

ESTIMACIÓN DEL TIEMPO DE VIDA PARA EL POLIESTIRENO 1170 POR LA TÉCNICAS DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO ESTÁNDAR Y MODULADO

N. Prieto C., P. Pineda G., A Rosales-Rivera y C. Pérez M

Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados.

Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales

(Recibido 26 de Sep.2005; Aceptado 30 de Mar. 2006; Publicado 16 de Jun. 2006)

RESUMEN

Se presenta un estudio de análisis térmico del polímero poliestireno 1170, a través de las técnicas de termogravimetría convencional (TGA) y modulada (MTGA), variando la temperatura entre 25°C y 600°C. Usando TGA se hizo un estudio de la cinética sometiendo la muestra al programa de temperatura con diferentes ratas. En los estudios de MTGA la muestra fue sometida a una rampa de temperatura modulada. Usando ambas técnicas se obtuvo la energía de activación a través de una ley tipo Arrhenius y a partir de estos resultados se obtuvieron los tiempos de vida del material de estudio.

Palabras Claves: Termogravimetría, Poliestileno.

ABSTRACT

A thermal analysis of polystyrene 1170 is presented, by the application of techniques standard termogravimetry (TGA) and modulated (MTGA), by the variation of the temperature between 25°C and 600°C. A study of the kinetic was madeed submitting the sample to several programs of heating for different rats. In the MTGA studies the sample was put under a ramp of modulated temperature. Applying both techniques through a law Arrhenius type, the activation energy was obtained and from these results the timelife of the study material were analyzed.

Keywords: Termogravimetry, Polystyrene.

1. Introducción

En la actualidad el uso de materiales poliméricos ha aumentado significativamente y de igual forma sus residuos. La estimación de su tiempo de vida resulta práctico por dos razones: el mejoramiento de las propiedades para las diversas aplicaciones y la sensibilización de la sociedad hacia los procesos de su reciclaje. En la estimación del tiempo de vida se hace necesario conocer los parámetros cinéticos en el proceso de degradación. Existen diferentes métodos para el cálculo de estos parámetros. En este trabajo se estudia la cinética de degradación de un polímero (poliestireno 1170), asociada a la pérdida de masa, a partir de la técnicas de análisis termogravimétrico (TGA y MTGA), que proveen información sobre cambio de masa en función de la temperatura.

2. Desarrollo Experimental

La cantidad de muestra utilizada para los diferentes experimentos fue de 17.00 ± 1.00 mg. El análisis TG fue realizado usando un equipo TGA Q500 de TA instruments. La muestra fue

colocada en una charola de platino y sometida a diversas ratas de calentamiento $r = 2, 5, 10, 20$ C/min, con un programa de temperatura convencional entre 25°C y 600°C, y un flujo de nitrógeno de alta pureza 99.999% de 60.0 ml/min como gas de purga. Para estudiar el efecto de la atmósfera en los parámetros cinéticos se realizaron estos mismos eventos en un flujo de aire seco de 60.0 ml/min. Las muestras fueron también estudiadas por MTGA, con las siguientes condiciones experimentales: temperatura modulada de ± 5.00 °C, amplitud de 200 segundos, y $r = 5.00$ °C/min.

3. Resultados y discusión

La figura 1 muestra la curva del análisis (TG), para pruebas con $r = 2, 5, 10, 20$ °C/min, para la atmósfera de aire. Los termogramas indican que el porcentaje de pérdida de masa depende de la rata de calentamiento. Además que la reacción de descomposición comienza a ser compleja en 250°C aproximadamente. Con el incremento de la rata de calentamiento se presenta un desplazamiento de las curvas hacia mayores temperaturas[1].

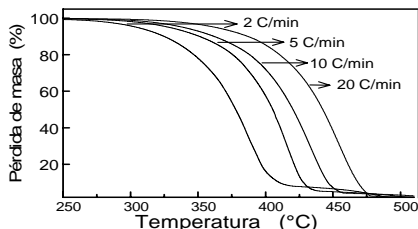


Figura No 1. Pérdida de masa en función de la temperatura del poliestireno en una atmósfera de aire

La cinética de reacción es descrita usando dos ecuaciones: la ecuación que relaciona la velocidad de pérdida de masa ($d\alpha/dt$) con el tiempo y cantidad de material y de una ley tipo Arrhenius que describe la relación entre la constante de velocidad de reacción (K) y la temperatura. Esta última descrita como:

$$K = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{1}$$

donde K está dada en ($\% \text{min}^{-1}$), A es el factor preexponencial (min^{-1}), E la energía de activación (KJ/mol), R la constante de los gases ideales (J/molK), y T la temperatura absoluta (K). Para el análisis del proceso de degradación térmica en primer lugar se calcula el grado de conversión (α) o de avance de la reacción.

$$\alpha = \frac{M_o - M}{M_o - M_f} \tag{2}$$

donde M_o , M y M_f , indican la masa inicial, actual y final, respectivamente. Existen diferentes planteamientos sobre cómo se desarrolla una reacción de degradación. Uno de los métodos más empleados es el de Ozawa el cual considera que $d\alpha/dt$, depende de la masa que no ha reaccionado de tal manera que a medida que se consume el material en la reacción, ésta se hace cada vez más lenta hasta que termina [2]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)(1 - \alpha)^n \tag{3}$$

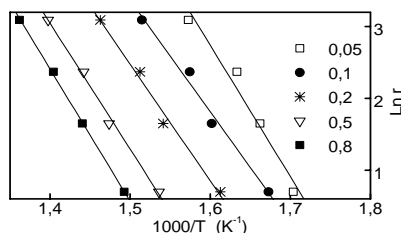


Figura No. 2. $\ln(r)$ en función del inverso de la temperatura para diferentes niveles de conversión (atmósfera de aire).

donde n es el orden de la reacción. A partir del desarrollo matemático propuesto en el modelo de Ozawa [4] y considerando $r = dT/dt$, se obtiene:

$$\ln(r) = C - 1.052 \frac{E}{RT} \quad \text{donde la constante } C \text{ está dada por} \quad C = \ln \frac{AE}{g(\alpha)R} - 5.330 \quad (4)$$

y $g(\alpha)$ representa la pérdida de masa. La dependencia de $\ln(r)$ en función de $1/T$ permite obtener la energía de activación, a partir de la pendiente para determinados valores de α como se observa en la figura 2. Las energías de activación obtenidas se presentan entre 117 y 140 KJ/mol para α en un rango de 0.05 y 0.8, las cuales concuerdan con resultados reportados en la literatura [3]. Estos mismos eventos fueron realizados para una atmósfera de nitrógeno, presentando un único proceso de descomposición, la energía de activación cae en un rango de 207 a 232 KJ/mol para α entre 0.05 y 0.5.

Otro método para estudiar la degradación de materiales poliméricos es la termogravimetría modulada [4], donde la energía de activación es calculada por medio de la relación:

$$E_a = \frac{R[T_{av}^2 - (0.5T_{amp})^2]L}{T_{amp}} \quad (5)$$

donde T_{av} es la temperatura promedio, T_{amp} es la amplitud de la modulación de la temperatura y L es el logaritmo natural de la amplitud de la rata de pérdida de masa bajo una modulación. El resultado de la energía de activación como función de la temperatura, obtenido por este método se muestra, en la figura 5.

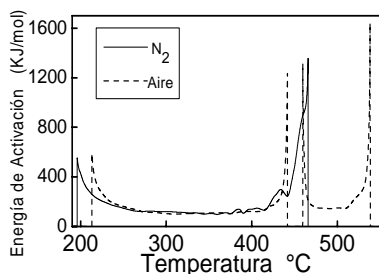


Figura No 3. Energía de activación del Poliestireno 1170 en nitrógeno y en aire.

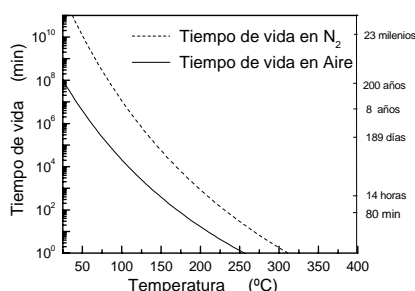


Figura No 4. Tiempo de vida del Poliestireno 1170 en nitrógeno y en aire.

A partir de la ecuación (3) se calcula el factor preexponencial, para una conversión del 0.05, tomando el valor de la energía de activación en el punto donde se presenta dicha conversión (104.8KJ/mol), evaluado por el método MTGA. Usando la técnica de Kissinger, el orden de reacción se calcula a partir de la de segunda derivada de la pérdida de masa en función del tiempo (DDTG), de acuerdo con [2]:

$$n = 1.88 * \left| \frac{(d^2\alpha/dt^2)L}{(d^2\alpha/dt^2)R} \right| \quad (6)$$

donde L denota la posición del valor máximo del extremo izquierdo en la función DDTG y R , la posición del valor mínimo del extremo derecho para el proceso en estudio. Los valores obtenidos para A son: $1.474 \times 10^{11} \text{ min}^{-1}$ y $1.143 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ y para el n , 1.6157 y 0.8356 en atmósferas

de nitrógeno y aire respectivamente. Estos valores se ajustan a los reportados por M. Brown para el análisis de la térmico de materiales [5].

En la gráfica 3 puede notarse que para el tratamiento con aire la descomposición se da en dos etapas. Un primer proceso tiene lugar en un intervalo de temperatura $213.03^{\circ}\text{C} \leq T \leq 441.7^{\circ}\text{C}$, y un segundo proceso está dado para $459.58^{\circ}\text{C} \leq T \leq 538.48^{\circ}\text{C}$. En el segundo proceso de descomposición se presentan residuos inorgánicos [6]. Estos residuos pueden ser obtenidos de manera cuantitativa en el primer punto inflexión del termograma que aparece en la figura (1), donde se presenta un residuo final de 6.1% que es correspondiente a las cargas inorgánicas. Este valor fue tomado como masa final para el cálculo de la conversión del 5% en la obtención de los parámetros cinéticos.

Integrando la ecuación (3) se obtiene una relación que permite la estimación del tiempo de vida del material, t_f [2]:

$$t_f = \frac{(1 - 0.95^{1-n})}{A(1-n)} \exp \frac{E}{RT} \quad n \neq 1; \quad t_f = \frac{0.0513}{A} \exp \frac{E}{RT} \quad n = 1 \quad (7)$$

A partir de los parámetros cinéticos de la muestra en estudio, se gráfica t_f en función de la temperatura como se ilustra en la figura 4. El tiempo de vida del poliestireno resulta ser mayor en nitrógeno que en aire, debido a que la atmósfera influye en las reacciones de degradación, en particular el aire puede originar procesos de oxidación[2].

Conclusiones

Un aspecto práctico importante en el estudio de la cinética de degradación es la estimación del tiempo de vida de los materiales poliméricos. El método MTGA por ser una deconvolución en tiempo real de Fourier permite observar el comportamiento de la energía de activación durante todo el proceso de descomposición, lo cual puede propiciar mejores condiciones experimentales para el análisis del tiempo de vida. En el estudio realizado se identificaron los efectos sobre los parámetros cinéticos al someter el material a dos atmósferas diferentes, aire y nitrógeno. El tiempo de vida del poliestireno está fuertemente influenciado por la atmósfera a la cual este sometida la muestra, de modo que se obtuvo una diferencia de un orden de 4 magnitudes a temperatura ambiente.

Agradecimientos: A la Dirección de Investigación de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales (DIMA) por el apoyo brindado a la realización de este proyecto y a la empresa Mabe Colombia por proveer las muestras para este estudio.

Referencias

- [1] Pascault, Jean Pierre. Thermosetting Polymers. 2002
- [2] Huimin Wang, Xiaoming Tao and Edward Newton. Thermal degradation kinetics and life time prediction of a luminescent conducting polymer. Polymer International. 2003.
- [3] Yu-Hisiang Hu, Chuh-Yung Chen, Cheng-Chien Wang. Polymer degradation and stability. 2004.
- [4] Blaine Roger. A Faster approach to obtaining Kinetic parameters. American Laboratory. 1998.
- [5] M.E. Brown. Introduction to Termal Analysis. 2nd Editon. Klwer Academic Publisher.2001
- [6] Balart Gimeno, Rafael. Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros. Universidad Politécnica de Valencia. 2003.