Farre-Rius, F. and Guiochon, G. On the Conditions of Flash Pyrolysis of Polymers as Used in Pyrolysis-Gas Chromatography. Analytical Chemistry. vol 40, no. 6, 998-1000. (1968).
- 31) Carlsson, D.J.; Suprunchuk, M.D.T. and Wiles D.M. Pyrolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers: Characterization of Involatile Residues. Journal of Applied Polymer Science. 28, 715-724. (1983)34)
- 32) Lehrle, R.S. Polymer Pyrolysis Mechanisms: Experimental Approaches for Investigating Them. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 11, 55-64, (1987).

- 33) Krishen, A. Quantitative Determination of Natural Rubber, Styrene-Butadiene Rubber and Ethylene-Propylene-Terpolymer Rubber in Compound Cured Stocks by Pyrolysis-Gas Chromatography. Analytical Chemistry. Vol 44, No. 3, 494-497. (1972).
- 34) Tai, H.; Powers, R.M. and Protzman, T.F. Determination of Hydroxyethyl Group in Hydroxyethyl Starch by Pyrolysis-Gas Chromatography Technique. Analytical Chemistry. Vol. 36, No. 1. 108-110, (1964).
- 35) Stanford, F.G. An Improved Method of Pyrolysis in Gas Chromatography. Analyst. 90, 266-269. (1965)
- 36) Groten, B. Application of Pyrolysis-Gas Chromatography to Polymer Characterization. Analytical Chemistry, 7, vol. 36, No. 7, 1206-1212. (1964)
- 37) Foti, S. et al. Direct mass spectrometry of polymers. VII. Primary Thermal Fragmentation Processes in Polycarbonates. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 21, 1567-1581. (1983)
- 38) Richards, J.M.; McClennen, W.H. et al. Structural Analysis of Biomer by Pyrolysis mass Spectrometry and Thermogravimetry. Macromolecules 18, 496-500. (1985)
- 39) Gritter, R.J.; Gipstein, E. and Adams, G.E. Pyrolysis/Gas Chromatography/Mass Spectrometry of Polymers: Polyisopropenylcyclohexane and Copolymers with its Aromatic Counterpart, alfa-Methylstyrene. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 17, 3959-3967 (1979)

- 40) Zulaica, J. and Guiochon, G. Fast Qualitative and Quantitative Microanalysis of Plasticizers in Plastics by Gas Liquid Chromatography. Analytical Chemistry. Vol. 35. No.11. 1724-1728. (1963).
- 41) Risby, T.H.; Yergey, J.A. and Scoocca, J.J. Linear Programmed Thermal Degradation Mass Spectrometry of Polyestylene and Poly(vinyl chloride). Anal. Chem. 54, 2228-2233. (1982).
- 42) Seeger, M. and Barral II, E.M. Pyrolysis-gas Chromatographic Analysis of Chain Branching in Polyethylene. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 13, 1515-1529 (1975).
- 43) Kondo, A. et al. Structural Characterization of Hydrogenated Acrylonitrile-Butadiene Rubbers by Pyrolysis Gas Chromatography and Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Macromolecules. 21, 2918-2924 (1988).
- 44) Fessenden, R.J. y Fessenden J.S. Quimica Organica 2da. Edicion. Grupo Editorial Iberoamerica. California, E.U. 1983 .
- 45) Chemical Data System (CDS). Degradation Mechanisms. Applications Information Using Advanced GC Sample Handling Technology. CDS 7000 Limestone Rd., Oxford, PA 19363, U.S.A.

- 46) Conway, D.C. and Marak, R. Analysis of Polymers by Pyrolysis/Chemical Ionization Mass Spectrometry. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 20, 1765-1774 (1982)
- 47) Sugimura, Y. Tsuge, S and Takeuchi, T. Characterization of Ethylene-Methyl Methacrylate Copolymers by Conventional and Stepwise Pyrolysis-Gas Chromatography. Analytical Chemistry. vol. 50, no.8, 1173-1176. (1978)
- 48) Ballistreri, A. et al. Mechanism of Thermal Degradation of Polyurethanes Investigated by Direct Pyrolysis in the Mass Spectrometer. Journal of Polymer Science . Polymer Chemistry Edition. 18, 1923-1931. (1980)
- 49) Wall L.A. Pyrolysis of polymers. Volume Thirteen, Fire and Flammability Series. Edition Two. Ed. Technomic U.S.A. 1976. pag. 66-96. .1976. Edited by Hilado C.J.
- 50) Senno, H.; Tsuge, S. and Takeuchi, T. Pyrolysis-Gas Chromatography Analysis of 6-66 Nylon Copolymers. Journal of Chromatography Science. 9, 315-318. (1971).
- 51) Lai, S. and Locke, D.C. Pyrolysis-Fluorescence Spectroscopy, Pyrolysis- Mass Spectrometry and Pyrolysis-Liquid Chromatography of Linear and Cross-Linked Polystyrenes. Journal of Chromatography. 314, 283-293. (1984).

- 52) Wright, D.W.; Mahler, K.O.; Ballard, L.B. and Dawes, E.
The Application of Multidimensional Techniques to the
Rapid Pyrolysis-GC Profiling of Synthetic Polymers.
Journal of Chromatographic Science. 24, 13-17. (1986)
- 53) Debelmas, O.; Calop, J. and Luu-Duc, C. Identification
de Quelques Matieres Plastiques par Pyrolyse Couplee
a la Chromatographie en Phase Gazeuse. Application au
Materiel Medico-Chirurgical a Usage Unique Gere au
Niveau D'une Centrale D'Approvisionnement du Materiel
Sterile et du Pansement (C.A.M.S.P.). Ann.
Pharmaceutiques Francaises. Vol. 41, No. 2, 129-138.
(1183).
- 54) Montaudo, G. et al. Thermal Degradation of Aromatic
-Aliphatic Polyethers 2. Flash Pyrolysis-Gas
Chromatography-Mass Spectrometry. Macromolecules 19,
882-887. (1986)
- 55) Kobayashi, M. Characterization of Styrene-Methyl
Methacrylate-n-Butyl Acrylate Terpolymers. I. Average
Diad Concentration Determined by H-NMR. Journal of
Applied Polymer Science. 35, 299-309 (1988).
- 56) Whitehouse, M.J. et al. Results of a Pyrolysis-Mass
Spectrometry Interlaboratory Trial. Journal of
Analytical and Applied Pyrolysis. 8, 515-532. (1985)
- 57) Wampler T.P. and Levy E.J. Reproducibility in Pyrolysis
Recent Developments. Journal of Analytical and Applied
Pyrolysis. 00 (1987).

- 58) Wright, D. and Dawes, P. Applicatios of a Continuous-Mode Pyrolyzing Inlet for GC. Reprinted from American Laboratory. November 1986
- 59) Ettre, L.S. Introducction to Open Tubular Columns. Ed. The Perkin-Elmer Corporation. U.S.A. 1978.
- 60) Mc Nair, H.M. and Bonelli E.J. Basic Gas Chromatography. Ed. Consolidated Printers. California, U.S.A. 1968
- 61) Freeman R.R. High Resolution Gas Chromatography. Second Edition. Hewlett-Packard Co. U.S.A.1981
- 62) Schmidt, D.E.; Szilagyi, P.I.A. and Green, J.P. Identification of Submicrogram Quantities of Onium Compounds by Pyrolysis Gas Chromatography. Journal of Chromatographic Science. 7, 248-249, (1969).
- 63) Mehdi, M.A.S. and Still R.H. Thermal Degradation of Polymers: Part XXVIII- Vacuum Pyrolysis of Poly(m-Acetamidostyrene): Products Volatile at Ambient Temperature. Polymer Degradation and Stability. 11, 111-122, (1985).
- 64) Seibl, J. Espectrometria de masas. Sección 1 Química (11). Ed. Alhambra. Madrid 1973
- 65) Williams, D.H. and Home, I. Principles of Organic Mass Spectrometry. Ed Mc Graw Hill. Lodon. 1972
- 66) Mc Lafferty, F.W. Interpretation of Mass Spectra. 3a Edition. Ed. Mill Valley, Calif.: University Science Books. U.S.A. 1980.

- 67) Morterra, C. and Low, M.J.D. I.R. Studies of Carbons-VII.
The Pyrolysis of a Phenol-Formaldehyde Resin. *Carbón*.
Vol. 23, No. 5, 525-530. (1985).
- 68) Simonds, H.R. and Church, J.M. A Concise Guide to
Plastics. Second Edition. Ed. Reinhold Publishing
Corporation. New York. 1963.