



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**USO DE LA SONDA DE EXPOSICION DIRECTA
(DEP) PARA EL ANALISIS DE POLIMEROS
POR ESPECTROMETRIA DE MASAS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICA FARMACEUTICA BIOLOGA
P R E S E N T A :
ALMA LILIA SALAZAR ROMERO
Director: J. Fernando Jáuregui Zavala Q. I.

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. MEXICO JUNIO 1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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

Objetivos.	1
Introducción.	2
Capítulo I.- Generalidades sobre polímeros.	4
Capítulo II.- Espectrometría de masas.	17
Capítulo III.- Parte experimental.	28
Capítulo IV.- Resultados.	30
Capítulo V.- Análisis de resultados.	73
Capítulo VI.- Conclusiones.	89
Bibliografía.	91

OBJETIVOS.

- Utilizar la sonda de exposición directa (DEP)¹⁵ para obtener los espectros de masas de muestras de diferentes polímeros a través de pirólisis *in situ*.
- Interpretar los espectros de masas obtenidos para cada polímero e identificar en lo posible la(s) especie(s) monomérica(s) precursoras y, en su caso, el patrón de fragmentación del pirolizado.
- Aportar las bases generales de interpretación del comportamiento pirolítico y espectroscópico que permita el análisis de muestras de polímeros desconocidos.

INTRODUCCION.

Los polímeros constituyen un grupo de compuestos de gran importancia desde el punto de vista de sus aplicaciones. El hombre ha creado una vasta tecnología para la producción de macromoléculas que incluyen: elastómeros, fibras y plásticos que pueden ser transformados en incontables objetos de las formas mas diversas; por lo tanto, se ha incrementado día a día la aplicación de los polímeros a diversas ramas de la industria así como el conocimiento y caracterización de los mismos .

El tráfico internacional de materias primas y/o de manufacturas de materiales poliméricos está sujeta a operaciones de reconocimiento aduanero que descansan en la determinación de las características esenciales, entre las que se distingue su composición cualitativa y cuantitativa. La aplicación de la legislación aduanera en vigor requiere del análisis químico de una muestra de la mercancía sujeta a comercio exterior y, en el caso de copolímeros, determinar el comonomero mayoritario.

La química analítica ha desarrollado técnicas estándar para la identificación de polímeros que van desde una prueba relativamente simple de coloración o flama, hasta procedimientos mas complejos o sofisticados usando Resonancia Magnético Nuclear , Infrarrojo , Pirólisis-Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas, además de que, para caracterizarlos, se dispone de muchas otras técnicas alternativas como: el análisis térmico diferencial, difracción de rayos x, presión osmótica, etc.

Los avances en los 80's han hecho posible la identificación de moléculas poliméricas intactas por espectrometría de masas, obteniéndose información sobre la composición, secuencia y longitud de cadena de estos materiales.

El principal impacto del espectrómetro de masas con sistema cuadrupolo en el análisis de polímeros, es el uso para la identificación de estructuras poliméricas por el análisis de productos de degradación térmica o pirólisis. El rango másico de los cuadrupolos ha impedido un gran avance en la identificación

directa de polímeros por espectrometría de masas. Sin embargo, la espectrometría de masas ha podido resolver los componentes de una mezcla de polímeros siempre y cuando sus propiedades químicas o espectroscópicas difieran un poco uno del otro; como es invariablemente el caso, si los componentes difieren solamente en la longitud de la cadena o en la composición del copolímero.

Para estas muestras, los métodos clásicos solo proveen de una medida de las propiedades promedio y casi siempre requieren de un estándar para proporcionar esta información.

El propósito de esta tesis es el uso de la sonda de exposición directa (DEP) para el análisis de polímeros por espectrometría de masas. Para este fin, se seleccionará un grupo de polímeros y se obtendrán los espectros de masas de los mismos y, en base a los resultados, se elucidarán los componentes y patrones de fragmentación de los mismos. Para apoyar estos resultados se trazarán los espectros de Infrarrojo y de Resonancia Magnética Protónica de los polímeros analizados.

En este método, los sistemas poliméricos son obligados a reaccionar a través de una degradación térmica para formar fragmentos de bajo peso molecular, los cuales son volatilizados, ionizados y separados de acuerdo a su masa y carga por la acción de un campo cuadrupolar. A partir de la abundancia de las varias especies iónicas encontradas, se puede inferir la estructura de las especies monoméricas producidas.

Los diferentes tipos de polímeros analizados serán agrupados por familias para generalizar el comportamiento pirolítico observado. Esta generalización aportará las bases fundamentales de interpretación para el análisis de especies poliméricas desconocidas.

El material espectroscópico contenido en esta tesis representa un acervo útil como referencia para proyectos de desarrollo, control, para las materias de espectroscopia aplicada, química orgánica y demás campos afines a la química macromolecular.

CAPITULO I

GENERALIDADES SOBRE POLIMEROS

DEFINICIONES Y CLASIFICACION.

Un polímero (del griego *πολι*, muchos; *μερος*, parte, segmento) es una sustancia cuyas moléculas son aproximadamente múltiplos de unidades de peso molecular bajo. La unidad repetida en el polímero es llamada monómero o material iniciador. La longitud de la cadena del polímero es especificada por el número de repeticiones de la unidad en la cadena, esto es llamado grado de polimerización (gp). El peso molecular del polímero es el producto del peso molecular del monómero y del grado de polimerización. (1)

Los polímeros más usados para plásticos, elastómeros y fibras tienen un peso molecular entre 10,000 y 1,000,000.

Clasificación de polímeros.

Los polímeros pueden ser clasificados de muchas formas, una de las más convenientes se basa en el mecanismo por el cual las unidades monoméricas se enlazan o en las condiciones experimentales que prevalecen durante la reacción. (2)

Los procesos de polimerización fueron divididos por Flory (1953) y Carothers Mark (1940) (1) en dos grupos: polimerización por adición y por condensación. En una terminología más precisa, polimerización por reacción en pasos y por reacción en cadena.

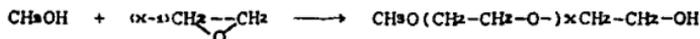
La polimerización por adición, involucra reacciones en cadena en la cual el acarreador de la cadena puede ser un ion o una sustancia reactiva, con un electrón impar llamada radical libre. El radical libre es formado por la descomposición de materiales relativamente inestables llamados iniciadores. El radical libre es capaz de reaccionar para abrir la doble ligadura de un monómero vinílico y adicionarse a él, dejando un electrón no apareado. En un tiempo muy corto (segundos o menos) muchos monómeros más se adicionan sucesivamente a la cadena en crecimiento. Finalmente dos radicales libres reaccionan para anular uno a otro su actividad de crecimiento. (1)

Son los casos típicos de polimerización por adición los siguientes:

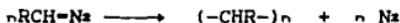
1) Adición de moléculas pequeñas de un mismo tipo unas a otras por la apertura de doble enlace, sin la eliminación de ninguna parte de la molécula (polimerización del tipo vinilo):



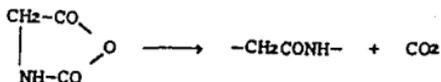
2) Adición de pequeñas moléculas de un mismo tipo unas a otras, por apertura de un anillo, sin eliminación de ninguna parte de la molécula (polimerización tipo epóxido):



3) Adición de pequeñas moléculas de un mismo tipo unas a otras, con apertura de doble enlace y con eliminación de parte de la molécula (polimerización alifática del tipo diazo):



4) Adición de pequeñas moléculas de un mismo tipo unas a otras, por la apertura de un anillo y con la eliminación de parte de la molécula (polimerización del tipo alfa-aminocarboxianhidrido):



5) Adición de pequeñas moléculas de un tipo a las de otro tipo, por la apertura de un doble enlace (formación de poliuretano, poliureído y poliamida):



6) Adición de birradicales formados por deshidrogenación

(polimerización de p-xileno):



La polimerización por condensación es enteramente análoga a la condensación en compuestos de bajo peso molecular. En la formación del polímero, la condensación tiene lugar entre dos moléculas polifuncionales, para producir una molécula polifuncional mayor con la eliminación de una pequeña molécula como agua.

La reacción continua hasta agotar los reactivos y se establece un equilibrio que puede ser modificado a altas temperaturas, controlando la cantidad de reactantes y de productos. (1)

Son casos típicos de polimerización por condensación los siguientes:

1) Formación de poliésteres, poliamidas, poliéteres, polianhídridos, etc. por eliminación de agua o alcoholes, con moléculas bifuncionales, como ácidos hidroxilados o monocarboxílicos o glicoles, diaminas, diésteres y ácidos dicarboxílicos (policondensación del tipo poliésteres y poliamida):



2) Formación de polihidrocarburos, por eliminación de halógeno o haluros de hidrógeno, con la ayuda de catalizadores metálicos (policondensación del tipo Friedel-Crafts y Ullman):



3) Formación de polisulfuros o poli-polisulfuros, por eliminación de cloruro sódico, con haluros bifuncionales de alquilo o arilo y sulfuros alcalinos o polisulfuros alcalinos o por oxidación de dimercaptanos (policondensación del tipo thiokol): (2)



Homopolímeros y copolímeros.

Un homopolímero consta de macromoléculas que están formadas por un solo tipo de unidad en un orden regular. Los homopolímeros contienen irregularidades en cantidades menores en los extremos de las cadenas y en las uniones de las ramas.

Los copolímeros son macromoléculas que contienen dos o más unidades monómeras químicamente distintas en un orden más o menos irregular. Los copolímeros pueden ser sintetizados por varios métodos, produciendo una gran variedad de estructuras:

Copolímeros al azar. Cuando dos o más monómeros se mezclan juntos y polimerizan simultáneamente, frecuentemente se enlazan en forma casual, produciendo un polímero en el cual no hay una secuencia predecible de las unidades monoméricas. Tales polímeros carecen de cristalinidad y poseen propiedades elásticas.

Copolímeros alternados. Ciertos monómeros tienen la tendencia a adicionarse a otro tipo de monómeros más fácilmente que a los de su mismo tipo. Cuando la combinación de estos monómeros compatibles se polimeriza al mismo tiempo, el polímero resultante consiste en unidades monoméricas regularmente alternadas.

Copolímeros bloque. Un homopolímero puede ser formado de tal forma que uno o ambos grupos terminales continúen químicamente activos. Estos grupos terminales activos, pueden después actuar como iniciadores para la polimerización de un monómero diferente en cualquiera o en ambas terminaciones de la cadena original. El copolímero resultante consiste en "bloques" de un homopolímero enlazado alternadamente con otro grupo de homopolímero.

Copolímeros injerto (graft). Estos polímeros son usualmente formados por una o dos técnicas. La primera, involucra la formación de un polímero, que contiene en su cadena otro grupo funcional que puede ser activado para catalizar la polimerización de un nuevo monómero. El nuevo monómero se adiciona a la cadena del polímero principal, para formar cadenas pendientes que alteran las propiedades originales del polímero. El segundo método requiere de la formación de un nuevo sitio activo de

polimerización a lo largo de la cadena por el uso de un catalizador. Este sitio activo, actúa como un punto focal para la adición de otra cadena polimérica que forma una ramificación de la cadena principal.

Polímeros entrecruzados. Existen numerosas técnicas adecuadas que permiten enlazar muchas cadenas poliméricas para formar una matriz gigante en dos o tres dimensiones. De este método, resulta un polímero que no puede ser fácilmente fundido, es virtualmente insoluble y altamente resistente al ataque químico. (3)

IDENTIFICACION DE POLIMEROS

Pruebas físicas y químicas.

Densidad. La densidad de un polímero o resina no es generalmente usada como evidencia para su identificación, pero juega un papel importante en algunos casos especiales (resinas naturales, polietileno de diferentes grados de ramificación). Los métodos normales para determinar la densidad incluyen el picnómetro (desplazamiento de líquido por la muestra) y determinación gravimétrica de presión en agua o líquidos más ligeros. La determinación de la densidad en tubos graduados conteniendo una mezcla de líquido de composición variada, es particularmente elegante. Existen tablas con las densidades de los polímeros y resinas más importantes. (4)

Punto de fusión. La ventaja de esta determinación, es que solo requiere de una pequeña muestra para realizarla. Algunas veces se requiere únicamente una fibra, el color no interfiere, es rápida y de bajo costo.

Prueba de flama. Esta prueba consiste en colocar una pequeña muestra en una espátula que es calentada en la flama del mechero. Después de la ignición, la espátula es retirada de la flama y se observan las características de la flama de la muestra. También es importante el olor del humo producido. La prueba de flama no es una

prueba concluyente, por lo cual se debe realizar una prueba confirmatoria, un análisis elemental para halógenos, nitrógeno y silicón puede ser de gran ayuda.(5)

Solubilidad. La solubilidad de los polímeros en disolventes orgánicos es de gran importancia técnica, esto ha sido investigado termodinámicamente por varios grupos de investigadores y no ha sido resuelto satisfactoriamente; de tal forma que los disolventes han sido escogidos empíricamente para un gran número de sustancias macromoleculares. En algunas ocasiones es necesario variar la temperatura, para identificar una clase específica. Con la aplicación de disolventes en una secuencia cuidadosamente seleccionada, es posible identificar una mezcla de polímeros.(4)

Técnicas instrumentales.

Espectroscopía infrarroja

Un método simple pero elegante para la identificación de polímeros, es la técnica de pirólisis-infrarrojo. Una pequeña muestra de polímero (0.5-1.0 g.) es calentada en un tubo de ensaye pyrex hasta su descomposición. Los vapores producidos son condensados y transferidos a un cristal de sal de plata para su examen por espectroscopía infrarroja. El espectro de infrarrojo del pirolizado es una huella característica del polímero para ser identificado.(6)

También es posible preparar soluciones de polímeros para obtener su espectro de infrarrojo. La solución es colocada como una película en un cristal de sal de plata, permitiéndose la evaporación del disolvente. El espectro de transmisión infrarroja es comparada con espectros estandard reportados en la literatura.

La espectroscopía en el infrarrojo permite la localización e identificación de, virtualmente, todos los grupos funcionales, pues muestran absorciones específicas y características en la región del infrarrojo.

La parte de la región infrarroja de mayor utilidad práctica, es la comprendida entre las longitudes de onda de 2.5 y 15 micras o las frecuencias de 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

Una molécula orgánica absorbe la radiación infrarroja y la convierte en energía de vibración molecular. Esa absorción también se cuantifica, pero el espectro de vibración aparece como bandas y no como líneas, debido a que un cambio de energía vibracional simple va acompañado de varios cambios de energía rotacional.

Existen dos tipos de vibraciones moleculares: alargamiento y flexión. una vibración de alargamiento representa un movimiento rítmico a lo largo del eje de enlace, de tal modo que la distancia interatómica aumenta o disminuye. La vibración de flexión puede consistir en un cambio en los ángulos de enlace entre los enlaces con un átomo común, o el movimiento de un grupo de átomos con respecto al restante de la molécula, sin que se tenga el movimiento de los átomos en el grupo con respecto al otro.

Las vibraciones que se observan en el infrarrojo son solo las que dan por resultado un cambio rítmico del momento dipolar de la molécula. La vibración de alargamiento simétrico es inactiva en el infrarrojo ya que no produce cambios en el momento dipolo de la molécula.

Puesto que las frecuencias de rotación caen por debajo de la región de $4000\text{--}660\text{ cm}^{-1}$, si se representan en un gráfico las intensidades (en transmitancia o absorbancia) en función de la longitud de onda (micras) o de la frecuencia (número de ondas) se tendrá un registro de los movimientos relativos de tensión y flexión de los distintos átomos de la molécula que se este considerando. (7)

Resonancia Magnético Nuclear.

La resonancia magnético nuclear es una técnica que permite la identificación para todos los polímeros que sean lo suficientemente solubles. La información estructural obtenida por RMN puede ser usada como huellas digitales para la identificación del polímero. Si se dispone de polímeros de composición conocida,

la identificación de una muestra desconocida puede hacerse por comparación con espectros de RMN. (3)

Tal como los electrones, se considera que los componentes de los núcleos de los átomos poseen "spin" o giro. El giro de estas partículas cargadas generan un momento magnético (μ) a lo largo del eje del giro, de modo que estos núcleos actúan como imanes de barra minúsculos.

Si se coloca un protón en un campo magnético externo, de acuerdo a la mecánica cuántica, su momento puede alinearse en una de dos formas: con o contra el campo externo, caracterizando a dos niveles de energía de valores discretos. La alineación con el campo es la más estable, debiendo absorberse energía para invertir el minúsculo imán protónico y así colocarlo alineado contra el campo, que es la situación menos estable.

La población de núcleos en cada nivel de energía, de acuerdo a la distribución de tipo Boltzman, afortunadamente no es igual y existe un ligero exceso de núcleos ($1/10^6$) alineados con el campo H_0 , lo que permite al sistema absorber energía, en forma cuantizada, igualar las poblaciones en ambos estados y, posteriormente, retornar a la condición inicial disipando la energía absorbida, a través de un mecanismo molecular conocido como relajación.

La energía necesaria para invertir el protón depende, como es de suponer, de la intensidad del campo externo; cuanto más intenso es el campo tanto mayor es la tendencia a permanecer alineado con el, y tanto más elevada la frecuencia de la radiación necesaria para conseguir la inversión.

$$\nu = \gamma \frac{H_0}{2\pi}$$

ν = frecuencia en hertz

H_0 = intensidad del campo magnético en gauss

γ = una constante nuclear, la razón giromagnética, 26.750 para el protón.

$$\omega_0 = \frac{2\pi\nu}{hI}$$

h = constante de Planck

I = valor del número cuántico magnético (μ)

Lo que significa que si introducimos la frecuencia correcta, podremos alcanzar el valor de velocidad angular (ω_0) que caracteriza a cada núcleo y podremos observar el fenómeno de resonancia .

Para un valor de H_0 de 14,092 gauss se requieren frecuencias de 60 megahertz para observar absorciones de energía de núcleos de hidrógeno. Existen otras relaciones de campo y frecuencias para la observación de otros núcleos diferentes.

El resultado es un espectro que muestra muchas señales de absorción que reflejan diferencias en el ambiente de protones, por lo que pueden dar una información con detalles acerca de la estructura molecular. (8)

Algunos aspectos del espectro de resonancia magnético nuclear son:

- (a) el número de señales, el que nos indica cuantos tipos diferentes de protones hay en una molécula;
- (b) las posiciones de las señales, que nos dicen algo acerca del ambiente electrónico de cada tipo de protón;
- (c) las intensidades de las señales, que nos indican cuantos protones de cada tipo hay; y
- (d) la división de una señal en varios picos, la que nos revela el ambiente de un protón con respecto a otros protones cercanos. (9) (10)

Cromatografía.

En el análisis de polímeros por pirólisis-cromatografía de gases, una pequeña muestra es degradada termicamente en un alambre o listón, calentandolo a una temperatura de 600°C en la entrada del cromatógrafo de gases. Los productos de pirólisis son acarreados a la columna cromatográfica por un gas acarreador y

detectados por ionización de flama. El cromatograma es característico de la composición química del polímero y puede usarse para su identificación. Muestras conocidas de polímeros deben ser analizadas para establecer los tiempos de retención de los picos efluentes.

Un cromatógrafo de gases consiste en varios módulos básicos ensamblados juntos para proveer de un flujo constante de gas acarreador (fase móvil), permitir la introducción de muestras en fase vapor en la corriente de gas, contener la longitud de fase estacionaria adecuada, mantener la columna a la temperatura adecuada, detectar los componentes de la muestra conforme son eluidos de la columna y proveer de una señal leible proporcional en magnitud a la cantidad de dicho componente.

Todos los tipos de cromatografía pueden ser definidos como un proceso de migración diferencial, 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. Si la fase estacionaria es un líquido, hablamos de cromatografía gas-líquido. (11)

Espectrometría de Masas

En la aplicación de la espectrometría de masas a los sistemas poliméricos, el polímero es obligado a reaccionar (como en la degradación térmica) para formar fragmentos de bajo peso molecular que son volatilizados, ionizados y separados por efecto de un sistema cuadrupolar. A partir de la abundancia de las varias especies iónicas encontradas, se puede inferir la estructura de las especies de bajo peso molecular. En el capítulo 2 de esta tesis se presentaran los principios, la instrumentación y las técnicas de interpretación de los espectros de masas.

Pirólisis

El examen de productos de degradación térmica "in vacuo" ha sido por mucho tiempo uno de los métodos usados en la caracterización de polímeros y copolímeros.

La pirólisis es un tratamiento térmico a gran velocidad; la alta temperatura que se alcanza, provoca un rompimiento de la macromolécula en fragmentos volátiles. Estos productos volátiles varían según las condiciones a las que se lleve a cabo dicha pirólisis y, por supuesto, son también función de la naturaleza química del material bajo consideración. (6)

Pirólisis analítica. (12)

La energía transferida a una molécula por un proceso de resonancia, absorción o colisión, es distribuida rápidamente a todos los átomos y enlaces (aproximadamente 10^{-12} s.). De acuerdo al principio de equiparación, la energía debe ser distribuida en todos los grados de libertad: electrónica, vibracional, rotacional y traslacional. El estado sólido usualmente no permite la rotación o traslación, y en el caso de moléculas orgánicas, la energía de los enlaces más frecuentes (C-C, C-H, C-N, C-O) cae en el rango de energía de UV, de este modo una suficiente excitación causa la ruptura de enlaces.

Esto es también aplicado a polímeros. Aquí la distribución de energía en toda la macromolécula toma más tiempo, de este modo si se aplica localmente una energía de excitación muy alta, un enlace poco resistente puede ser roto antes de que la energía se distribuya a toda la molécula.

En un sistema macromolecular excitado térmicamente, todas las vibraciones posibles a una temperatura dada, serán excitadas aumentando las interacciones colisionales entre las moléculas.

Se puede asumir que los enlaces más frágiles son los que van a romperse conforme aumenta la excitación térmica, y este mecanismo también se puede aplicar a los fragmentos macromoleculares.

El pirolizado de un polímero no solamente provee información concerniente a la estructura original, sino también al mecanismo de degradación durante la pirólisis. Las condiciones de pirólisis (principalmente el método de transferencia de energía, la velocidad de calentamiento, la máxima temperatura de pirólisis y la presión externa) tienen, dentro de ciertos límites, una pequeña influencia en el mecanismo de pirólisis así como la estructura química del polímero. Estos pueden ser ajustados para obtener un pirolizado que nos proporcione una óptima información.

Los mecanismos de pirólisis para polímeros de varios tipos pueden ser clasificados como sigue:

- (1) Retropolimerización del final de la cadena.
- (2) Ruptura estática de la cadena, seguido de:
 - (a) retropolimerización del radical y/o
 - (b) transferencia del radical y desproporciónación y/o
 - (c) estabilización de los fragmentos por ciclización
- (3) Eliminación de grupos
 - (a) por reacciones de eliminación seguidas de fragmentación y ciclización de la cadena principal
 - (b) como un proceso estático, seguido de rupturas de la cadena principal o reacciones de condensación entre las cadenas.
- (4) Reacciones de condensación entre las cadenas con eliminación de pequeñas moléculas y la formación de grandes cantidades de residuos grafiticos.

Si las condiciones de pirólisis son estandarizadas y si el sistema a investigar sigue su mecanismo de pirólisis, es posible obtener conclusiones concernientes a la composición del sistema macromolecular original, a partir de su pirolizado.

La reproducibilidad de las condiciones de pirólisis presenta ciertos problemas, particularmente en el caso de sistemas en los que el mecanismo de pirólisis es muy dependiente de las condiciones de pirólisis. La pirólisis de una muestra muy pequeña (menor a 100 $\mu\text{g.}$) al alto vacío (por ejemplo en un espectrómetro de masas) con un rápido calentamiento, hasta la temperatura de pirólisis deseada, provee de las condiciones más reproducibles. Esto es importante ya que los sistemas macromoleculares pueden

cambiar químicamente antes de alcanzar la temperatura de pirólisis y presentarse otro mecanismo de descomposición.

La fragmentación térmica en productos volátiles de muestras poliméricas, puede ser analizada por cromatografía de gases utilizando columnas empacadas o columnas capilares, o bien por pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas, pirólisis-espectrometría de masas y pirólisis-espectrometría infrarroja de transformada de fourier. Las "huellas digitales" generadas de la pirólisis de materiales poliméricos, proporcionan gran información para la identificación de estos materiales, así como los mecanismos involucrados en el tratamiento térmico. (13)

CAPITULO II

ESPECTROMETRIA DE MASAS

Un espectrómetro de masas es un instrumento que funcionando al alto vacío (10^{-5} a 10^{-6} mm hg) permite la ionización de una muestra en fase vapor y la separación y detección de los iones formados, de acuerdo con su masa y su carga (m/z). Clásicamente el equipo está formado por un sistema introductor de muestras el cual permite el paso de la muestra vaporizada hasta la cámara de ionización del instrumento. En la cámara, los vapores de muestra se someten al "impacto" de electrones procedentes de un filamento incandescente. Los iones positivos así formados, son acelerados por un par de lentes cargados negativamente (potencial de varios kv), formando un haz de partículas positivas que es forzado a penetrar en un campo magnético homogéneo. Por la acción de este campo magnético, los iones son separados acorde a su valor m/z , y cada ión particular penetra a un dispositivo detector (multiplicador electrónico), donde la señal iónica es traducida a corriente eléctrica la cual, una vez amplificada, es convenientemente registrada en un potenciómetro convencional. (14)

El espectro así obtenido, representa una serie de líneas dispuestas a diferentes valores de m/z , cuya intensidad representa una medida de la población de iones en la cámara y una medida relativa de la estabilidad del ión particular.

Sistemas para introducción de muestras.

Entrada de gas. Las entradas de gas clásicas introducen muestras a la cámara de ionización del espectrómetro de masas a través de pequeñas vías continuas. En la espectrometría de masas de polímeros estas entradas son aplicadas solo para el análisis de residuos volátiles (monómeros sin reaccionar y solventes) y para aditivos relativamente volátiles.

Sonda de inserción directa. La mayoría de los instrumentos

comerciales estan equipados con sondas que pueden ser insertadas directamente a la región de la cámara del espectrómetro, estas sondas permiten a la muestra ser expuestas directamente al plasma de ionización química, o ser colocada muy cerca de la fuente de electrones en la ionización por impacto electrónico. La exposición directa se efectua aplicando la muestra en un filamento (Figura 1) que puede ser colocado directamente dentro de la cámara de ionización y despues calentado rapidamente. En el modo de ionización química, se cree que el plasma ayuda a la liberación de la muestra de la superficie del filamento, de tal forma que se requiere menor energía térmica para la evaporación. La reducción en la energía térmica generalmente disminuye la fragmentación térmica observada. Esta técnica ha demostrado ser adecuada para compuestos termolábiles, asi como para algunos compuestos que requieren altas temperaturas de evaporación. La técnica de exposición directa trabaja bien con ambos modos de ionización: ionización química y ionización por impacto electrónico, sin embargo es mas usada bajo las condiciones de ionización química. (15)

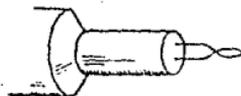


FIG. 1 FILAMENTO DE LA SONDA DE EXPOSICION DIRECTA (DEP)

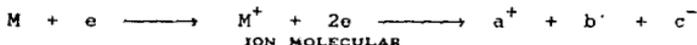
Cromatografía de gases. La combinación de cromatografía de gases-espectrometría de masas, ha incrementado la aplicación de la Espectrometría de Masas a los problemas analíticos debido al sinergismo entre el poder de separación del cromatógrafo de gases y la información estructural disponible de la espectrometría de masas. El acertado arreglo de la interfase, permite la operación del cromatógrafo acoplado al espectrómetro de masas sin disminuir la capacidad de ambos instrumentos. (11)

Cromatografía de líquidos. Gran número de muestras son mas solubles que volátiles. Este factor indudablemente contribuyó al crecimiento de la cromatografía de líquidos y especialmente de alta resolución. El impulso del acoplamiento cromatografía de líquidos-espectrometría de masas ha sido muy fuerte análogo al de C.Gases-E. Masas.(16)

Procesos de ionización

Impacto Electrónico.

Si consideramos que a 50 ev un electrón ionizante viaja a una velocidad de 4.2×10^8 cm/s. el tiempo que le tomara atravesar un diámetro molecular de, digamos 10 angstroms, corresponderá a 2.4×10^{-16} s. Este tiempo representa 1/40 de la frecuencia vibracional mas rápida conocida en las moléculas orgánicas (vibración de alargamiento longitudinal C-H), por lo tanto el paso del electrón a través de la molécula sera instantáneo, la posición de los núcleos atómicos se vera inalterada, pero las posiciones de los electrones moleculares se habrán alterado considerablemente durante este proceso. Un haz de electrones con una energía de 70 electron volts (aproximadamente 1600 kcal/mol) no solo desprende los electrones de las moléculas produciendo iones moleculares, sino que tambien imparte a los iones moleculares un excedente muy grande de energía. Después de que se forman los iones moleculares la mayoría se rompen en pedazos; se fragmentan.



Para muchas moléculas lábiles, el catión radical molecular intacto no se detecta y la interpretación del espectro por fragmentación es complicado.(14)

Para este tipo de ionización se localiza un proyector de electrones perpendicularmente al flujo de entrada de la muestra gaseosa a la cámara. Los electrones emitidos desde un filamento

incandescente son acelerados y colimados por un par de rendijas, mantenidas a un potencial positivo a un campo eléctrico aplicado, que permite el acceso del haz electrónico al interior del cuerpo de la cámara (Figura 2). El número de electrones es controlada por la temperatura del filamento, mientras que su energía es por el potencial a que se mantiene el filamento. Los iones se forman por el intercambio de energía durante el encuentro o interacción del haz electrónico con las moléculas de la muestra, lo que resulta en una transición de tipo Franck-Condon, que produce un ion molecular que generalmente se halla en un estado de excitación electrónica y vibracional. El potencial del filamento se puede variar, se utiliza el intervalo de 6-14 v para obtener espectros de masas evitando la fragmentación de la muestra, que contengan exclusivamente la señal debida al ion molecular. A 70 ev. que corresponde al potencial usual de operación de la fuente, se proporciona la suficiente energía para ionizar y provocar la fragmentación, que resulta ser característica de las moléculas de la muestra. (17)

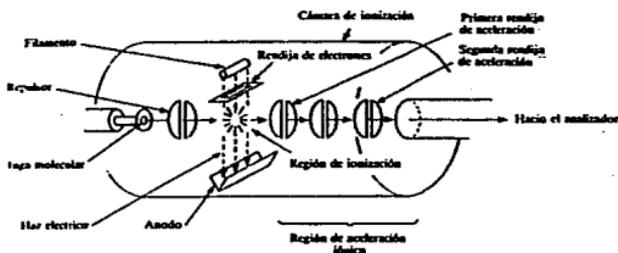


Figura 2. Cámara de ionización por impacto electrónico.

Ionización Química

Esta técnica permite la reacción química entre la muestra por analizar y un plasma producido con un gas reactivo, previamente introducido a alta presión, que ha sido sometido a un impacto electrónico. La reacción entre los iones producidos por impacto electrónico y las moléculas del gas reactivo, da lugar a especies

fuertemente ácidas, capaces de reaccionar químicamente con la muestra problema y producir iones cuasimoleculares que aparecen a m/z equivalentes al peso molecular mas un hidrógeno o mas la especie transferida durante el proceso.(14)

Ionización FAB (fast atom bombardment)

Este tipo de ionización recientemente desarrollada, consiste en bombardear una solución de la muestra en glicerol, con un cañón de átomos de xenón acelerados a un potencial cercano a los 5 kv. la transferencia de carga producida, permite volatilizar muestras, incluso como sales sódicas, y acelerarlas y analizarlas convencionalmente.(14)

Emisión de campo y ionización de campo.

En estas técnicas se aprovecha la ionización inducida por efecto tunel al someter un filamento, previamente tratado para depositar la muestra en forma cristalina, a una diferencia de potencial de varias decenas de kilovolts. La gran cantidad de energía proporcionada al sistema, es suficiente para ionizar y evaporar muestras de alto peso molecular y alto punto de fusión.

Desorción de campo.(14)

En esta técnica de ionización, la muestra o una disolución de esta, se deposita por inmersión sobre un alambre. Posteriormente se hace pasar una corriente eléctrica a través del alambre emisor hasta la incandescencia, mientras se mantienen las condiciones de alto voltaje utilizadas en la técnica de ionización de campo. El material depositado se evapora dentro de la fuente, que puede contener un plasma de ionización, o ser una unidad de impacto electrónico común que opere con todos sus potenciales, excepto los de energización del filamento.(17)

Desorción Laser.

Este método involucra la interacción de un haz de radiación laser pulsado con la muestra para producir, tanto la evaporación como la ionización.

Fotoionización.

En esta técnica se utiliza una fuente de radiación laser para ionizar, a bajos niveles de energía muestras en fase vapor. (14)

Técnicas de separación másica.

La función del analizador másico es la de separar los iones producidos en la fuente ionica de acuerdo con sus diferentes relaciones masa-carga. Después de abandonar la fuente iónica, los iones son acelerados mediante un sistema de rendijas electrostáticas y dirigidos hacia un analizador másico particular. En ciertas aplicaciones, el sistema analizador debe ser capaz de distinguir diferencias másicas muy pequeñas, mientras que en otros casos bastará separar iones con diferencias másicas de consideración. (17)

Espectrómetro de tiempo de vuelo.

Los espectrómetros de masas de tiempo de vuelo, operan de un modo pulsado mas que continuo. Los iones se forman en la fuente como paquetes iónicos discretos, que contienen una variedad de iones de diferente relación m/z, los cuales son pulsados hasta la región libre de campo del tubo analizador. El principio esencial de la espectrometría másica de tiempo de vuelo, es que si se aceleran iones de masa diferentes con la misma energía cinética, cada ion adquirirá una velocidad característica, que dependerá de su relación m/z y los iones se separaran espacialmente a medida que viajen por el tubo analizador. (17)

Analizador de sector magnético.

Con esta instrumentación, el haz iónico producido en la cámara de ionización es acelerado de acuerdo con el principio Lorentz de atracción-repulsión electrostática:

$$1/2 mv^2 = 2zv \quad (1)$$

v = potencial de aceleración

El haz iónico penetra en un campo magnético homogéneo, en donde los iones tienden a describir órbitas circulares, como resultado del equilibrio de la fuerza centrífuga debida a la aceleración del ion, y la fuerza centrípeta debida al campo aplicado:

fuerza centrífuga = fuerza centrípeta

$$mv^2/r = Hzv \quad (2)$$

m = masa del ion

v = velocidad del ion

r = radio de curvatura del sector magnético

H = intensidad del campo magnético

z = carga del ion

Suponiendo que las diferencias en el contenido de energía cinética se deben preferentemente a las diferencias masicas, y que los iones viajan a la misma velocidad; igualando (1) y (2) en estos términos se deriva:

$$m/z = H^2 r^2 / 2v \quad (3)$$

La expresión anterior indica que, para un radio (r) de curvatura dado y un voltaje (v) de aceleración constante, la variación de la intensidad del campo magnético (H) traera a foco cada ion separado en una forma logarítmica.(14)

Analizador másico cuadrupolar.

En este analizador de masa se emplean cuatro polos eléctricos (un cuadrupolo) pero sin campo magnético. Los iones que entran desde la parte superior, se desplazan con una velocidad constante en dirección paralela a los polos (dirección z), pero adquieren oscilaciones en las direcciones x y y. Esto se logra por medio de la aplicación de un voltaje de corriente directa y un voltaje de radiofrecuencia en los polos (figura 3).

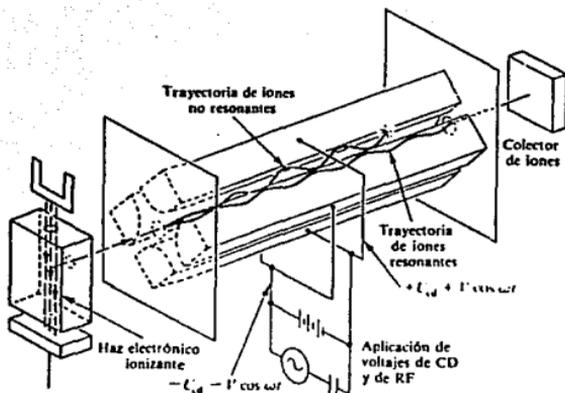


Figura 8. Analizador másico cuadrupolar.

Se presenta una oscilación estable que permite pasar al ion desde un extremo del cuadrupolo al otro sin chocar con los polos; esta oscilación depende de la relación masa a carga del ion. Consecuentemente tan solo los iones con un valor de m/z dado, podrán atravesar toda la longitud del analizador mientras los otros iones tendrán oscilaciones inestables y chocarán contra los polos. El rastreo de masa se realiza variando los voltajes de radiofrecuencia y de corriente directa pero manteniendo constante sus relaciones. (7) (17)

Sistemas Detectores.

Probablemente el detector mas simple y antiguo es la placa fotográfica. Los espectrómetros de masas de tipo Mattauch-Herzog, o de diseño similar, permiten detectar simultaneamente todos los iones en un plano, de modo que se puede utilizar una placa fotográfica para registrarlos. Estos sistemas de detección pueden

aportar mayores resoluciones que los sistemas de detección eléctricos debido a que una placa fotográfica es un dispositivo integrador en tiempo y puede proporcionar una mayor sensibilidad que cualquier detector. (18)

El detector mas utilizado hasta el momento es el multiplicador electrónico, el cual opera mediante el concurso de varios dinodos recubiertos con aleaciones de Ag-Mg o Cu-Be, a los que se impone un potencial negativo dividido. El haz iónico, al impactar la superficie del primer dinodo, libera electrones que son acelerados al segundo dinodo donde se multiplican hasta lograr sucesivamente corrientes del orden de 10^{-12} A. Esta corriente se amplifica convenientemente y se dispone para su registro o procesamiento.

Manejo de datos.

Los datos de espectrometría de masas se presentan graficamente o numericamente como una colección de datos m/z -intensidad.

En los espectrómetros de masas modernos, las señales son digitalizadas y almacenadas en cintas magnéticas o en la memoria de una computadora para su procesamiento posterior. Estos sistemas permiten acumular una gran cantidad de datos y la computadora puede reconstruir los espectros de masas adquiridos. Varios autores han tratado diversos aspectos sobre la manipulación de datos. (19)(20)

Tipos de iones en los espectros de masas. (22)

Si una molécula orgánica es bombardeada con electrones con energía suficiente para provocar la ionización, un ion molecular o "padre" es observado y cuando la energía del electrón esta arriba del potencial de ionización de la molécula, se formarán iones moleculares excitados cuyas fragmentaciones producirán iones de masas inferiores a la del ion original.

a) Ion molecular.

Se entiende como ion molecular a aquella especie iónica que, manteniendo su masa molecular, ha adquirido una carga positiva y un electrón sin aparear, como resultado de un proceso de ionización.



b) Iones fragmento.

Una vez que se forma un ion molecular en la cámara de ionización del equipo, dispone de un microsegundo (10^{-6} s) para alcanzar su máxima energía cinética debida a la aceleración y de una millonésima de este (10^{-9} s) para arribar al detector.

Si el exceso de energía interna del ion, traducida en energía vibracional, sobrepasa el valor crítico necesario para su estabilización, este ion molecular se descompondrá unimolecularmente, dando lugar a iones fragmento con mejores características de estabilidad electrónica. Estos iones se detectan a valores de m/z inferiores al correspondiente M^{+} y, dependiendo del tipo de ruptura ocurrida (homolítica o heterolítica) serán fragmentos de números de electrones pares o impares.

c) Iones isotópicos.

Existen en la naturaleza isótopos mayoritarios y minoritarios. Por convención, para calcular el peso molecular de una especie, utilizamos las masas atómicas de los isótopos mayoritarios. En espectrometría de masas, las especies isotópicas moleculares se resuelven direccionalmente, lo que propicia la aparición de iones $M+1$, $M+2$, etc., los cuales pueden llegar a ser tan significativos como el ion molecular.

d) Iones de reagrupamiento.

Los espectros de masas de muchas sustancias contienen picos dispuestos a valores m/z que no pueden derivarse por rupturas sencillas de enlaces en la molécula. Estos iones se deben a procesos de reagrupamiento, simples o complejos, que a menudo se acompañan de pérdidas de fragmentos neutros.

Los tipos mas comunes de reagrupamientos encontrados en los

espectros de masas son:

1.- Reacciones de eliminación.- Este tipo de reacciones requieren de muy baja energía de activación, se caracterizan por la pérdida de unidades neutras a partir de un ion con número de electrones impares y generan nuevas especies iónicas con la misma característica impar de electrones.

Entre este tipo de reacciones tenemos la deshidratación de alcoholes, las pérdidas de HCl, HBr, HI, NH₃, CH₃COOH, etc.

2.- Reagrupamiento de tipo McLafferty.- Cuando se introducen grupos funcionales en una molécula, se incrementa el efecto directriz de este sobre la tendencia de fragmentación de otros grupos. Si se dispone de un estado de transición estéricamente favorable (6 miembros), el reagrupamiento de un hidrógeno, previo a la ruptura de un enlace alfa al grupo funcional de que se trate, propiciara la pérdida de un fragmento neutro de fórmula C_nH_{2n} (olefina). (23)

3.- Reagrupamiento retro Diels-Alder.- En forma similar a los reagrupamientos de tipo McLafferty, los rearrreglos retro Diels-Alder ocurren en sistemas cíclicos que poseen una doble ligadura y son muy comunes en los espectros de masas de terpenos, esteroides y otros productos naturales.

e) Iones múltiple cargados.

Estos iones son muy comunes en especies poliaromáticas, capaces de estabilizar dos o más cargas positivas. En el espectro de masas, estos iones aparecen a valores de m/2e, m/3e, ...etc. y se reconocen fácilmente si proceden de especies de masa impar.

f) Iones metaestables.

La vida media de un ion es un factor importante para que sea detectado en su masa original o como ion fragmento. Existen algunos iones cuya vida media es lo suficiente (1 microsegundo) como para ser acelerados con su masa original pero, en su trayectoria hacia el detector, sufren descomposiciones unimoleculares, de modo que los iones resueltos en el sector magnético solamente corresponden a los iones hijos resultantes de la descomposición.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

Todas las muestras sujetas a este estudio espectroscópico fueron tomadas del banco de muestras del Laboratorio Central y corresponden a importaciones realizadas por diferentes compañías nacionales. Para verificar la naturaleza de cada muestra, se utilizaron los equipos de Resonancia Magnético Protónica, marca Varian, modelo EM-360L y el espectrofotómetro de Infrarrojo de transformada de fourier, marca Nicolet, modelo 205. Los espectros obtenidos fueron comparados contra los espectros de referencia (3)(24) comerciales Sadtler y Hummell/School.

Polímeros de adición:

Entre este tipo de polímeros se seleccionaron los homopolímeros y copolímeros descritos a continuación, como las especies mas representativas del comportamiento pirolítico. Los polímeros seleccionados fueron los siguientes:

- Poliétileno.
- Polipropileno.
- Copolímero etileno-propileno.
- Polivinilpirrolidona.
- Copolímero vinilpirrolidona-acetato de vinilo.
- Copolímero acetato de vinilo-etileno (EVA).
- Copolímero acetato-cloruro de vinilo.
- Copolímero acetato de vinilo-éster acrílico.
- Alcohol polivinílico.
- Copolímero etileno-ácido metacrílico.
- Neopreno.
- Poliisopreno.
- Copolímero butadieno-acrilonitrilo.
- Copolímero butadieno-estireno.
- Poliuretanos.

Polímeros de condensación:

Entre los homopolímeros y copolímeros de condensación mas representativos del comportamiento pirolítico, se seleccionaron los siguientes:

-Glicoles.

-Poliésteres

-Poliámidas.

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos solubilizando las muestras en un disolvente volátil para aplicar una película en ventanas de cloruro de sodio. En el caso de los polímeros no solubles, la película se preparo fundiendo previamente el polímero sobre una parrilla caliente.

Los espectros de Resonancia Magnético Protónica fueron obtenidos disolviendo los polímeros en disolventes deuterados utilizando tetrametilsilano como referencia cero de desplazamiento químico .

Los espectros de masas fueron obtenidos en un espectrómetro cuadrupolar, marca Finnigan-Mat, modelo Inco 50B, equipado con el sistema de exposición directa (DEP) (15). Las muestras, finamente divididas, fueron disueltas o suspendidas en un disolvente volátil. Una pequeña fracción de esta solución o suspensión fué aplicada sobre el filamento, se permitió la evaporación del disolvente y el residuo, depositado sobre el filamento de DEP, fué introducido a la cámara de ionización por medio de una válvula de aislamiento. Una vez en esta posición, el filamento fué calentado con una velocidad de 5°C por segundo desde temperatura ambiente hasta 900°C.

Los espectros de masas fueron obtenidos paralelamente al calentamiento utilizando 70 ev como potencial de ionización, 0.7s de frecuencia en la adquisición y fueron procesados y reconstruidos por una computadora Data General, modelo 10sp.

CAPITULO IV

RESULTADOS

En este capítulo se presentan los perfiles de pirólisis obtenidos y los espectros de masas de algunas especies poliméricas seleccionadas.

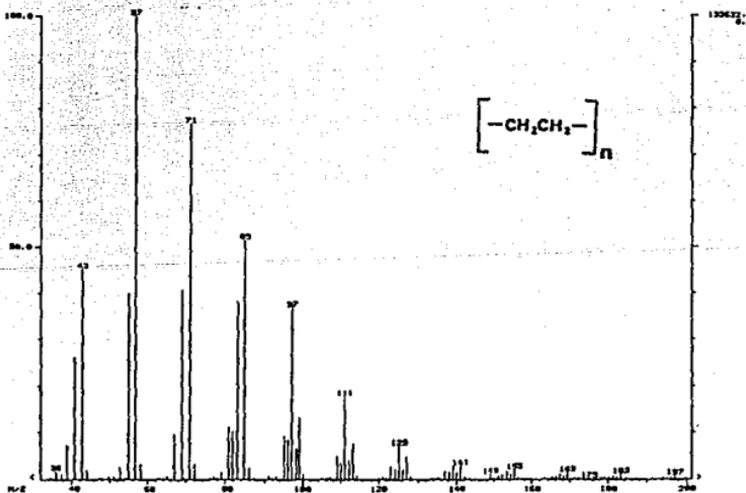
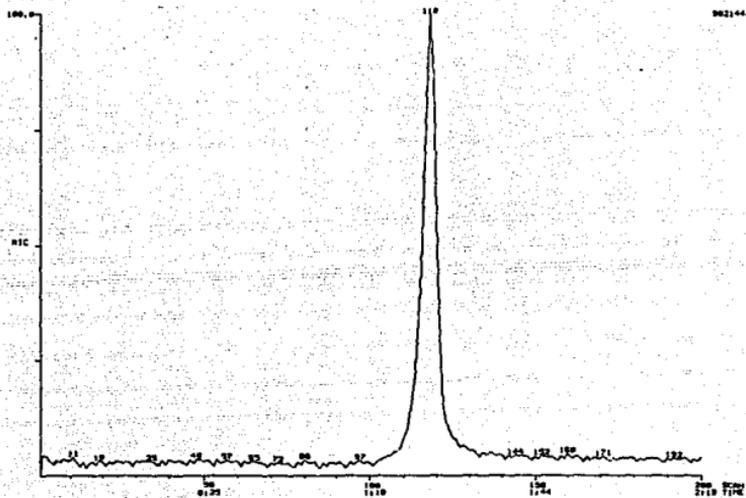


Figura No. 4 Homopolimero de polietileno

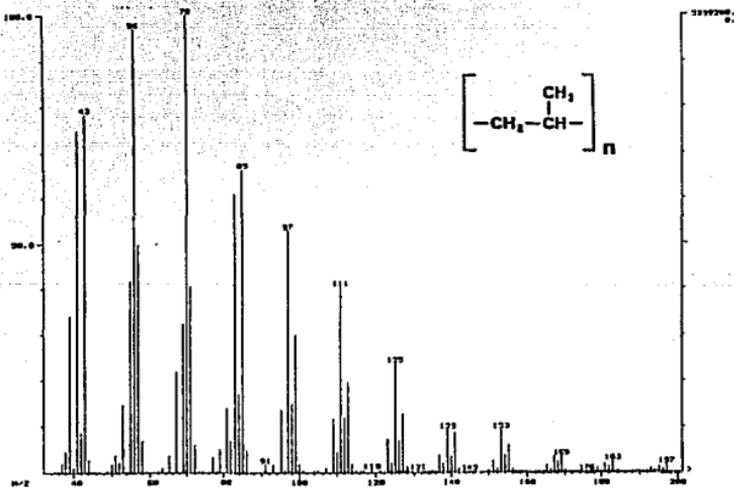
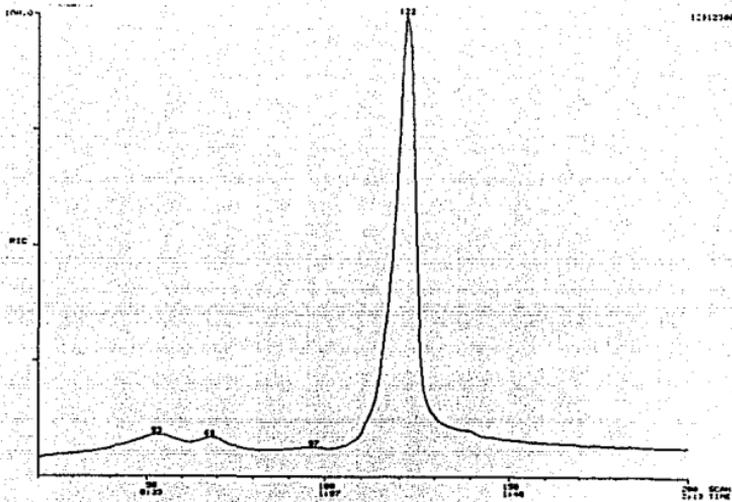


Figura No. 5 Homopolimero Polipropileno

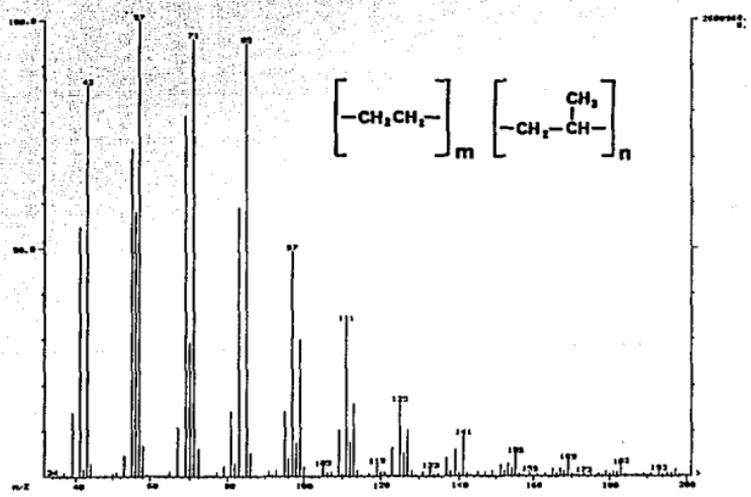
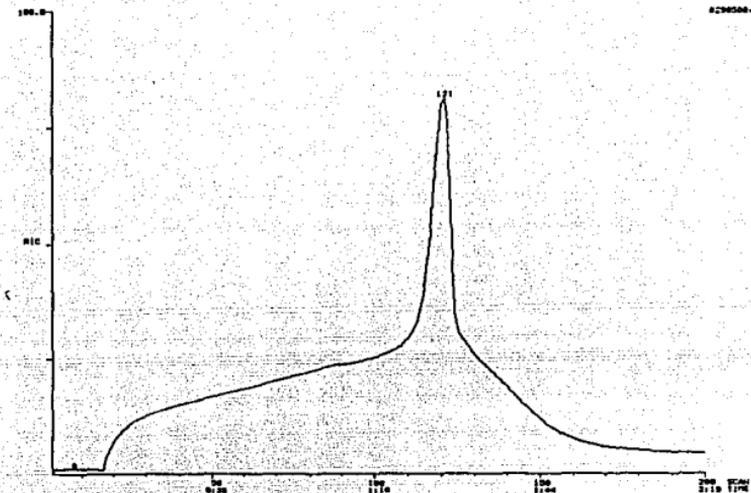


Figura No. 7 Copolimero Polietileno-Propileno

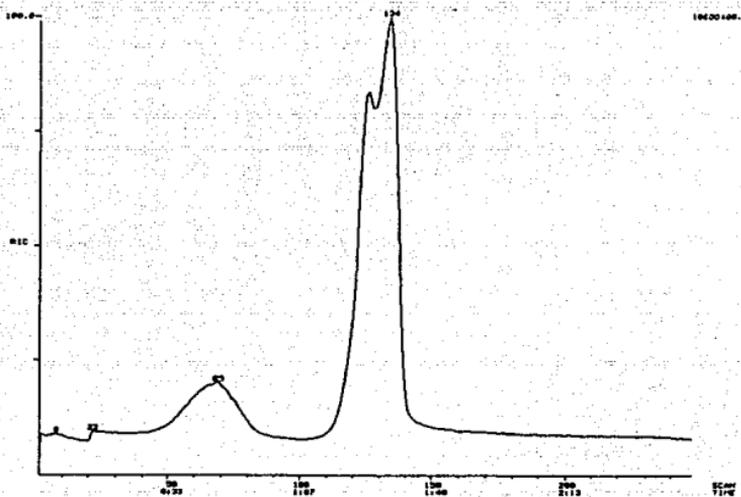
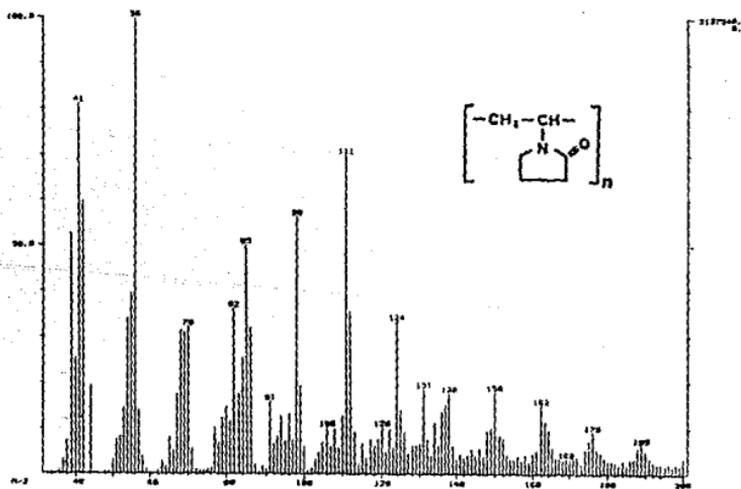
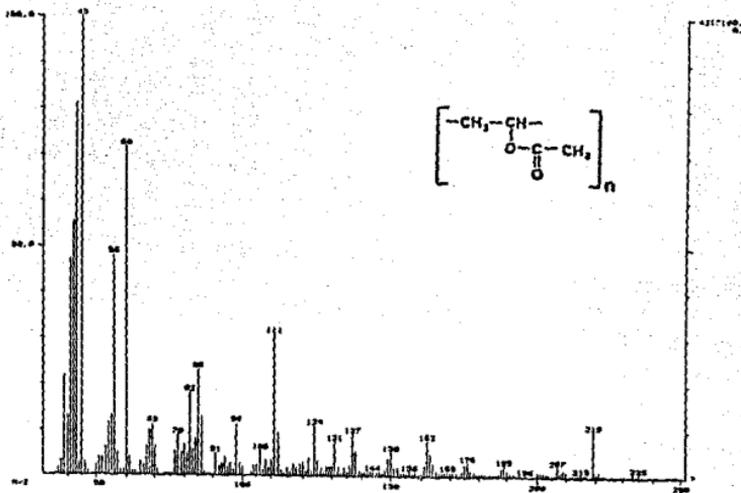
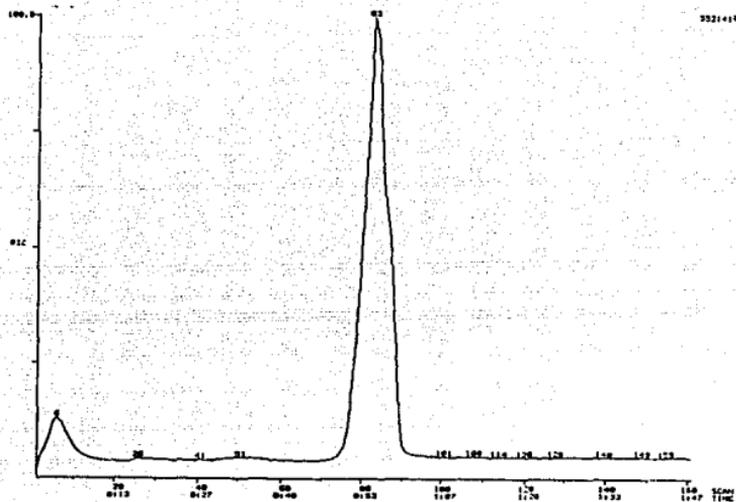


Figura No. 9 Copolímero Vinilpirrolidona-acetato de vinilo





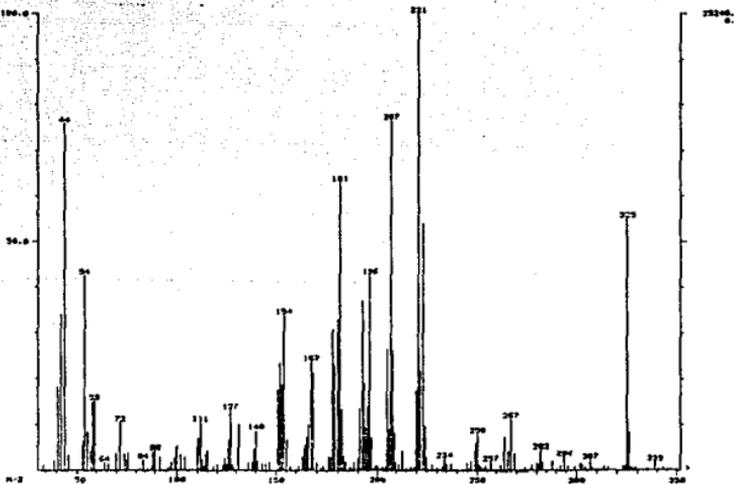
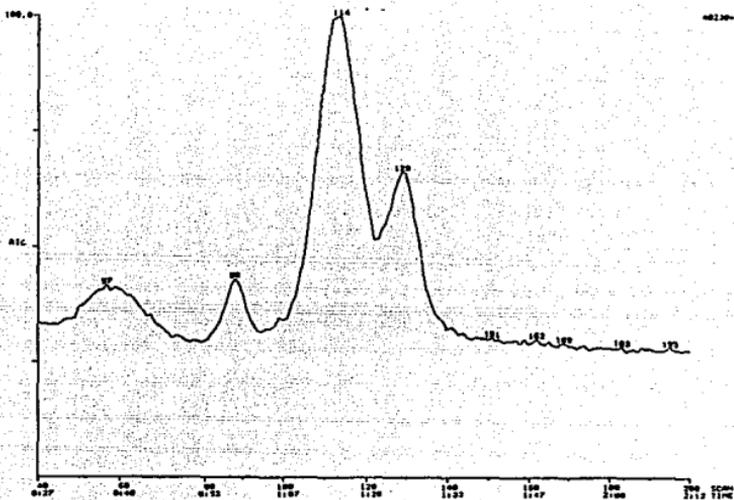
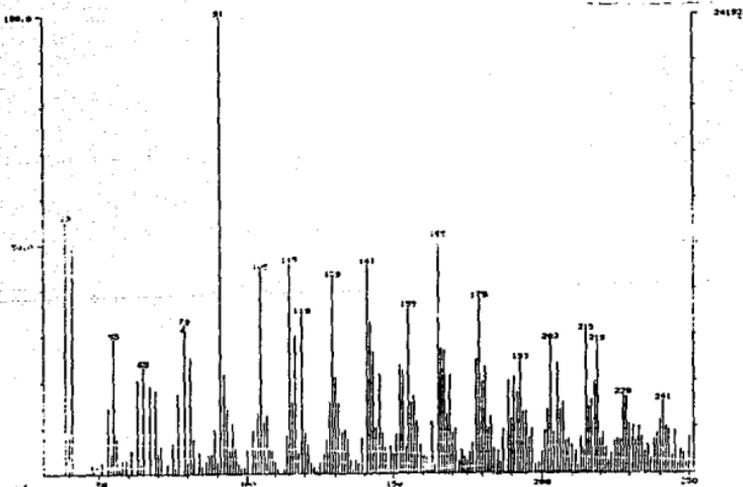
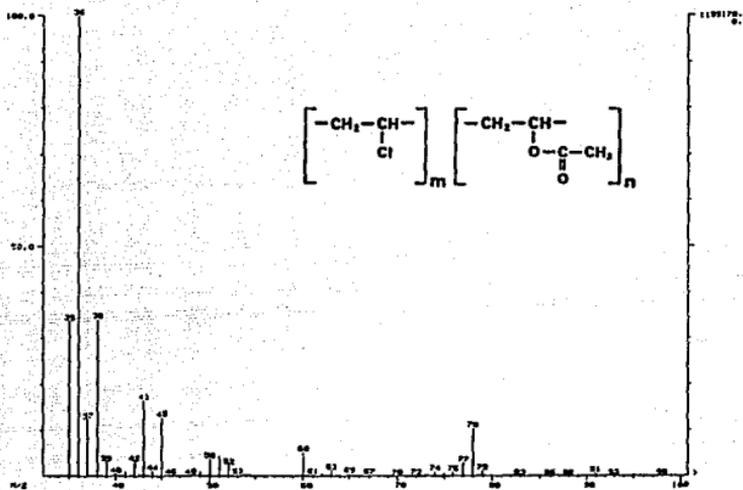


Figura No. 12 Copolímero Acetato de vinilo-cloruro de vinilo



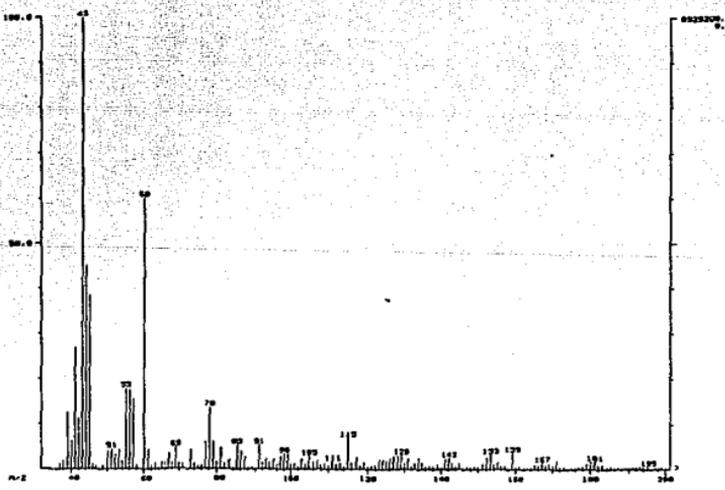
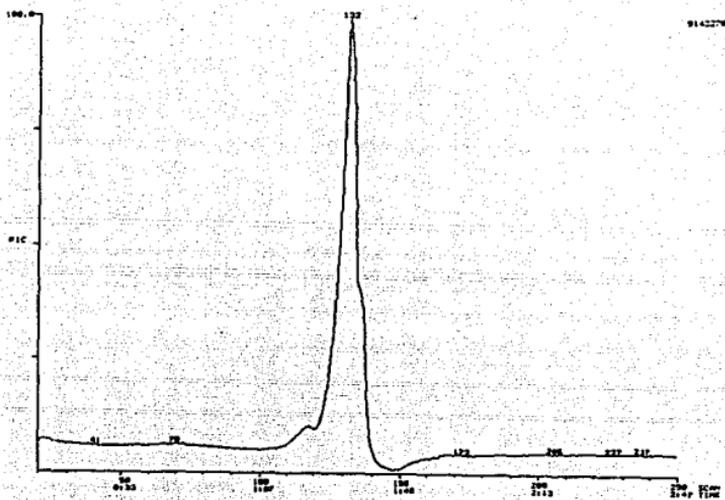


Figura No. 13 Copolímero acetato de vinilo-éster acrílico

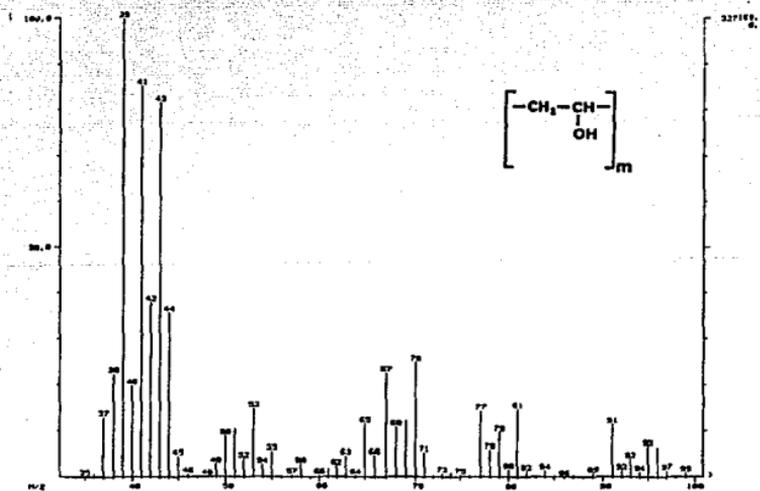
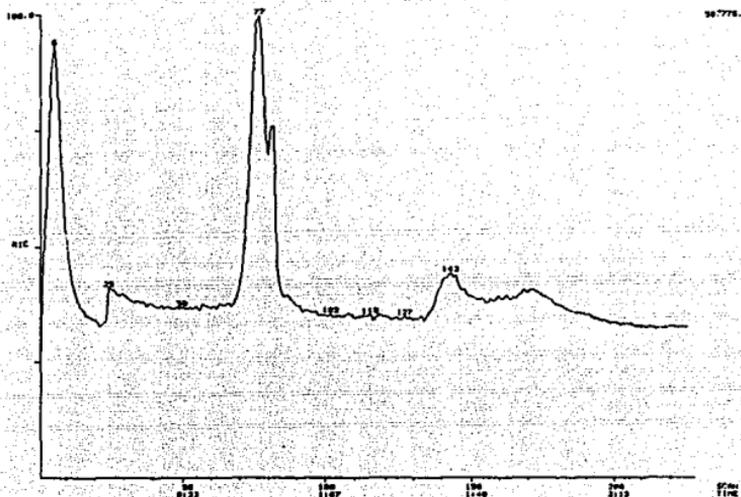


Figura No. 14 Alcohol polivinílico en emulsión acuosa

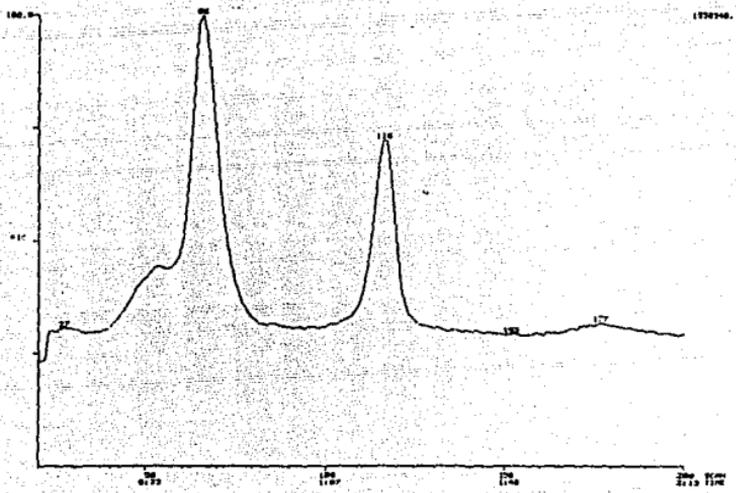
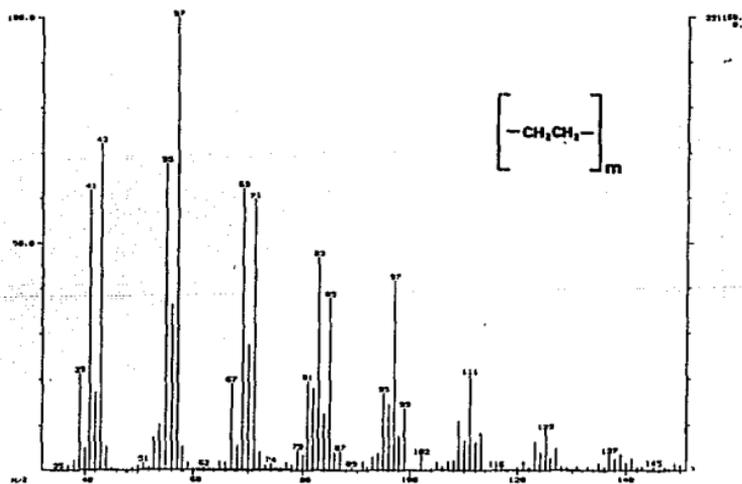
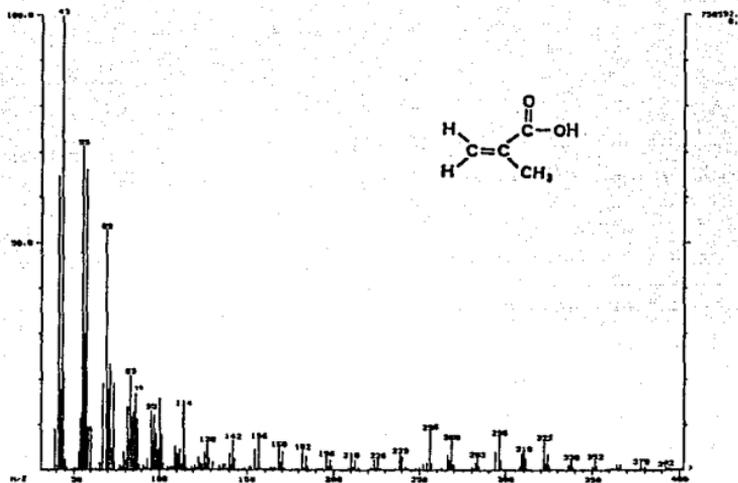


Figura No. 15 Copolímero etileno-ácido metacrílico



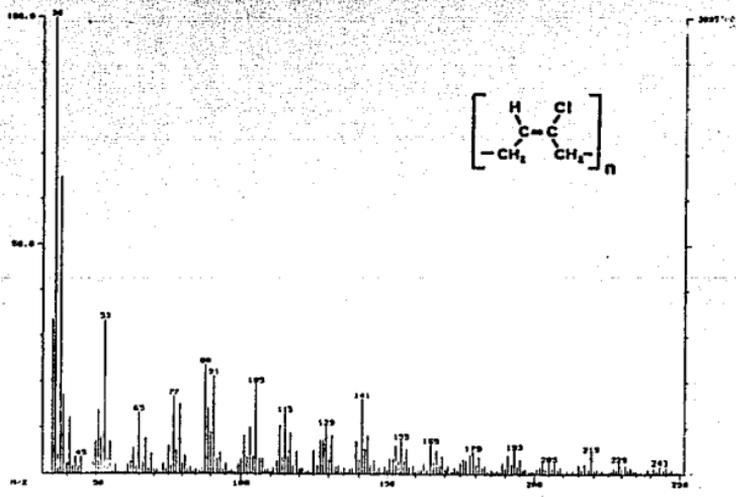
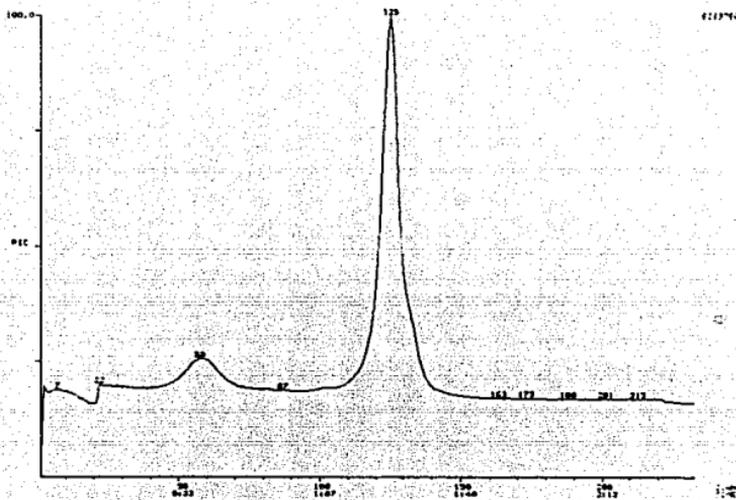


Figura No. 16 Neopreno

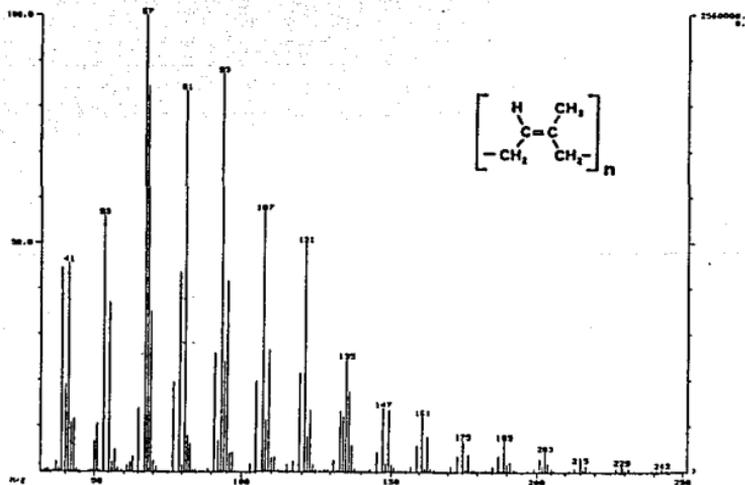
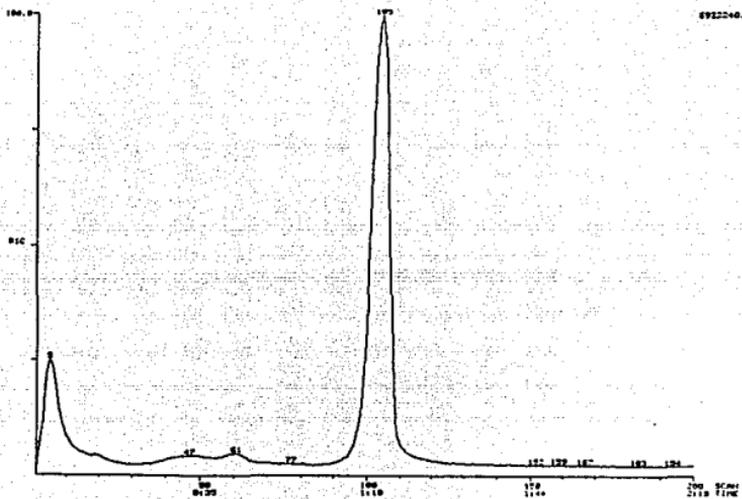


Figura No. 17 Poliisopreno

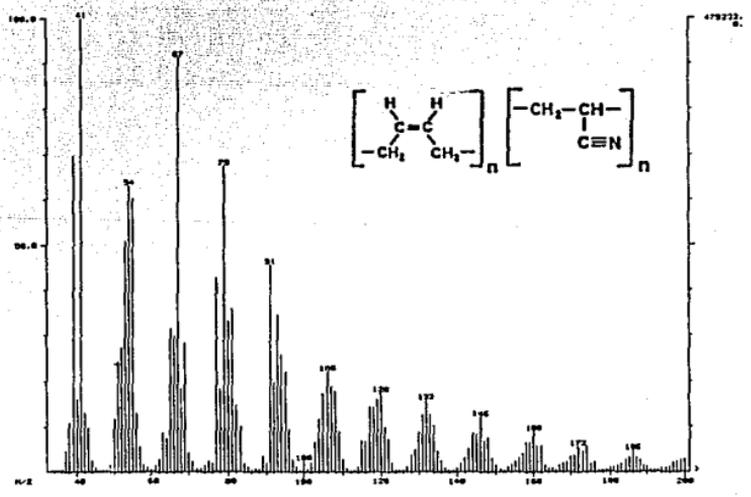
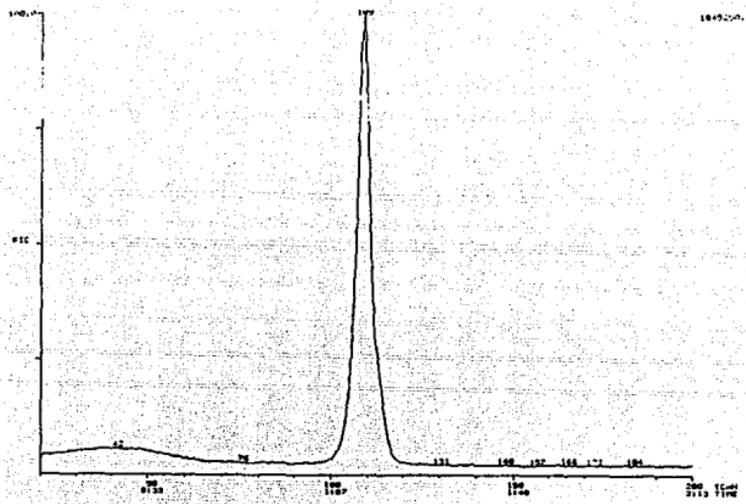


Figura No. 18 Copolímero Butadieno-acrilonitrilo

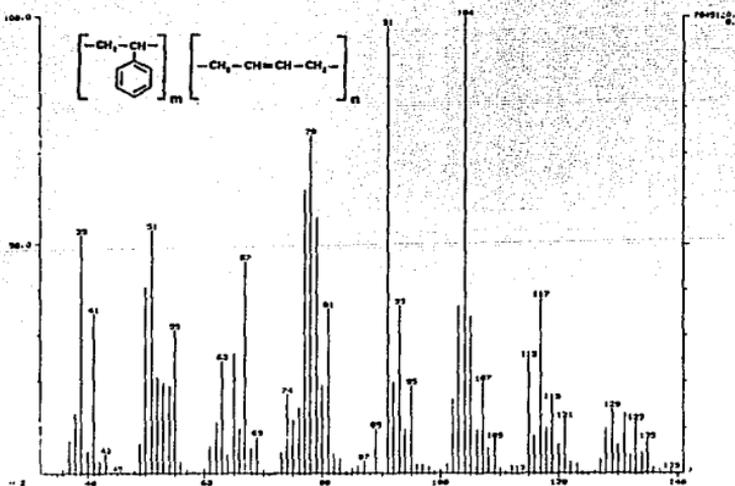
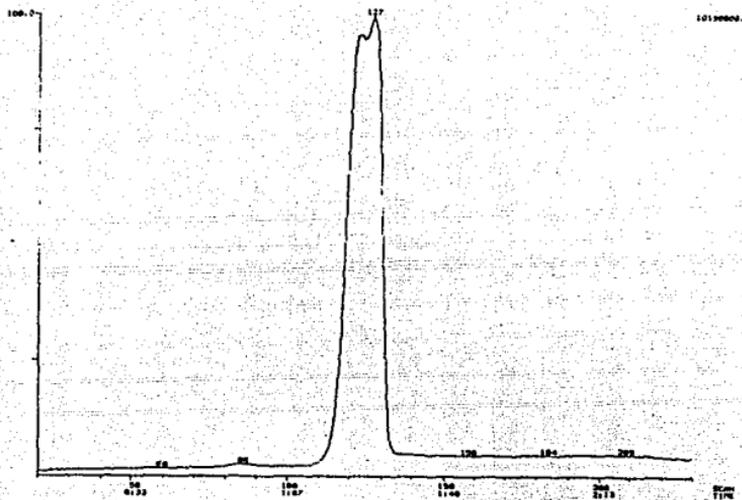


Figura No. 19 Copolímero Butadieno-Estireno

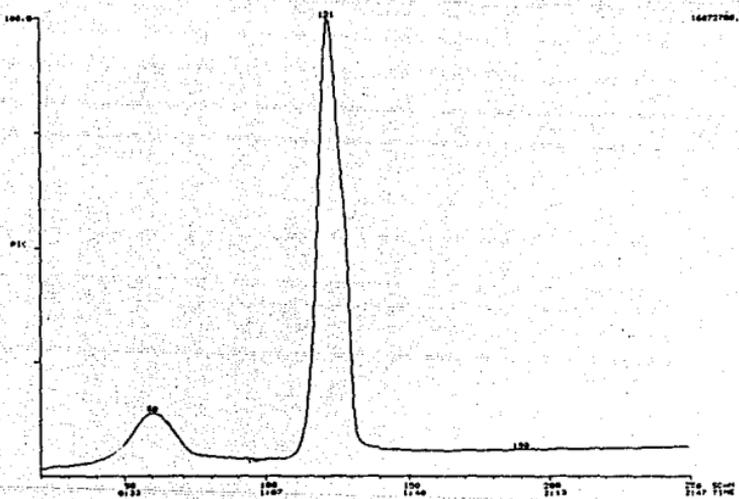
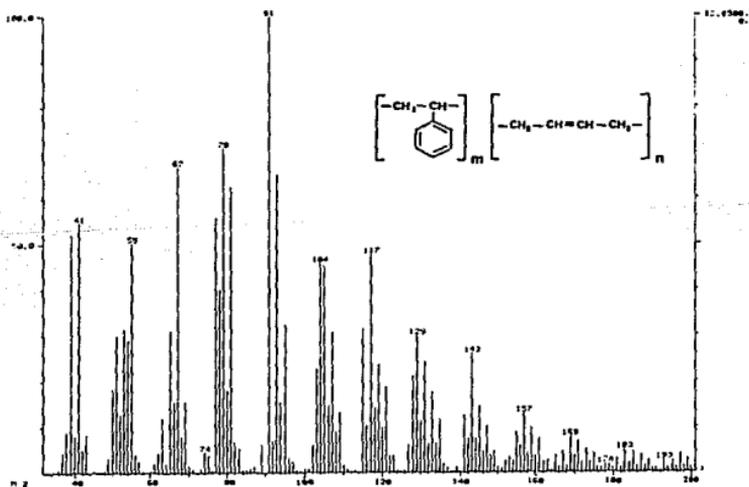
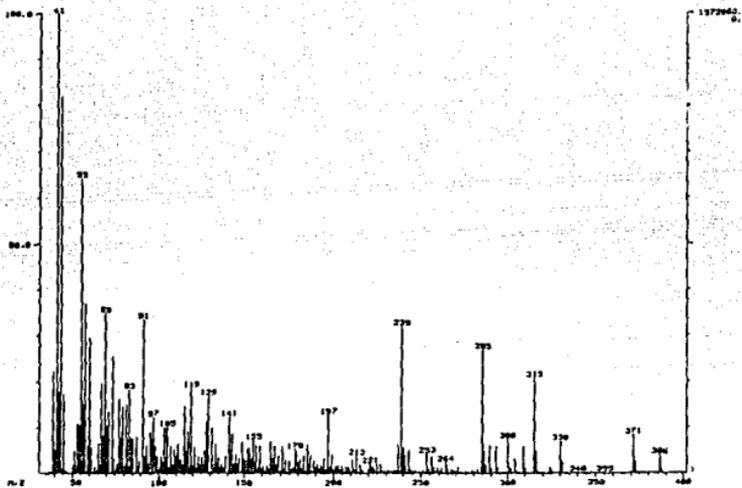


Figura No. 20 Copolímero Butadieno-Estireno



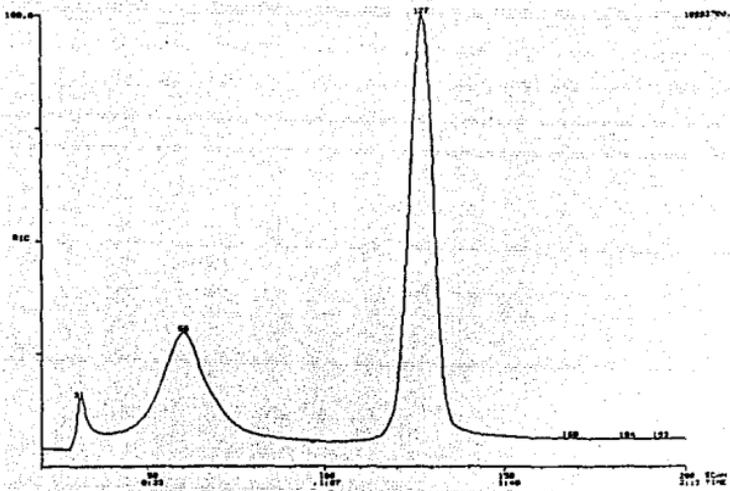
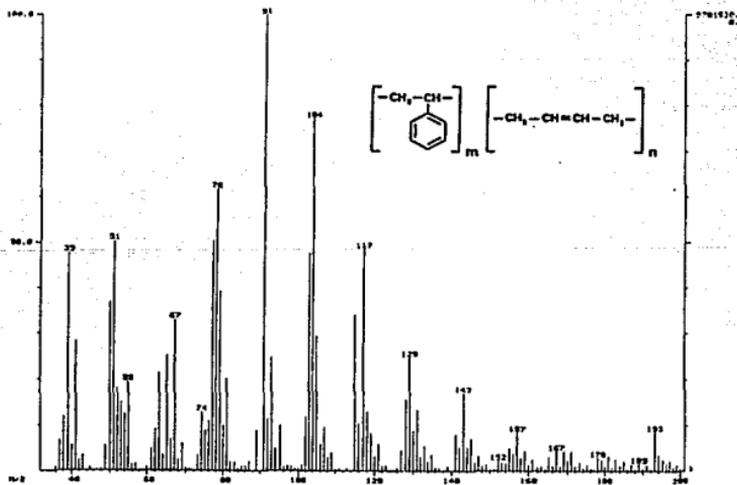
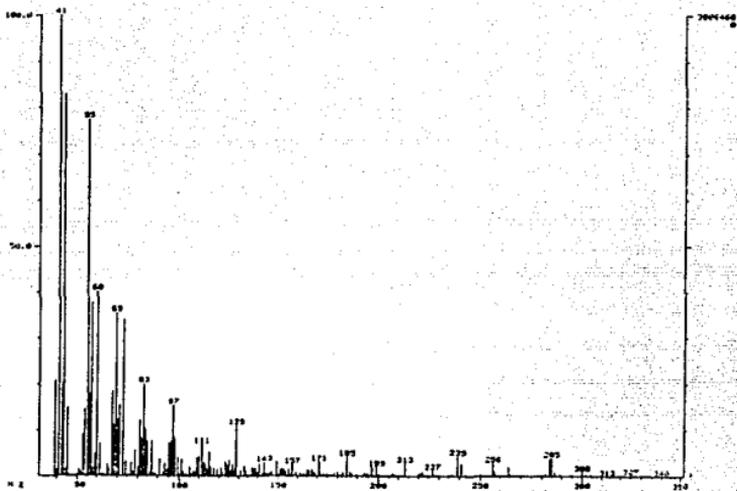


Figura No. 21 Copolimero Butadieno-Estireno



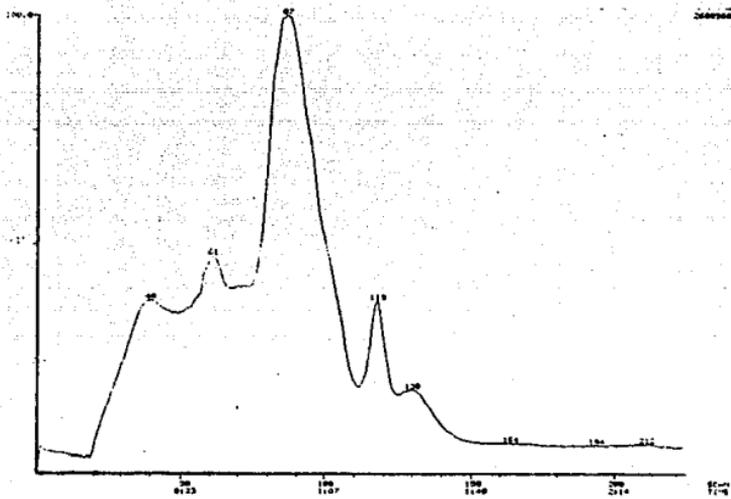
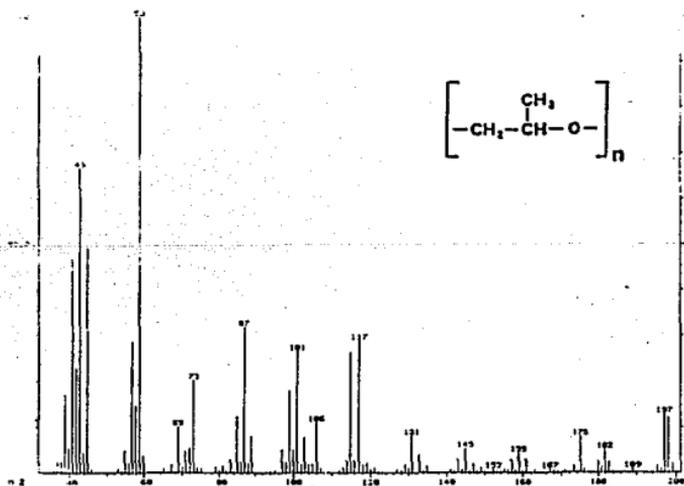
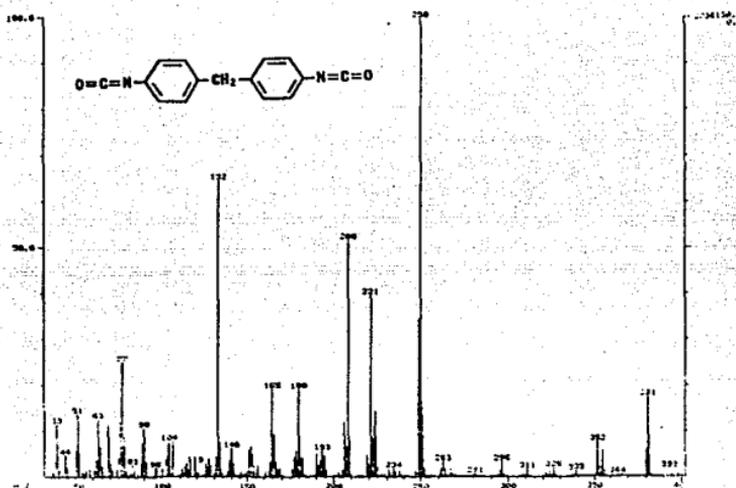


Figura No. 23 Resina de Poliuretano



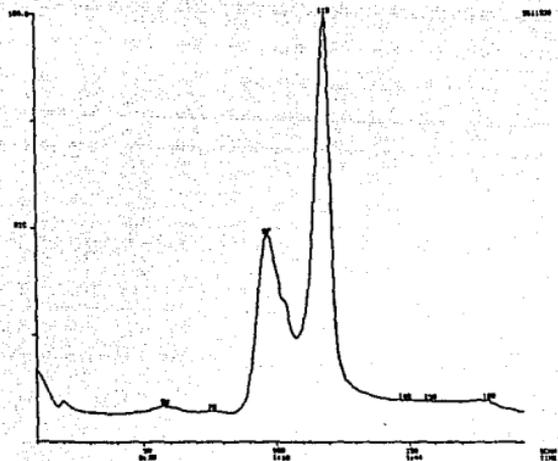
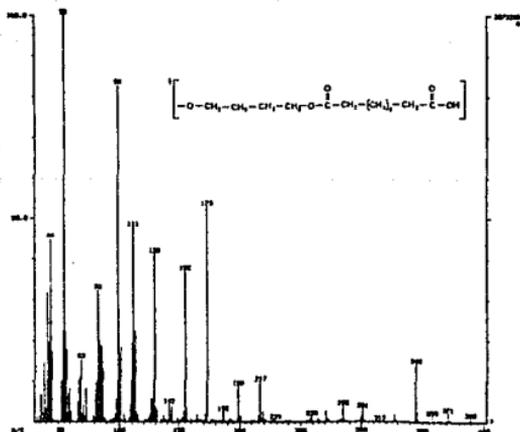
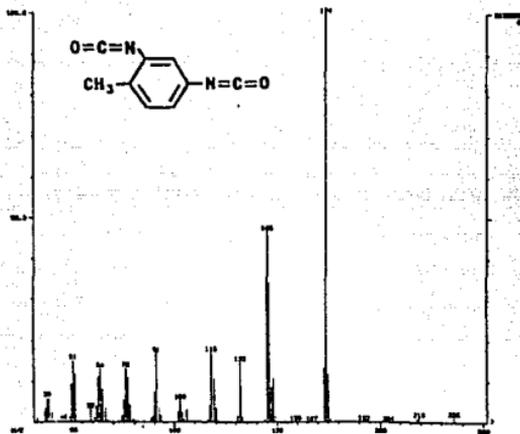


Figura No. 24 Poliéster Uretano



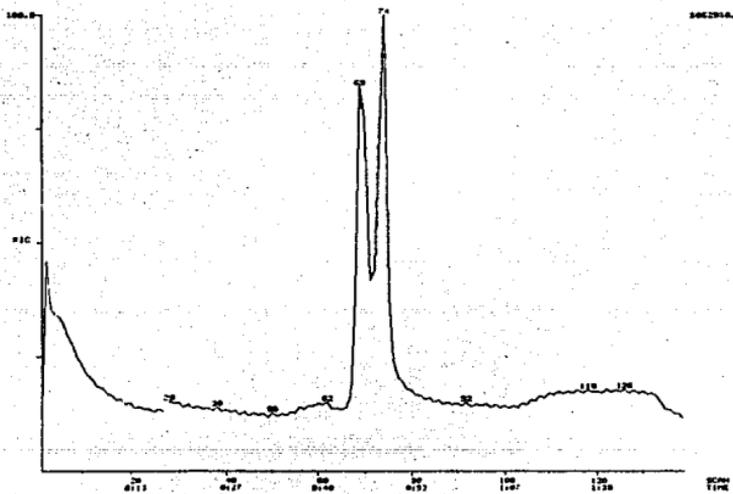
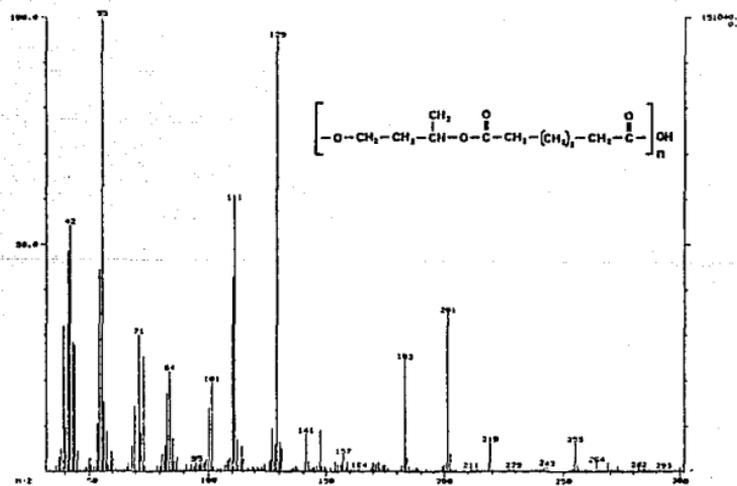
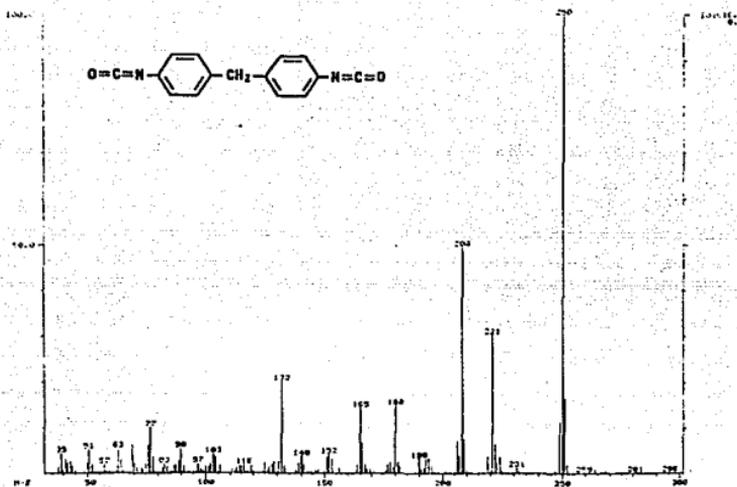


Figura No. 25 Poliéster Uretano



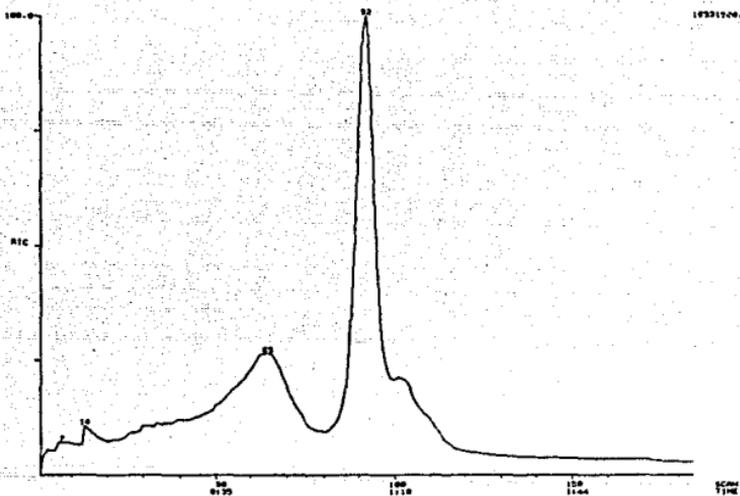
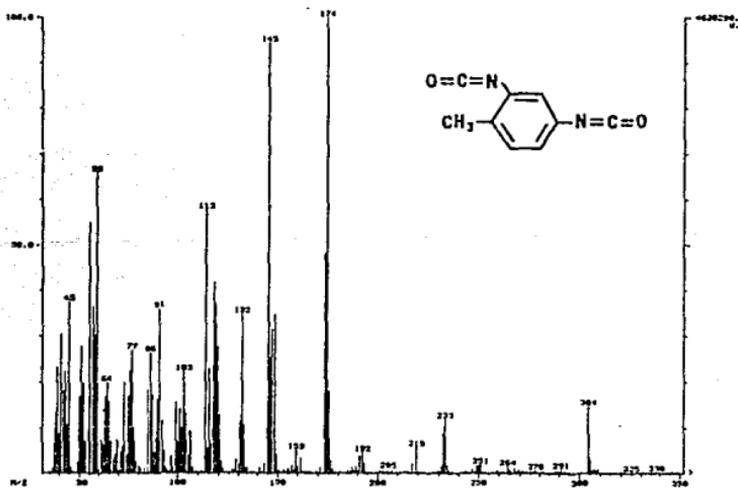
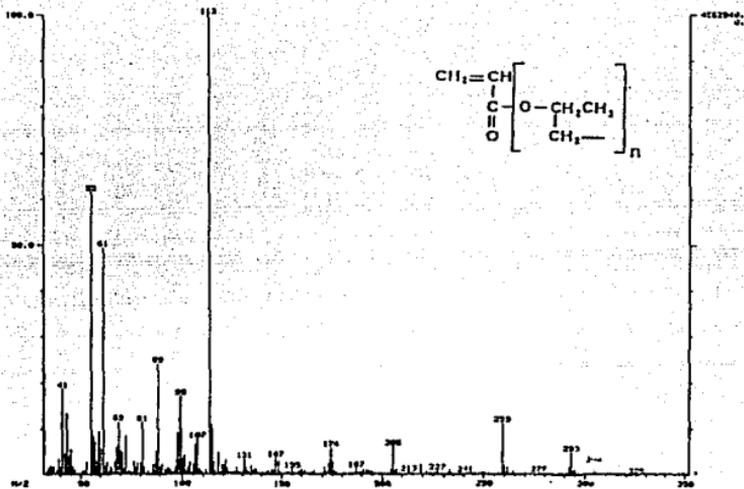


Figura No. 26 Poliéster acrílico uretano



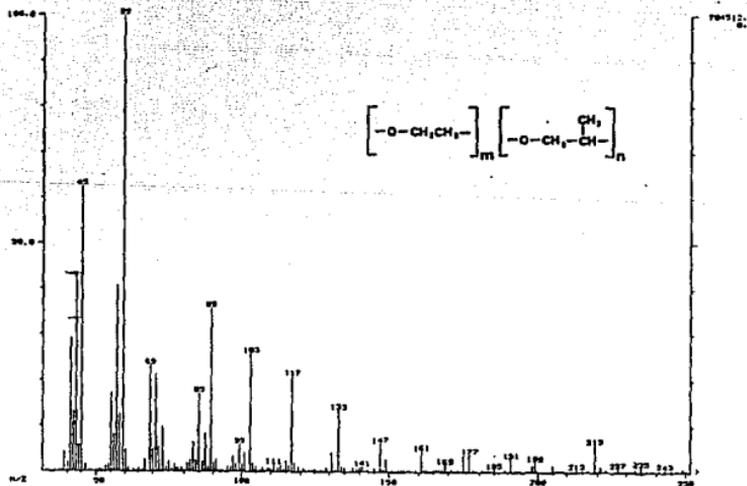
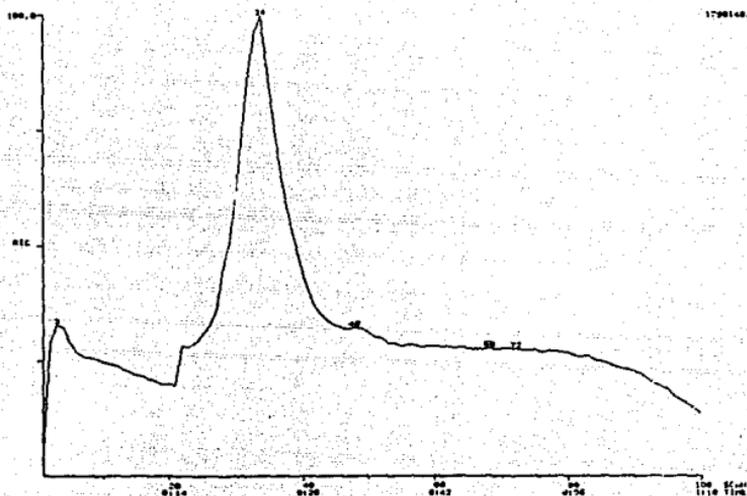


Figura No. 27 Polipropilenglicol etoxilado

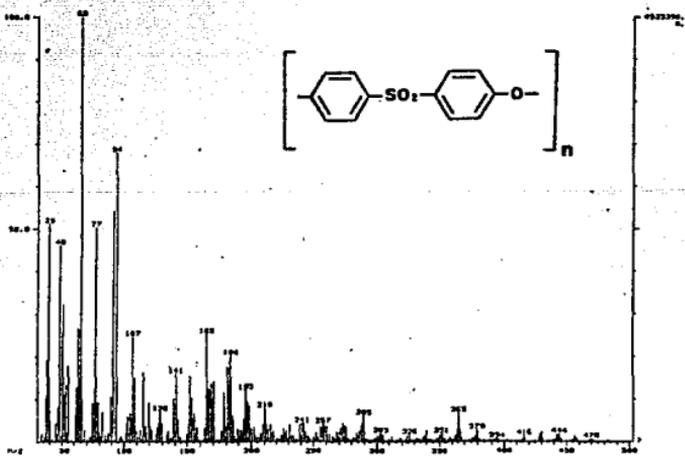
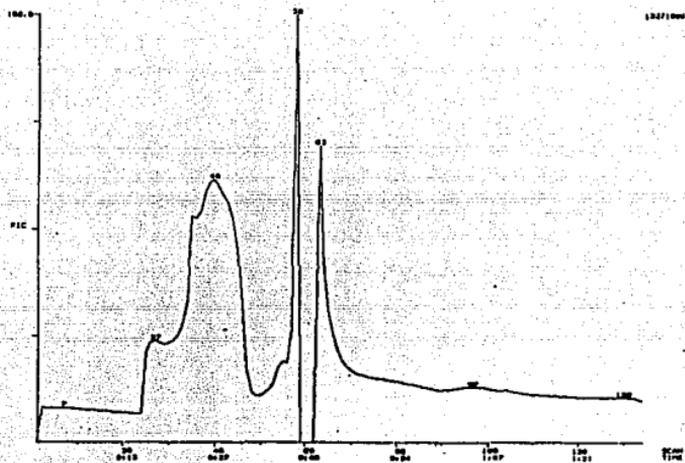


Figura No. 28 Polifenil Eter Sulfona

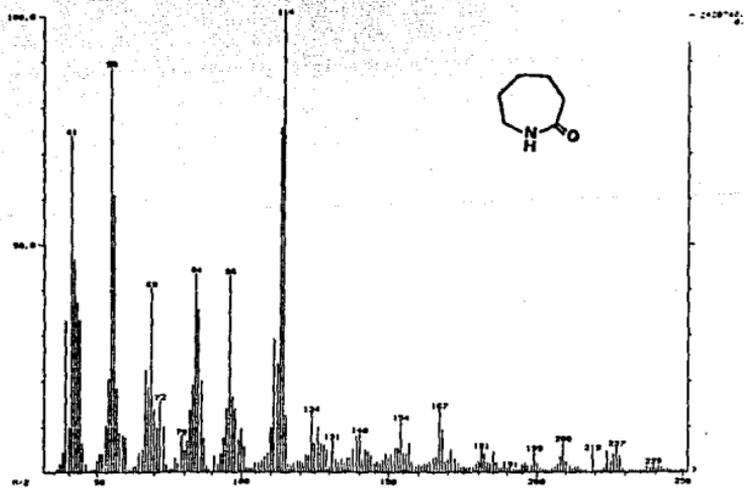
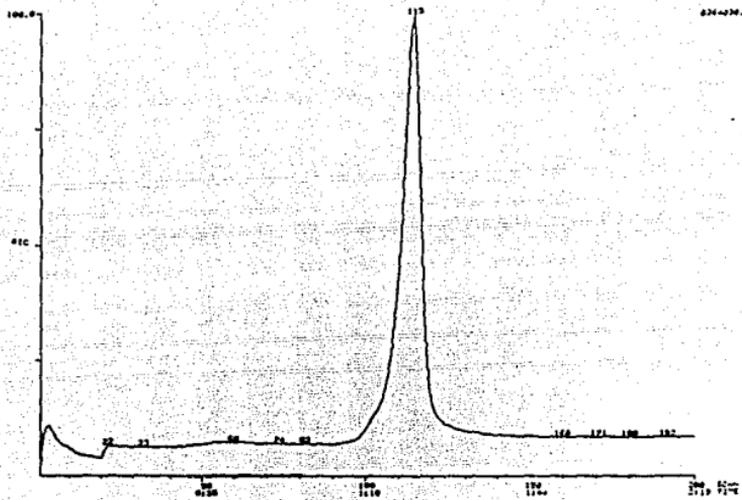


Figura No. 29 Nylon 6

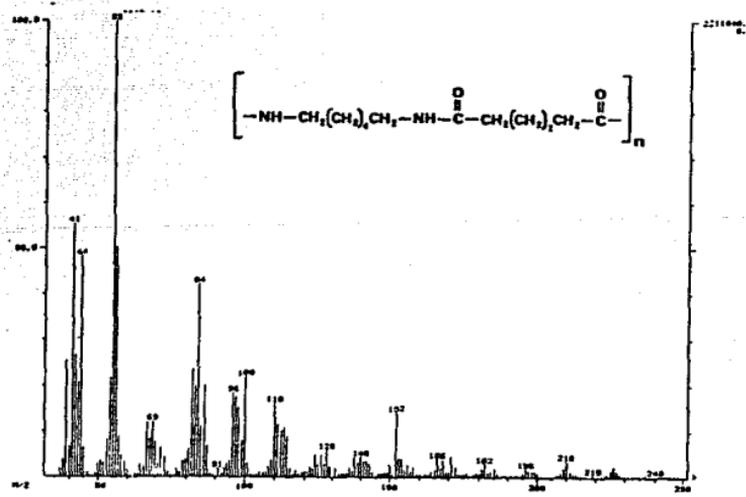
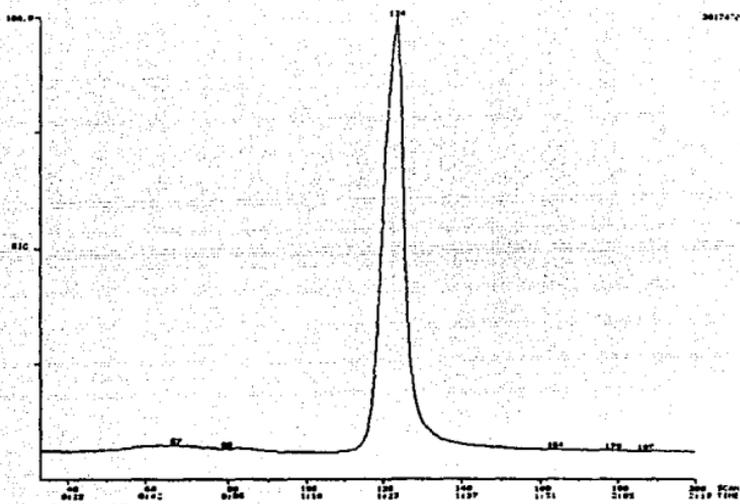


Figura No. 30 Nylon 66

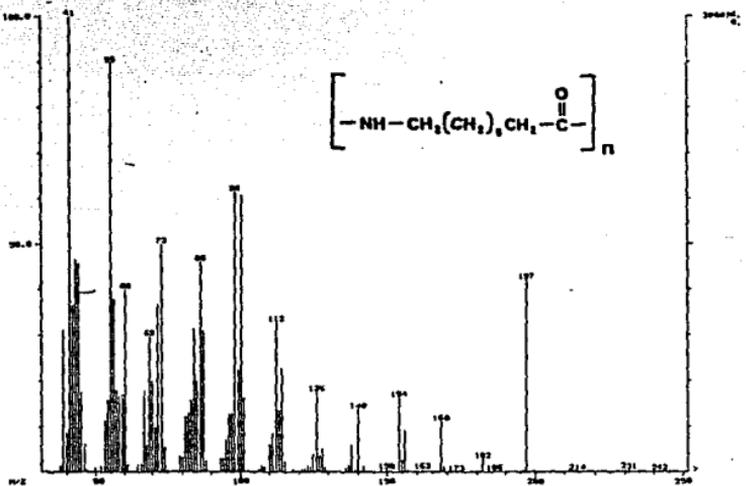
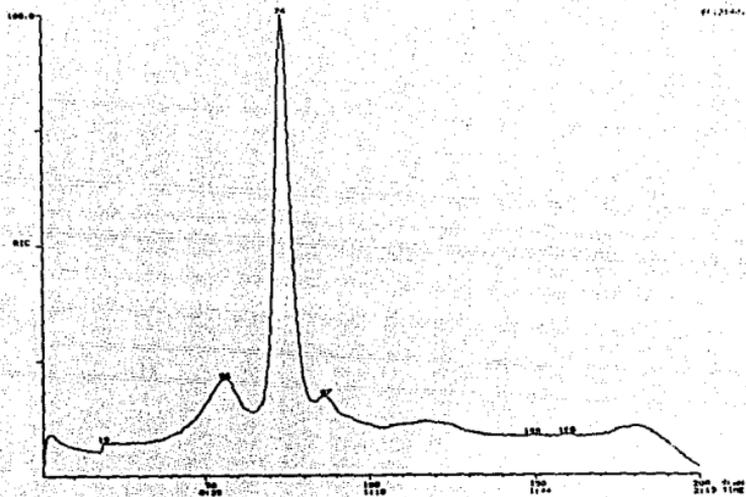
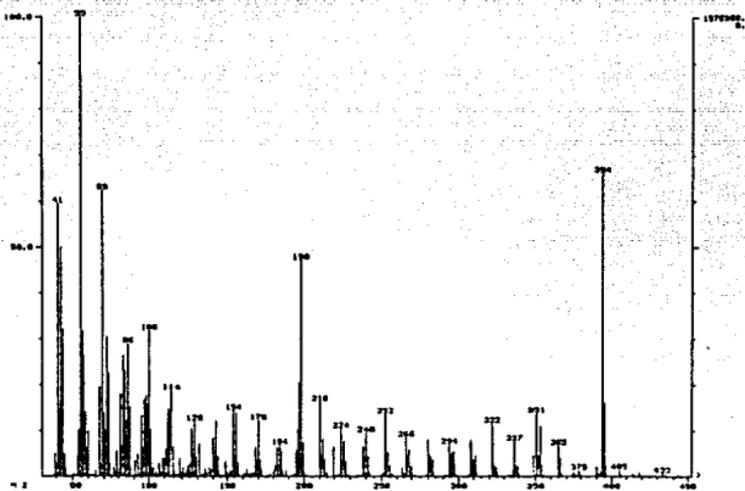


Figura No. 31 Nylon 12



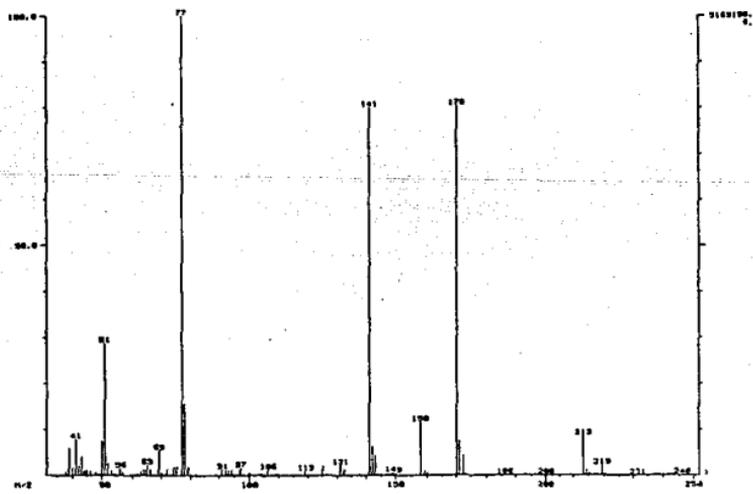
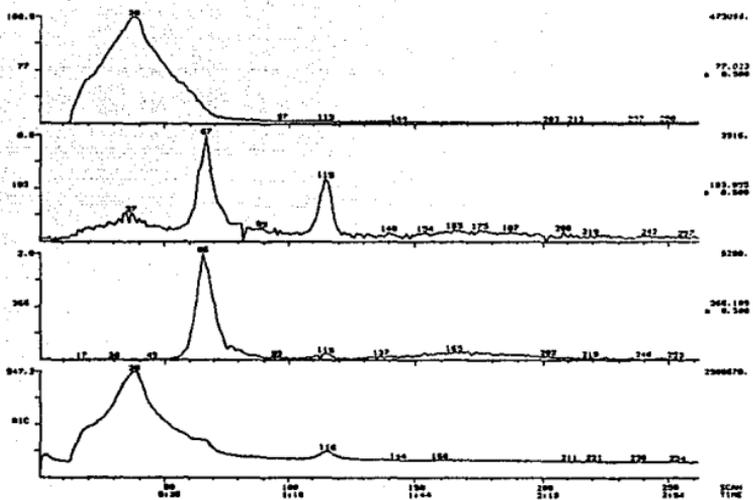
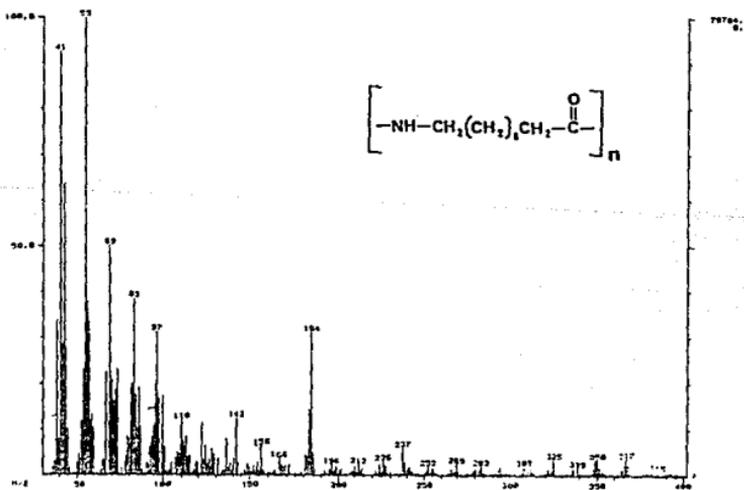
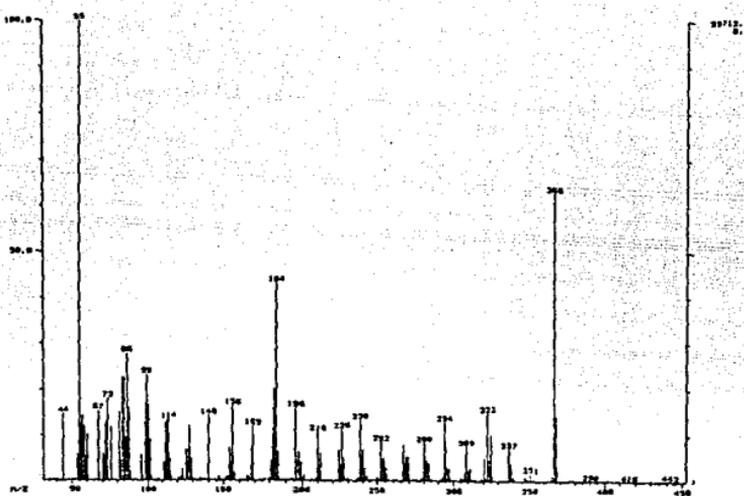


Figura No. 32 Nylon 11



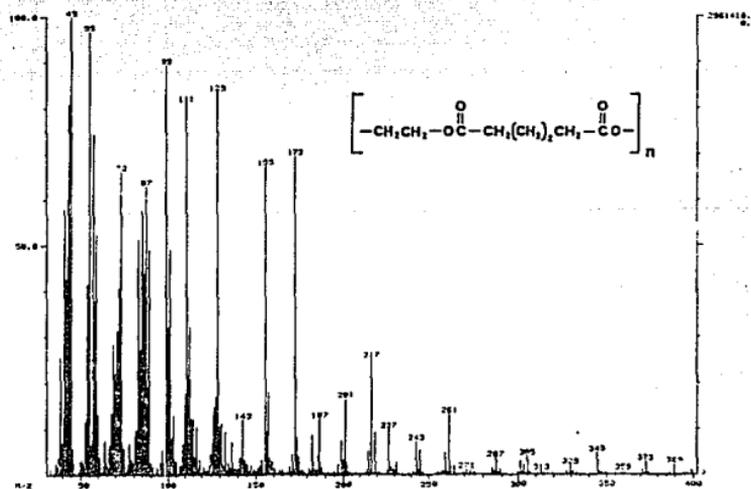
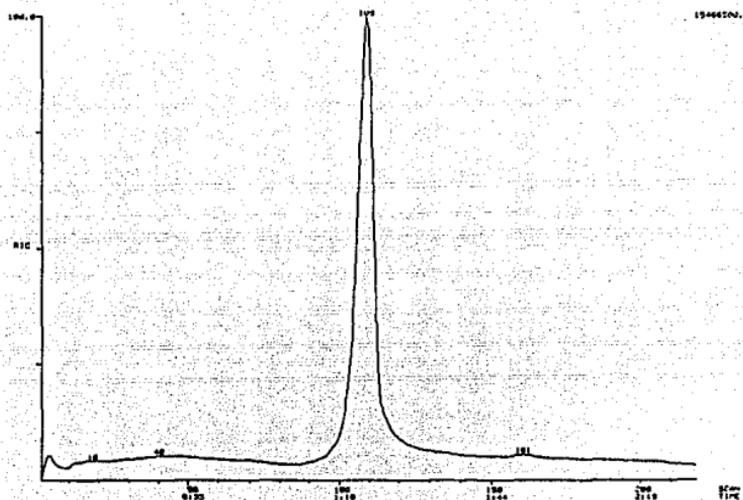


Figura No. 33 Copolimero Acido Adípico-Etilenglicol

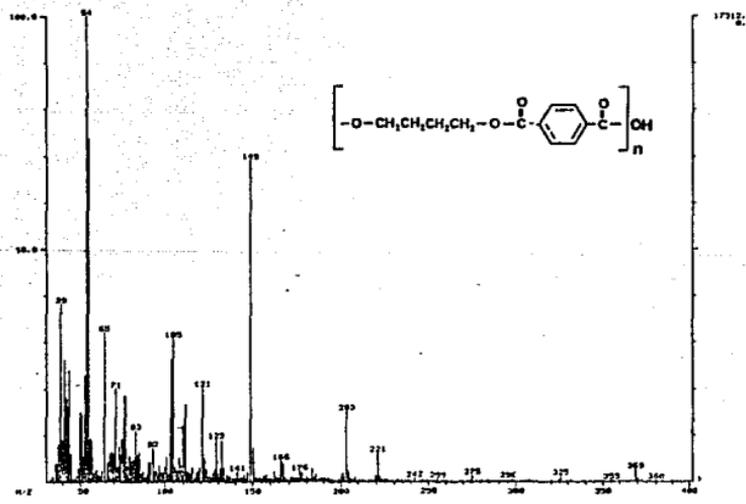
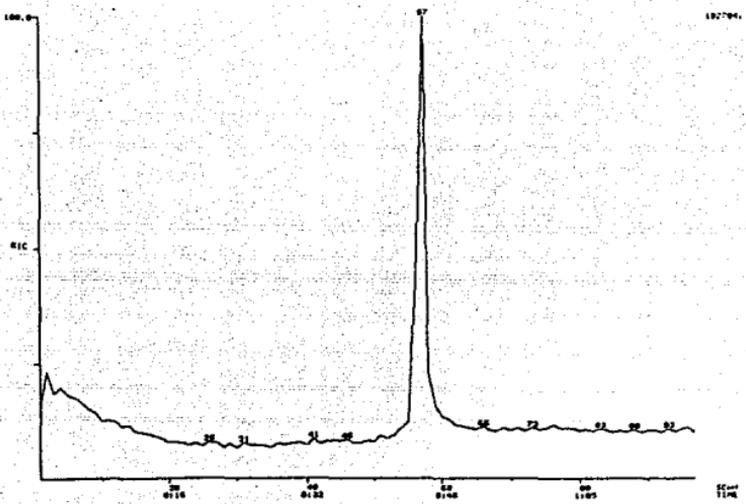


Figura No. 34 Copolímero Acido Tereftálico-1,4-butilenglicol

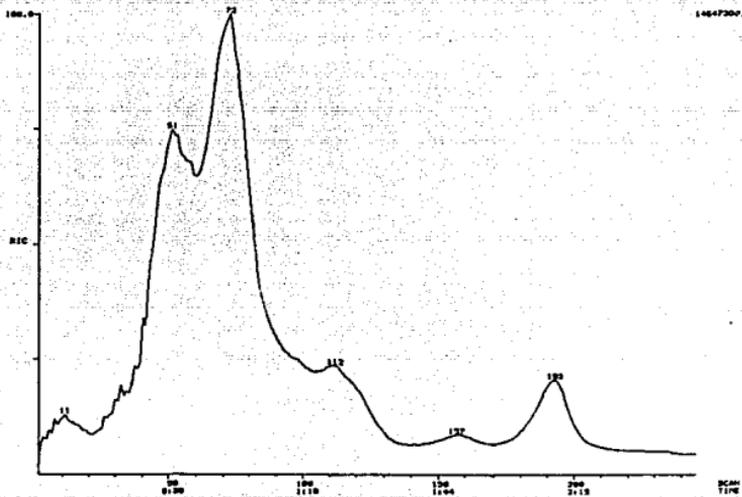
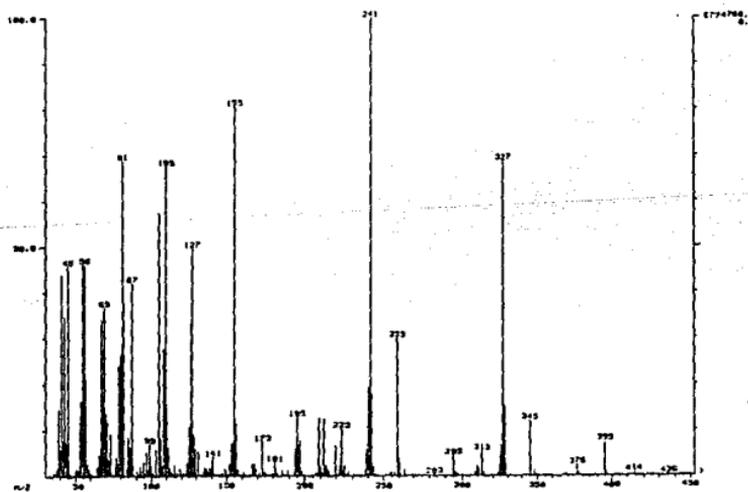
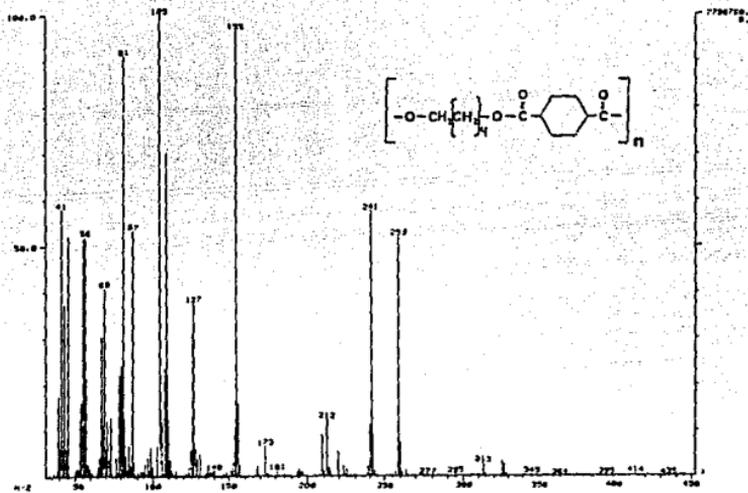


Figura No. 35 Copolmero Acido Hexahidroftálico-Pentilenglicol



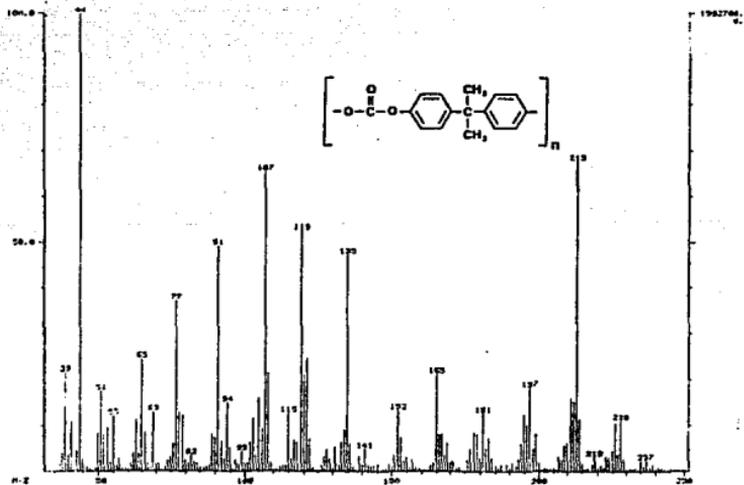
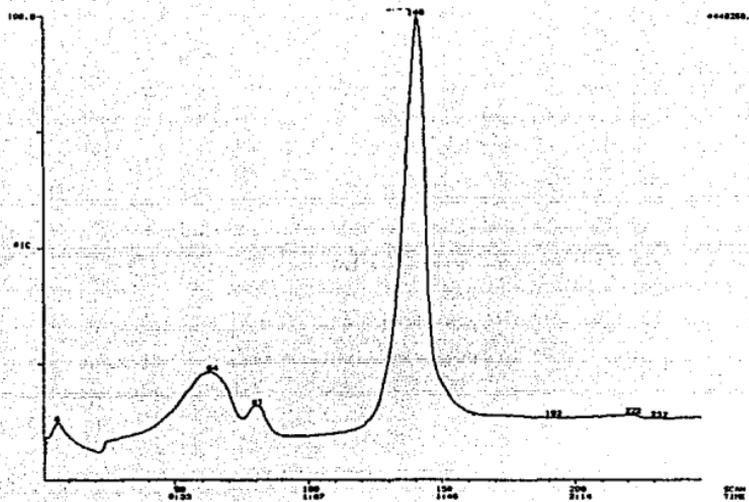


Figura No. 36 Policarbonato

CAPITULO V

ANALISIS DE RESULTADOS

HOMOPOLIMERO DE POLIETILENO.

En la Figura No. 4 de esta tesis se presentan el perfil iónico reconstruido y el espectro de masas correspondiente al scan numero 118 obtenido para una muestra de polietileno.

El scan 118 corresponde a una temperatura de pirólisis de aproximadamente 430°C, el espectro de masas obtenido presenta los iones característicos de la serie C_nH_{2n-1} (25). El pico base aparece a $m/z=57$ y los demás iones de la serie se distribuyen con una proyección gaussiana acompañados de los iones de la serie C_nH_{2n-1} .

Con la diferencia de que no se detectó ningún ion molecular, este espectro es similar al obtenido para una cera polietilénica o parafínica.

HOMOPOLIMERO DE POLIPROPILENO.

En la Figura No. 5 se presentan el perfil iónico reconstruido y el espectro de masas correspondiente al scan 122. Esta muestra presentó una pirólisis a la misma temperatura que el polietileno, sin embargo el espectro de masas se distingue por la presencia de dos iones de masa par ($m/z=56$ y 70) que pertenecen a la serie C_nH_{2n} . El origen de estos iones lo podemos atribuir a las rupturas preferenciales (26) sobre los sitios de ramificación y, dependiendo de la forma de polimerización (cabeza-cola o cabeza-cabeza) (figura 6), se obtendrán los iones $C_nH_n^+$ o $C_nH_{n+1}^+$.

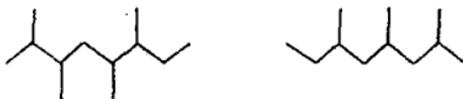


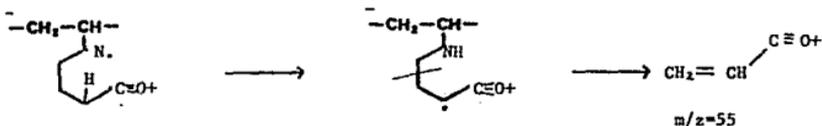
Figura 6. Formas de polimerización del polipropileno

COPOLIMERO POLIETILENO-PROPILENO.

El perfil iónico y el espectro de masas obtenido para el scan 121 de esta muestra se presenta en la figura No.7. La pirolisis ocurre a 440°C aproximadamente. El espectro de masas obtenido presenta los iones característicos de hidrocarburos diferenciándose del polietileno en la gran intensidad del ion a $m/z=85$ ($C_6H_5^+$) y en la aparición de los iones de reagrupamiento $m/z=56$ y 70. Desafortunadamente no es posible distinguir este espectro del obtenido para el polipropileno. Las diferencias en las intensidades de los iones no se pueden considerar como evidencia suficiente de diferenciación analítica, en su lugar los análisis de sus iones metaestables (27) pudieran diferenciar las estructuras involucradas, ya que la intensidad de los iones metaestables, disminuye exponencialmente con el recíproco del número de grados de libertad del precursor y se relaciona con los efectos electrónicos en el.

POLIVINILPIRROLIDONA.

La pirólisis de una muestra de polivinilpirrolidona produjo los espectros que se presentan en la figura No.8. La temperatura correspondiente al scan 120 fué de 420°C y su espectro de masas presenta el ion a $m/z=111$, que corresponde con el peso molecular del monómero de N-vinilpirrolidona. Los iones a $m/z=41$ y 55 son fragmentos que resultan de la degradación del homopolímero de acuerdo con el siguiente esquema (28):



COPOLIMERO VINILPIRROLIDONA-ACETATO DE VINILO.

El perfil iónico reconstruido y los espectros de masas obtenidos por pirólisis de esta muestra, se presentan en la figura No. 9. Como se puede observar del perfil de corriente iónica, esta muestra presenta dos picos de pirólisis, el primero, correspondiente a una temperatura de 375°C dió un espectro de masas (scan número 124) característico para ácido acético ($m/z=60$), el segundo pico de pirólisis (scan número 134) aparece a una temperatura de 470°C y su espectro de masas presenta el ion $m/z=111$ característico de la N-vinilpirrolidona. Se debe observar que los iones anteriores y posteriores a $m/z=111$ en este espectro son diferentes a los obtenidos para el homopolímero de N-vinilpirrolidona antes discutido. La razón de esto último se encuentra en que estamos hablando del copolímero vinilpirrolidona-polieno (Figura No.10) formado por la eliminación de ácido acético que ocurre a temperatura menor.

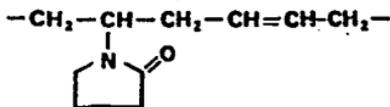


Figura No. 10. Copolímero vinilpirrolidona-polieno.

COPOLIMERO ACETATO DE VINILO-ETILENO (EVA).

En la Figura No.11 se presenta el perfil iónico reconstruido para la pirólisis de esta muestra. La temperatura de pirólisis es

de 550°C y el espectro de masas correspondiente al scan número 83 es característico para ácido acético ($m/z=60$) y la pirólisis del polieno formado por la eliminación de HOAc. (29)

COPOLIMERO ACETATO DE VINILO-CLORURO DE VINILO.

En la Figura No. 12 se presenta el perfil iónico reconstruido para la pirólisis del copolímero acetato de vinilo-cloruro de vinilo. En este perfil iónico se observan tres picos importantes, el primero aparece a una temperatura de 313°C y su espectro de masas, correspondiente al scan número 87, nos indica la presencia de un plastificante dialquil aromático. El pico de mayor intensidad aparece a una temperatura de pirólisis de 398°C y su espectro de masas presenta un pico base a $m/z=36$ con isotopia de cloro (30) que nos indica la pérdida de HCl, los iones de menor intensidad a $m/z=43,45$ y 60 son característicos del ácido acético. A una temperatura de 448°C ocurre la pirólisis del polieno resultante de la pérdida de HCl y HOAc. (29)(31)

COPOLIMERO ACETATO DE VINILO-ESTER ACRILICO.

El perfil iónico reconstruido y el espectro de masas de la pirólisis de este copolímero, se presenta en la Figura No. 13 la temperatura de pirólisis es de 413°C y el pirograma correspondiente al scan número 132, presenta los iones a $m/z=43, 45$ y 60 que son característicos del ácido acético derivado del poli(acetato de vinilo). Los iones a $m/z=55$ y 100 indican la presencia de acrilato de etilo en muy pequeña proporción.

ALCOHOL POLIVINILICO EN EMULSION ACUOSA.

El perfil iónico y el espectro de masas para este polímero se presenta en la Figura No 14. La temperatura de pirólisis es de 278°C y el espectro de masas presenta los iones característicos de un polieno ($m/z=39,41,55$ y demás múltiplos) formado por la deshidratación del polímero. (29)

COPOLIMERO ETILENO-ACIDO METACRILICO.

La Figura No. 15 corresponde al perfil iónico reconstruido y al espectro de masas del copolimero etileno-ácido metacrílico. En el perfil iónico se observan dos picos de pirólisis. El primero correspondiente a una temperatura de 243°C, presenta un espectro de masas con iones característicos del ácido metacrílico a $m/z=55$ y $m/z=69$ así como un pequeño ion molecular a $m/z=86$. Es interesante observar la gran cantidad de iones de reagrupamiento McLafferty que aparecen a valores de m/z pares correspondientes a una serie homóloga de polietileno (ver iones a $m/z=114, 128, 142, \dots, 256$).

El segundo pico de pirólisis aparece a una temperatura de 408°C y su espectro de masas es característico del polietileno presentando los iones de la serie C_nH_{2n+4} con un pico base a $m/z=57$. Este espectro de masas no puede confundirse con el obtenido para el ácido metacrílico.

NEOPRENO.

El perfil iónico reconstruido para el neopreno (Figura No. 16) presenta un pico de pirólisis a una temperatura de 438°C y su espectro de masas, correspondiente al scan 124, presenta un pico base a $m/z=36$ que nos indica la pérdida de HCl. El pirograma se caracteriza por otros iones de menor intensidad relacionados con el monómero cloropreno $m/z=88$, $C_4H_7^+ m/z=53$ y $C_4H_5OCl^+ m/z=141$.

POLIISOPRENO.

La pirólisis de poliisopreno se presenta en la Figura No. 17. El perfil iónico reconstruido nos indica una temperatura de pirólisis de 383°C. El espectro de masas presenta el mismo patrón de fragmentación que el poliisopreno reportado en la publicación "Pyrolysis Mass Spectrometry Studies of Adhesives" (32) y se caracteriza por los iones $m/z=67, 68$ relacionados con el monómero y $m/z=136$ que corresponde al dímero. Otros iones de intensidad

considerable se pueden observar a $m/z=81$ ($C_6H_5^+$) y $m/z=93$ ($C_7H_7^+$).

COPOLIMERO BUTADIENO-ACRILONITRILLO.

La Figura No. 18 corresponde a la pirólisis del copolímero butadieno-acrilonitrilo. La temperatura de pirólisis es de 388°C / su espectro de masas presenta un pico base a $m/z=41$ ($C_3H_3^+$) correspondiente a la serie olefínica C_nH_{2n-1} ; a $m/z=54$ aparece el ion relacionado con el monómero butadieno. La asignación del acrilonitrilo se da por los iones $m/z=67$ (C_3H_5CN), $m/z=81$ (C_4H_7CN) y $m/z=95$ (C_5H_7CN) (33); la presencia de los iones fragmento de masa por arriba de $m/z=100$, son indicadores de la presencia de compuestos nitrogenados lo que constituye una fuerte evidencia del comonómero acrilonitrilo en el butadieno.

COPOLIMERO BUTADIENO-ESTIRENO.

En las figuras 19, 20 y 21 se presentan los perfiles iónicos reconstruidos para la pirólisis de este copolímero. Los perfiles de las Figuras 20 y 21 presentan un pico de corriente iónica a una temperatura aproximadamente de 200°C cuyos espectros de masas correspondientes al scan 59 y 67 respectivamente, son característicos de alfa olefinas ramificadas utilizadas como aceites de impregnación en los procesos de polimerización.

Los picos de pirólisis para las tres muestras de copolímeros aparecen a una temperatura de 388°C aproximadamente y presentan espectros de masas con iones característicos del estireno $m/z=103$ y 104, alfa metil estireno $m/z=117$ (34). La presencia del butadieno no es muy evidente ($m/z=54$) pero se sabe que se obtiene benceno $m/z=78$ como producto de su pirólisis y que su proporción varía con la temperatura (33).

En esta pirólisis se puede observar la presencia del ion a $m/z=91$ característico del benzilium ($C_6H_5CH_2^+$) cuya abundancia es variable con respecto a los iones $m/z=78$ y 104, esto puede deberse al tipo de polimerización de las muestras, ya que los patrones de fragmentación son diferentes cuando se trata de polímeros graft o

polímeros al azar. Lo anterior no pudo ser comprobado experimentalmente por no contar con muestras estandar.

POLIURETANOS.

Se sabe que el principal mecanismo de descomposición térmica de los poliuretanos es el inverso de la reacción por la cual fueron formados, produciendo diisocianatos y dialcoholes o sus productos secundarios de degradación (35).

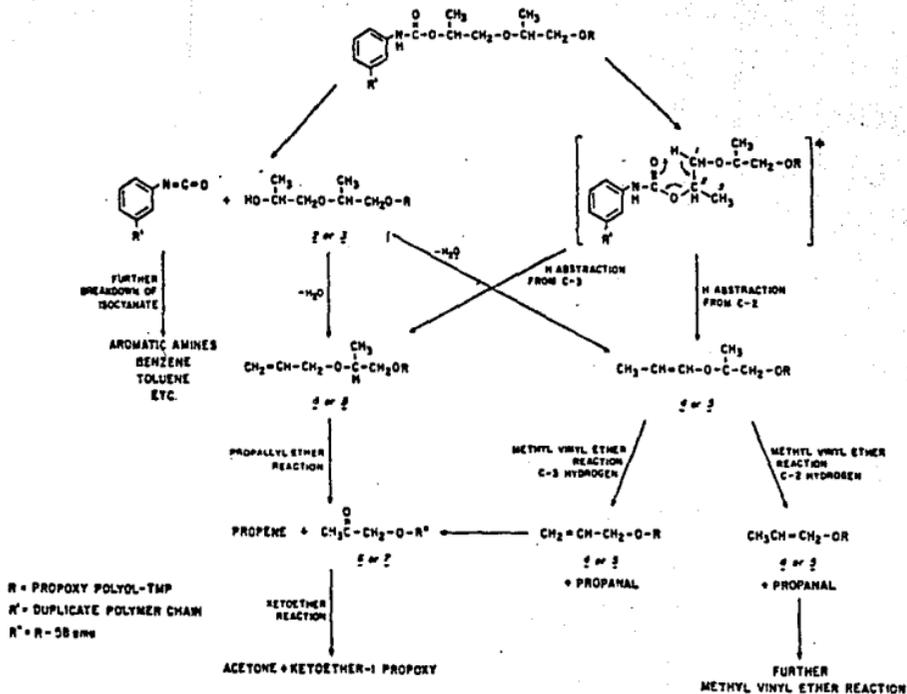
La reacción inicial ocurre por (1) una reacción de disociación que produce poliols e isocianatos y (2) una transición concertada a través de seis miembros que produce un ácido carbámico y olefinas. (36)



Se ha sugerido una tercera reacción que involucra la formación de aminas secundarias (37). Voorhees y colaboradores (38) proponen un esquema de reacción de degradación térmica de uretanos (Figura No.22).

La Figura No.23 muestra la pirólisis de una resina de poliuretano a base de difenilmetandiisocianato y propilenglicol. El perfil iónico reconstruido presenta dos picos de pirólisis. En el espectro de masas para el primero, correspondiente a una temperatura de 318°C aproximadamente, se distingue el ion molecular del difenilmetandiisocianato $m/z=250$ y homólogos superiores $m/z=381$. Los iones a $m/z=221$ y 208 son típicos de la fragmentación por impacto electrónico del MDI que corresponden a la pérdida de NCO y HCO respectivamente (37), el ion fragmento a $m/z=132$ esta dado por $\text{C}_8\text{H}_6\text{ON}^+$

Figura No. 22 Degradación Térmica de Urethanos



La evidencia del polioliol en este polímero se da en el segundo pico de pirólisis a una temperatura de 418°C cuyo espectro de masas con un pico base a $m/z=59$, nos sugiere un derivado del polipropilenglicol, la serie polimérica de este polioliol es evidente por los iones a $m/z=59, 117, 175, 233$, etc.

El pirograma derivado de un poliéster uretano (Figura No.24) muestra dos picos de pirólisis. El espectro de masas correspondiente a una temperatura de 363°C aproximadamente es característico del toluendiisocianato con un pico base a $m/z=174$ y sus iones fragmento a $m/z=132$ y 145. La pirólisis del poliéster ocurre a una temperatura de 418°C y su espectro de masas presenta los productos de pirólisis del adipato de 1,4-butilen glicol a $m/z=173$ ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2^+$), $m/z=217$ ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4\text{-COO}-(\text{CH}_2)_4\text{-O}^+$) y $m/z=129$ característico de m-17 del ácido adipico, otra evidencia del 1,4-butilenglicol aparece en $m/z=54$ (butadieno).

En la Figura No.25 se presenta la pirólisis de un poliéster uretano. El perfil iónico reconstruido presenta dos picos de pirólisis. A una temperatura de 253°C aproximadamente ocurre la pirólisis del isocianato, su espectro de masas es característico del difenil metandiisocianato con los iones correspondientes mencionados anteriormente. La pirólisis del poliéster se da a una temperatura de 268°C y su espectro de masas presenta los iones a $m/z=129$ ($\text{HOCO}-(\text{CH}_2)_4\text{-CO}^+$) y $m/z=201$ ($\text{HOCO}-(\text{CH}_2)_4\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}^+$) que indican la presencia del adipato de 1,3-butilen glicol.

La pirólisis para un poliéster acrílico uretano (Figura No.26) indica que este polímero da como productos de descomposición térmica el isocianato que aparece a una temperatura de 338°C y en su espectro de masas (scan 91) se identifica el toluen 2,4-diisocianato ($m/z=174$), otros iones de menor intensidad a $m/z=59, 117, 175, 233$ nos indican la presencia del polipropilenglicol, el ion a $m/z=304$ se puede considerar como el

on molecular de la unidad uretano-éster acrílico del propilenglicol obtenido como producto de pirólisis. La pirólisis del poliéster acrílico se da a una temperatura de 238°C y en su espectro de masas, el pico base a $m/z=113$ ($CH_2CHCOOCH=CH_2^+$) corresponde a la fragmentación del acrilato de polipropilenglicol así como el ion de menor intensidad a $m/z=55$ (CH_2CHCO^+).

POLIMEROS DE CONDENSACION.

POLIETERES.

Los poliéteres o poliglicoles constituyen el primer grupo de polímeros de condensación que serán discutidos. Estos se distinguen de los anteriores polímeros de adición en que su cadena principal no consiste en una cadena ininterrumpida de átomos de carbono. En estas series, fragmentos hidrocarbúricos relativamente simples con uno, dos, tres o más átomos de carbono o bien anillos aromáticos, son alternados con oxígenos.

Los poliéteres alifáticos se obtienen por una polimerización del éter cíclico o del diol apropiado, catalizada por un ácido o una base.

En la Figura No.27 se presenta el perfil iónico reconstruido de la pirólisis del polipropilenglicol etoxilado. La pirólisis de este polímero ocurre a una temperatura de 483°C y su espectro de masas se caracteriza por un pico base a $m/z=59$ ($HOC_3H_8^+$) y otro fragmento de menor intensidad a $m/z=45$ ($HOC_2H_4^+$), característicos del propilenglicol y etilenglicol respectivamente. El espectro muestra patrones de fragmentación repetitivos cada 44 unidades de masa correspondiente a una unidad monomérica (C_2H_4O) y cada 58 unidades de masa (C_3H_6O) pudiéndose observar los iones para los dímeros, trímeros, tetrameros, etc.

Para estos polímeros los iones fragmento se producen por una simple ruptura en el enlace C-O o por eliminación de agua a partir del grupo hidroxilo terminal.

Los resultados obtenidos en esta experiencia coinciden con

los reportados por A.K.Lee (39) para los mismos compuestos con la diferencia de que no detectamos los iones $(P+1)^+$ reportados como iones de reagrupamientos de tipo McLafferty a través de mecanismos concertados.

Polisulfonas.

La pirólisis obtenida para el polifenil éter sulfona se presenta en la Figura No. 28. El perfil iónico reconstruido, no obstante encontrarse saturado, presenta un pico de pirólisis correspondiente a 823°C . El espectro de masas correspondiente al scan numero 60 presenta un pico base a $m/z=65$ el cual corresponde al ion HSO_3^+ , especie congruente con la reportada por Schuddege y cols.(40). La presencia del ion a $m/z=94$ corresponde a la porción fenólica de la polifenil éter sulfona, además de los iones característicos de la descomposición unimolecular del fenol.

POLIAMIDAS

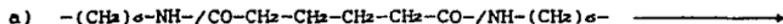
Las poliamidas alifáticas que son producidas por la polimerización de lactamas, tienden en la pirólisis a regenerar la correspondiente lactama. Un ejemplo de esto es el Nylon 6. La pirólisis para esta poliamida se presenta en la Figura No. 29; su temperatura de pirólisis es de 418°C y en su espectro de masas se observa un pico base a $m/z=114$, característico de la caprolactama protonada, el dímero es ligeramente perceptible a $m/z=226$.

Se ha reportado la pirólisis-espectrometría de masas con ionización química para el Nylon 6, observandose los iones a $m/z=114, 227, 340, 453$. (41)

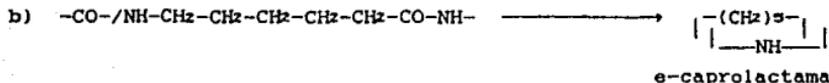
Otros fragmentos mas intensos correspondientes a nitrilos saturados aparecen a $m/z=55$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}^+$), $m/z=69$ ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}^+$) y finalmente dos aldehídos insaturados se pueden identificar a $m/z=84$ ($\text{C}_6\text{H}_7\text{CHO}^+$) y $m/z=96$ ($\text{C}_8\text{H}_7\text{CHO}^+$). (33)

Las pirólisis de poliamidas formadas a partir de diaminas y de ácidos dicarboxílicos son mas complicadas. La Figura No. 30 corresponde a la pirólisis del Nylon 66; este polímero piroliza

a una temperatura de 448°C. En la degradación térmica de estos materiales, la escisión en la cadena principal del polímero ocurre preferentemente en el enlace C-N ya que este es más débil que el enlace C-C. En el espectro de masas correspondiente al scan 122 se observa el ion a $m/z=84$; Senno H. et al. (42) reportan que la pirólisis de un copolímero Nylon 6-66 da como productos de degradación ciclopentanona (del Nylon 66) y ϵ -caprolactama (del Nylon 6).



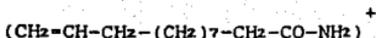
ciclopentanona



Por lo tanto, la pirólisis del Nylon 66 produce grandes cantidades de ciclopentanona $m/z=84$ ($C_5H_8O^+$) que es característica del ácido adípico en poliamidas, el cual tiene una marcada tendencia a ciclarse de esta manera. (43)

La formación de nitrilos a partir de aminas secundarias es una reacción que también se lleva a cabo, el producto más frecuente es el capronitrilo $m/z=97$ ($C_6H_{11}N^+$).

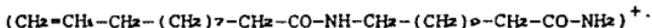
El perfil iónico reconstruido y los espectros de masas obtenidos por pirólisis de una muestra de Nylon 12, se presenta en la Figura No. 31. Como se puede observar en el perfil de corriente iónica, esta muestra presenta dos picos de pirólisis. El primero correspondiente a una temperatura de 218°C, dió un espectro de masas (scan número 56) en el cual se detecta el ion fragmento a $m/z=197$ que es característico del monómero de la dodecanolactama:



El ion a $m/z=73$ es producto de un reagrupamiento de tipo McLafferty.

Los iones a $m/z=41$ (C_3H_5^+), 55 (C_4H_7^+), 69 (C_5H_9^+), etc., corresponden a la serie de olefinas, originadas como productos de pirólisis de nylons (44), también se puede observar la abundancia de iones amonio a valores de m/z mayores a 86.

El segundo pico de pirólisis se presenta a una temperatura de 428°C y en su espectro de masas se observa el ion a $m/z=394$ que corresponde al dímero de la dodecanolactama:



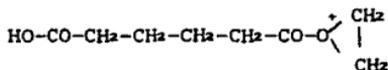
En la Figura No. 32 se presenta la pirólisis de un master bach de Nylon 11, la pirólisis se lleva a cabo a una temperatura de 148°C . No obstante la gran cantidad de orto-fenilfenol que se detecta (fungicida comunmente utilizado en la industria del caucho), fué posible realizar una búsqueda por iones, con la cual se detectó, a una temperatura de 253°C , correspondiente al scan numero 66, el espectro de masas para el Nylon 11. En este espectro se puede apreciar el ion a $m/z=366$ correspondiente al dímero y $m/z=184$ para la estructura monomérica protonada del ácido aminoundecanoico. El espectro de masas con numero de scan 114 es característico del monómero del Nylon 11, en el cual se observa el ion a $m/z=184$ así como los iones correspondientes a la serie olefínica impar $m/z=41, 55, 69, 83$, etc. característica de la degradación térmica de poliamidas.

POLIESTERES.

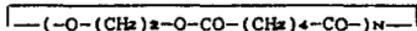
Los poliésteres son polímeros que se obtienen por condensación de un alcohol difuncional (glicol) con un ácido carboxílico difuncional. Los ácidos comunmente usados en la formación de poliésteres son el ácido tereftálico, ácido adípico, ácido isoftálico y ácido sebáico. Los alcoholes mas empleados son etilenglicol, dietilenglicol, ciclohexandimentanol y varios dioles

alifáticos de cadena larga.

La pirólisis de una muestra de adipato de etilenglicol produjo los espectros que se presentan en la Figura. No. 33. La temperatura correspondiente al scan 109 fue de 403°C y su espectro de masas presenta el ion a $m/z=129$ característico del ácido adípico ($\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}^+$) y $m/z=45$ (COOH^+). el ion a $m/z=173$ puede atribuirse a la estructura ($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2^+$):



Alberto Ballistreri y cols.(45) aplicando la técnica de bombardeo rápido de iones, proponen para el ion a $m/z=173$ un oligómero ciclico protonado:



El ion a $m/z=155$ es un fragmento originado a partir de $m/z=173$ por la pérdida de agua.

Posteriores a $m/z=173$ aparece una serie de iones a $m/z=217$, 261, 305, 349, etc. que constituyen una secuencia de unidades monoméricas de etilenglicol.

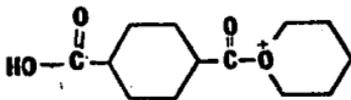
El perfil iónico reconstruido y el espectro de masas para la pirólisis del tereftalato de 1-4 butilenglicol se presenta en la Figura No. 34. El espectro de masas correspondiente a una temperatura de 253°C es similar al obtenido por Luderwald y Urrutia(46) excepto por la baja intensidad de los fragmentos de masa alta encontrados con el sistema cuadrupolo utilizado en el presente trabajo.

La degradación térmica del tereftalato de butilenglicol se lleva a cabo por un complejo mecanismo de descomposición. El butadieno es el producto mas volátil de esta degradación y se puede apreciar como pico base a $m/z=54$. La degradación inicial de

este polímero se caracteriza por la eliminación de Óxido de butileno $m/z=71$ (47). Los iones a $m/z=121$, 149 y 166 indican la presencia del ácido tereftálico y los iones a $m/z=105$ y 122 son característicos de la fragmentación iónica del ácido benzoico. El pico de mayor masa a $m/z=369$ corresponde a $C_8OH_7O_7^+$ (48)

El peso de la especie monomérica se observa a $m/z=221$ y el impacto electrónico de esta origina $M-H_2O$ ($m/z=203$).

En la figura No. 35 se presenta la pirólisis del Hexahidroftalato de pentilenglicol, la temperatura de pirólisis para el espectro que corresponde al scan No. 52 es de $203^{\circ}C$, en este espectro se observan los iones característicos del ácido hexahidroftálico a $m/z=155$ ($C_8H_{14}O_8$), posteriores a este valor de m/z aparecen fragmentos a $m/z=241$ y 327, que corresponden a una secuencia de 86 unidades de masa debido a la adición de unidades de pentametilenglicol ($C_5H_{10}O$), para estos fragmentos se propone una estructura cíclica protonada ($C_{15}H_{24}O_4^+$):



POLICARBONATOS.

Los policarbonatos son esencialmente poliésteres lineales termoplásticos del ácido carbónico y compuestos aromáticos dihidroxilados como el bisfenol A.

La pirólisis de un policarbonato se presenta en la Figura No. 36 su temperatura de pirólisis es de $488^{\circ}C$ y su espectro de masas presenta los iones característicos del poli(4,4-isopropilideno difenil carbonato). La pirólisis de este polímero se caracteriza por la pérdida de dióxido de carbono que aparece como pico base a $m/z=44$, la expulsión de dióxido de carbono es bien conocida en la ionización por impacto electrónico para carbonatos (49). La

evidencia del bisfenol a en este polímero, esta dada por el ion molecular de baja intensidad a $m/z=228$ ($C_{15}H_{16}O_2^+$). Otro de los patrones de fragmentación de estos compuestos es la pérdida de 15 unidades de masa (CH_3) a partir del ion molecular, la eliminación del metilo es un proceso característico del isopropilidendifenol originando fragmento a $m/z=213$; otros iones a $m/z=77$ ($C_6H_5^+$), 91 ($C_7H_7^+$), 107 ($HOC_7H_5^+$) son originados por la fragmentación de este compuesto.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de las experiencias anteriores permiten identificar las especies monoméricas involucradas en la polimerización y las secuencias de pérdidas másicas que constituyen el patrón de fragmentación característico para cada especie macromolecular considerada. Es posible, por lo tanto, identificar la naturaleza de los homopolímeros contenidos en una muestra desconocida si se comparan con los resultados reportados en este trabajo de tesis. Si bien esta metodología es más costosa que la espectrofotometría en el Infrarrojo, la simplicidad de las operaciones requeridas para obtener la información espectroscópica y la rapidez en la obtención de resultados hacen posible el uso rutinario de la sonda de exposición directa en un espectrómetro de masas con la consecuente reducción de costos por volumen de muestras analizables.

A diferencia de los sistemas acoplados pirolizador-C.Gases-E. Masas, en los que la reproducibilidad de resultados no es satisfactoria, nuestra experiencia con diferentes muestras del mismo tipo de polímeros, nos permitió reproducir tanto el perfil pirolítico como la espectroscopía reportada.

Es importante indicar que con esta técnica también se puede detectar y, eventualmente identificar, la presencia de aditivos (plastificantes, antioxidantes, etc.) en las muestras originales en una forma rápida, con lo que se simplifican los procedimientos analíticos de separación y reconocimiento de muestras multicomponentes.

Por consiguiente, recomendamos el uso de la sonda de exposición directa acoplada a un espectrómetro de masas como una alternativa analítica más para el reconocimiento de los componentes monoméricos contenidos en muestras de naturaleza polimérica. Los productos reportados en esta tesis constituyen una

pequeña fracción del universo de productos que integran la química macromolecular y, sin duda, será necesario enriquecer este trabajo con experiencias diferentes a las reportadas.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Fred W. Billmeyer; Textbook of Polymer Science, Segunda edición, John Wiley & Sons Inc., (1971), pags. 3-10.
- 2.- Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 10, The Interscience Encyclopedia Inc., (1953), pags. 957-965.
- 3.- W.W. Simons, M. Zanger; The Sadtler Guide to the NMR Spectra of Polymers, Sadtler Research Laboratories Inc., (1973), pags. 9-18.
- 4.- Hummel, Scholl; Atlas of Polymer and Plastics Analysis, vol. 2, Carl Hanser Verlag, (1988).
- 5.- Mark, Bikales, Overberger, Menges; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol B, segunda edición, John Wiley & Sons Inc., (1985), pags. 1-36.
- 6.- Haslam, Willis, Squirrell; Identification and Analysis of Plastics, segunda edición, Butterworth & Co. (publishers) Ltd, (1972), pags. 18-79.
- 7.- Silverstein, Bassier and Mornl; Spectrometry Identification of Organic Compound, John Wiley & Sons Inc., (1981), pags. 95-104, 181-194.
- 8.- Jauregui J.F.; Curso de Resonancia Magnética Nuclear, UNAM., División de Estudios Superiores, Facultad de Química.
- 9.- Morrison, Boyd; Química Orgánica, Fondo Educativo Interamericano, (1976), pags. 427-459.
- 10.- Wingrove, Caret; Química Orgánica, Harla Harper & Row Inc., (1984), pags. 709-752.

- 11.-Hobart H. Willard; Instrumental Methods of Analysis, Wadsworth Publishing Company, (1988), pags. 505-539.
- 12.-Hummel, Scholl; Atlas of Polymer and Plastics Analysis, vol 2, Carl Hanser Verlag, (1988), pag. 43.
- 13.-Levy E.J. & Wampler T.P., J.Chem Ed., 63, a64-a68, (1986).
- 14.-Jauregui J.F.; Curso de Espectrometría de Masas, UNAM, División de Estudios Superiores, Facultad de Química.
- 15.-Direct Exposure Probe, Marca Registrada por la Compañía Finnigan-Mat para el sistema de inserción de sólidos en espectrometría de masas.
- 16.-Mark, Bikales, Overberger, Menges; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Segunda Edición, vol. 9, John Wiley & sons inc., pags. 323-326.
- 17.-Hobart H. Willard; Instrumental methods of analysis, Wadsworth publishing company, (1988), pags. 455-502.
- 18.-Mark, Bikales, Overberger, Menges; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Segunda Edición, vol 9, John Wiley & sons inc., pag. 337.
- 19.-J.R. Chapman; Computers in Mass Spectrometry, Academic Press inc., (1978).
- 20.-J.T. Watson; Introduction to Mass Spectrometry, Raven Press, (1985).
- 21.- *ibid* pag. 185 (1985).
- 22.-J.H. Beynon; Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry, Elsevier Publishing Company, (1960), pags. 238-286.

- 23.-F.W. McLafferty, Interpretation of Mass Spectra, 3rd. ed., University Science Books, (1980)
- 24.-Hummel, Scholl; Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives, vol I y II, Carl Hanser Verlag, (1973).
- 25.-J.H. beynon; Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry, Elsevier Publishing Company, (1960), pag.327.
- 26.-*ibid* pag. 329, (1960).
- 27.-Milne G.; Mass Spectrometry: Techniques and Applications, John Wiley & sons inc., (1971), pags. 420-456.
- 28.-Porter G.N., Baldas J.; Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds, John Wiley & sons inc., (1971), pags. 313,314.
- 29.-Ballistreri a., Foti S., Montaudo G., Scamporrino e.; J.Polym. sci. polym. chem. ed., 18, 1147-1153, (1980).
- 30.-J.H. Beynon; Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry, Elsevier Publishing Company, (1960), pag. 299.
- 31.-Yukio Shimizu, Burnaby Munson; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 17, 1991-2001, (1979).
- 32.-Curry C.J., J. Anal. App. Pyrol., 11, 213-225, (1987).
- 33.-Hummel, Schol; Atlas of Polymer and Plastics Analysis, vol.2, Carl Hanser Verlag, (1988), pags. 51-59.
- 34.-Risby T.H., Yergey J.A., Scocca J.J.; Anal Chem., 54, 2228-2233, (1982).
- 35.-Foti S., Giuffrida M., Maravigna P., Montaudo G.; J. Polym. Sci. Polym. Chem. ed., 21, 1583- 1598, (1983).

48.-Adams R.F.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 20, 119-129, (1982).

49.-Foti S., Giuffrida M., Maravigna P., Montaudo G.; J. Polym. sci. polym. chem. ed., 21, 1567-1581, (1983)

- 36.-Voorhees K., Lattimer R.; J Polym. Sci. Polym. Chem. ed., 20, 1457-1467, (1982).
- 37.-Ballistreri A., Foti S., Maravigna P., Montaudo G., Scamporrino E.; J. Polym. Sci. Polym. Chem. ed., 18, 1923-1931, (1980).
- 38.-Voorhees K.J., Hileman F.D., Einhorn I.N., Futrell J.H.; J. Polym. Sci. Polym. Chem. ed., 16, 213-228, (1978).
- 39.-Lee A.K., Sedgwick R.D.; J. Polym. Sci. Polym. Chem. ed., 16, 685-697, (1978).
- 40.-Schuddemage H.D.R., Hummel D.O.; Kolloid-Z.Z. Polym., 220, 133-145, (1967).
- 41.-Adams R.E., Anal. Chem., 55, 414-416, (1983).
- 42.-Senoo H., Tsuge S., Takeuchi T.; J. Chromatogr. Sci., 9, 315-318, (1971).
- 43.-Mark, Bikales, Overberger, Menges; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 11, John Wiley & sons inc., (1985), pag. 356.
- 44.-Bletsos I.V., Hercules D.M., Greifendorf D., Benninghoven A.; Anal. Chem., 57, 2384-2388, (1985).
- 45.-Ballistreri A., Garozzo D., Giuffrida M., Montaudo G.; Anal. Chem., 59, 2024-2027, (1987).
- 46.-Luderwald I., Urrutia H.; Makromol. Chem, 177, 2079-2088, (1976).
- 47.-Lum R.M.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 17, 203-213, (1979).