

Aplicación de modelos matemáticos para el estudio de degradación térmica de polímeros

Marina P. Arrieta, Juan López, Santiago Ferrándiz, Francisco Parres

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

marrieta@itm.upv.es, jlopezm@mcm.upv.es, sferrand@mcm.upv.es, fraparga@dimmm.upv.es

Abstract

El empleo de modelos matemáticos en el ámbito de la educación y formación resulta cada vez más frecuente. Concretamente en el área de la Ingeniería de Materiales, donde las técnicas de análisis térmico contribuyen ampliamente al estudio de la descomposición térmica de los materiales, la aplicación de métodos cinéticos permite obtener una serie de parámetros que resultan útiles para la predicción del comportamiento de los polímeros sometidos a ciertas condiciones de temperatura. Los materiales poliméricos están sometidos constantemente a procesos de degradación debido a su procesado, reutilización y/o eliminación, por lo que los estudios asociados a la degradación térmica de éstos materiales cobran especial interés. En este sentido, la aplicación de modelos matemáticos para la comprensión de los fenómenos de degradación térmica de materiales poliméricos resulta muy útil para los estudiantes de segundo y tercer ciclo, Máster y Doctorado respectivamente. Los modelos matemáticos pueden ser basados en el grado de avance (Friedman, Horowitz y Metzger, Van Krevelen, Coats y Redfern) o bien, basados en la medida de la velocidad de calentamiento (Flynn y Wall). El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica que determina la pérdida de peso como función de la temperatura o el tiempo, lo que permite asociar dichos cambios a determinados procesos de degradación. En el presente trabajo, se aplicaron diferentes modelos matemáticos para estudiar la degradación térmica de materiales poliméricos con la finalidad de que los alumnos sean capaces de interpretar las diferencias y similitudes encontradas en el comportamiento de los materiales dependiendo del modelo matemático aplicado.

The use of mathematical models in the field of education and training is becoming increasingly common. Specifically, in Materials Engineering area, where thermal analysis techniques widely contributes to study the materials thermal decomposition. The application of kinetic methods allows obtaining some parameters that are useful for predicting the behavior of polymers under certain temperature conditions. Polymeric materials are constantly subjected to degradation processes due to its processing, reuse and/or disposal, so that studies associated with thermal degradation of these materials are of particular interest. In this sense, the application of mathematical models for understanding the phenomena of thermal degradation of polymeric materials is useful for undergraduate and research students, MSc. and PhD respectively. Mathematical models can be based on the conversion degree (Friedman, Horowitz and Metzger, Van Krevelen, Coats and Redfern) or, based on the rate of heating measurement (Flynn y Wall). Thermogravimetric analysis (TGA) is an analytical technique which determines the weight loss as a function of temperature or time, allowing to associate specific changes such degradation processes. In this work, we applied different mathematical models to study the thermal degradation of polymeric materials with the main objective that students be able to understand the differences and similarities founded in the materials behavior depending on the mathematical model used.

Keywords: Análisis termogravimétrico (TGA), degradación térmica, grado conversión, tasas calentamiento. Thermogravimetric Analysis (TGA), thermal degradation, conversion degree, heating rates

1 Introducción

La determinación de parámetros cinéticos durante la degradación térmica de polímeros es un experimento clásico, a menudo empleada en la enseñanza de la Ingeniería de Materiales de segundo y tercer ciclo (Máster y Doctorado). Durante el desarrollo del grado de Ingeniería de Materiales resulta elemental conocer los parámetros cinéticos de la degradación térmica para las asignaturas “Técnicas de Ensayos y Comportamiento” y ‘Comportamiento Térmico de los Materiales’. El TGA es una de las principales técnicas que se utilizan en el análisis de polímeros, es una herramienta útil para caracterizar a la degradación térmica (cantidad y velocidad de pérdida de masa), estabilidad térmica, y el comportamiento de vida media de los materiales poliméricos [1]. De esta manera, la técnica de termogravimetría, a través de la curva de TG resultante, permite evaluar el comportamiento de los materiales sometidos a altas temperaturas y su degradación térmica, por lo que es ampliamente utilizada para el estudio del comportamiento cinético de polímeros, mezclas y composites [2]. La derivada de la curva de TG (DTG) es a menudo útil en la obtención de datos que no se pueden ver en la curva de TG. La curva DTG se utiliza generalmente para proporcionar puntos de referencia para las mediciones de cambio de peso [3].

Por otra parte, existen varios modelos matemáticos basados en el uso del análisis TGA que proporcionan parámetros cinéticos. En nuestro grupo de investigación, el análisis cinético se ha aplicado con éxito para estudiar la estabilidad térmica de varios polímeros mediante el uso de análisis termogravimétrico (TGA) [4]-[8]. De esta manera, los métodos cinéticos aplicados a la degradación térmica de materiales poliméricos permiten obtener una serie de parámetros, como son la energía de activación, el grado de avance y el factor pre-exponencial, que cobran importancia ya que resultan útiles para la predicción del comportamiento de los polímeros sometidos a ciertas condiciones de temperatura [9], siendo una herramienta muy útil, para los estudiantes y jóvenes investigadores, ya que pueden contribuir al estudio de materiales brindando información sobre las propiedades de descomposición térmica, como son, su comportamiento durante la pirolisis [10], los fenómenos de la transición de fases y los compuestos generados durante el proceso de combustión [11]. La energía de activación es la energía que es necesario superar para que la descomposición térmica del polímero ocurra, por lo tanto conocer su valor nos permitir inferir en la estabilidad térmica del polímero. De esta manera, los estudios cinéticos, basados en modelos cinético de la función $f(\alpha)$, la energía de activación aparente (E_a) y el factor pre-exponencial (A) proporciona información útil del comportamiento de los polímero y la descomposición térmica [12]. Tanto la E_a como el A son mayores en polímeros que presentan mayor resistencia a la temperatura.

Los modelos cinéticos pueden ser basados en el grado de avance ([10, 13]) o bien, basados en la medida de la velocidad de calentamiento ([10, 13]).

En el presente trabajo, se aplicaron diferentes modelos matemáticos para estudiar la degradación térmica de materiales poliméricos con la finalidad de que los alumnos sean capaces de interpretar las diferencias y similitudes encontradas en el comportamiento de los materiales dependiendo del modelo matemático aplicado.

Abreviaturas y términos

α : grado de avance

β : velocidad de calentamiento (Kmin^{-1})

A : Factor pre-exponencial (min^{-1})

E_a : Energía de activación (kJmol^{-1})

K : constante de velocidad

n : orden aparente de reacción

R : constante de los gases ($8.3136 \text{ J molK}^{-1}$)

t : tiempo (min)

T : temperatura absoluta (K).

2 Estudios cinéticos

Los resultados termogravimétricos pueden expresarse como función de la conversión, α , según la siguiente Ecuación:

$$\alpha = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_\alpha}, \quad (1)$$

donde w_0 es la masa inicial de la muestra; w es la masa de la muestra a un tiempo (t) y w_α es la masa final del residuo [14].

Se pueden realizar numerosos estudios cinéticos a partir de la ecuación básica de velocidad (2), que expresa la velocidad de conversión ($d\alpha/dt$), durante la descomposición térmica, como una función de α [9].

$$\frac{d\alpha}{dt} = Kf(\alpha). \quad (2)$$

En el caso de la degradación de polímeros se puede suponer que la velocidad de conversión es proporcional a la concentración del compuesto que no ha reaccionado y la combinación con la expresión generalizada de Arrhenius:

$$K = Ae^{-E_a/RT}. \quad (3)$$

La función de la conversión independiente de la temperatura $f(\alpha)$, se expresa como:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n. \quad (4)$$

La combinación de las ecuaciones (2), (3) y (4) permite obtener la siguiente ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E_a/RT}(1 - \alpha)^n. \quad (5)$$

Cuando se trabaja en condiciones de TGA dinámica, se conoce la velocidad de calentamiento (β), de tal manera que se puede incorporar en el modelo teniendo en cuenta la siguiente conversión:

$$\beta = \frac{T}{t} \implies t = \frac{T}{\beta} \implies dt = \frac{dT}{\beta}. \quad (6)$$

Introduciendo la velocidad de calentamiento (β) se obtiene la ecuación fundamental que permite calcular los parámetros cinéticos a partir de los datos obtenidos por termogravimetría [9]:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} dT. \quad (7)$$

Estos métodos se pueden distinguir entre los basados en las medidas del grado de avance, α y los basados en la velocidad de calentamiento, β .

3 Materiales y Métodos

3.1 Materiales

Se analizaron muestras de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) el cual fue suministrado por Crearplast, S.L. (Ibi, España).

Los análisis térmicos se realizaron utilizando una termobalanza TGA/SDTA 851e Mettler-Toledo (Schwarzenbach, Suiza) en modo dinámico con un programa de temperaturas entre 30-700 °C a diferentes velocidades de calentamiento (β): 2, 5, 10, 15, 20 y 40 °C min⁻¹ en atmosfera inerte de nitrógeno (caudal de 50 mL min⁻¹).

3.2 Métodos

En la Tabla 1 se muestra un resumen de los distintos métodos que se les enseña a los alumnos para que aprendan a calcular la energía de activación de los materiales poliméricos mediante distintas metodologías. Es importante que los alumnos apliquen todos los métodos aquí descritos con la finalidad de que observen las similitudes y diferencias entre ellos. En el presente estudio se han aplicado los cinco métodos para calcular la energía de activación aparente a un material polimérico, a modo de ejemplo. Sin embargo, cabe señalar que los métodos mencionados pueden ser aplicados a otros materiales. El análisis de los datos del presente estudio se realizó con el programa OriginPro 8.

Método	Ecuación	Representación gráfica
Friedman	$\ln \frac{d\alpha}{dT} = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) + n \ln(1-\alpha) - \frac{E_a}{RT}$	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$
Horowitz-Metzger	$\ln \left[\ln \frac{1}{1-\alpha} \right] = \left(\frac{E_a \theta}{RT_s^2} \right)$	$\ln \left[\ln \frac{1}{1-\alpha} \right] = f(\theta)$
Van Krevelen	$\ln \left[\frac{1}{1-\alpha} - 1 \right] = \ln \left[\frac{A}{\beta} \left(\frac{0.368}{T_m} \right)^{E_a/RT} \frac{E_a}{RT_m + 1} \right] + \frac{E_a}{RT_m + 1} \ln T$	$\ln \frac{1}{1-\alpha} = f(\ln(T))$
Coats-Redfern	$\ln \left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right) \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT}$	$\log \frac{1-(1-\alpha)}{T^2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$
Flynn-Wall	$\Delta \log(\beta) = 0.457 \frac{E_a}{R} \Delta\left(\frac{1}{T}\right)$	$\log(\beta) = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Tabla 1: Resumen de los modelos cinéticos utilizados para la determinación de la E_a de la degradación térmica de polímeros

4 Resultados

4.1 Métodos basados en el grado de avance

Modelo cinético de Friedman

Para poder calcular la E_a según el modelo de Friedman es necesario trabajar con un rango de grados de avance α en el que el ajuste lineal sea adecuado. Teniendo en cuenta la ecuación cinética de Friedman, ver Tabla 1, se representó $d\alpha/dT$ en función de α (Figura 1), para conocer el rango de α en el que el ajuste es ajuste es lineal, donde comienza la reacción de degradación del material.

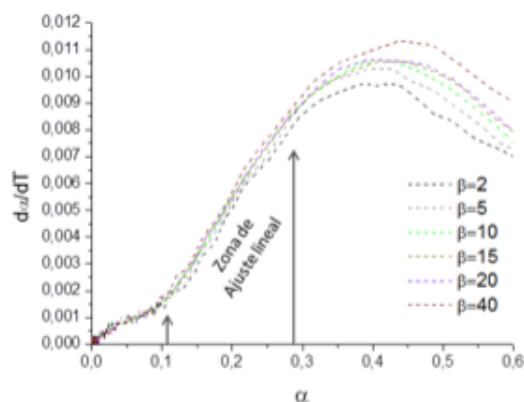


Figura 1: Geometría de la función α según el modelo de Friedman.

A partir de la recta obtenida de la representación de la ecuación de Friedman (Figura 2) se toma el valor de la ordenada al origen que es la E_a de los materiales poliméricos ensayados a distintas velocidades (Tabla 2).

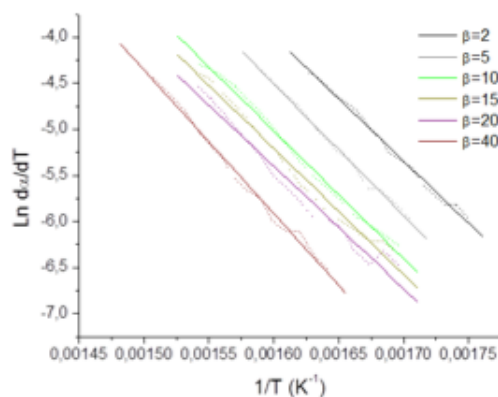


Figura 2: Obtención de la E_a según el modelo de Friedman a diferentes velocidades de calentamiento, β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

β	2	5	10	15	20	40
E_a (KJ mol $^{-1}$)	167	161	163	157	163	169

Tabla 2: Energía de activación calculada con el método de Friedman

Método de Horowitz y Metzger

Para poder aplicar la integración de los términos de la ecuación general del método propuesto por Horowitz y Metzger, ver Tabla 1, se debe definir la temperatura de referencia (T_s). T_s es la temperatura a la que $1/(1 - \alpha) = e$ y $\theta = T - T_s$. El modelo permite obtener un buen ajuste lineal en un amplio rango de valores de α de la reacción de degradación del material ensayado (Figura 3). Donde la E_a se obtiene de la pendiente de la curva: $\frac{-E_a}{RT_s^2}$.

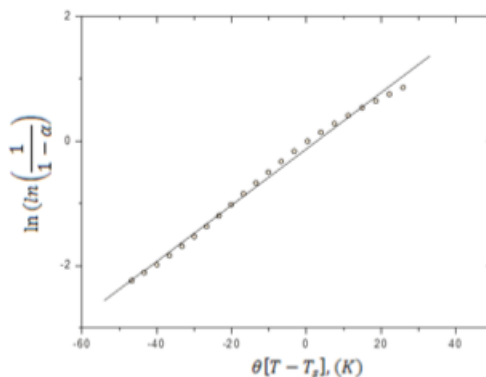


Figura 3: Aplicación del método de Horowitz y Metzger para la obtención de la E_a a velocidades de calentamiento, $\beta 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos para todas las velocidades ensayadas.

β	2	5	10	15	20	40
E_a (KJ mol $^{-1}$)	176	175	186	190	190	191

Tabla 3: Energía de activación calculada con el método de Horowitz y Metzger.

Método de Van Krevelen

El método de Van Krevelen (Tabla 1) se puede aplicar para la determinación de la E_a de materiales poliméricos cuando la reacción ocurre entre $0.9T_m$ y $1.1T_m$, siendo T_m la temperatura a la que la velocidad de reacción es máxima. La degradación de los materiales poliméricos generalmente ocurre en ese rango de temperaturas, lo que permite trabajar en un amplio rango de valores de α ($0.1 < \alpha < 0.9$). Los valores de la E_a pueden ser entonces calculados (Figura 4) a partir de la pendiente de la curva: $\frac{E_a}{RT_m} + 1$.

β	2	5	10	15	20	40
E_a (KJ mol $^{-1}$)	234	233	251	252	249	248

Tabla 4: Aplicación del método de Van Krevelen a diferentes velocidades de calentamiento, β ($^\circ\text{C}/\text{min}$).

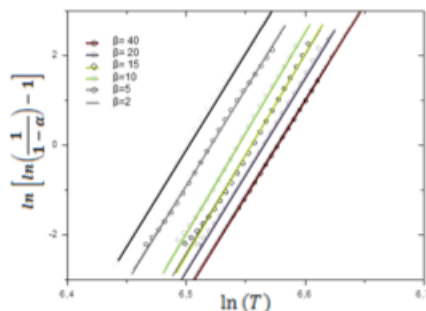


Figura 4: Aplicación del método de Horowitz y Metzger para la obtención de la E_a a velocidades de calentamiento, $\beta 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Método de Coats y Redfern

El método de Coats y Redfern (Tabla 1) requiere que se trabaje en el comienzo de la reacción y es aplicable para aquellos materiales en los cuales no se produce un cambio significativo en el mecanismo de reacción para los diferentes rangos de la degradación. A partir de las pendientes E_a/R obtenidas en la Figura 5 se obtuvieron los valores de E_a (Tabla 5).

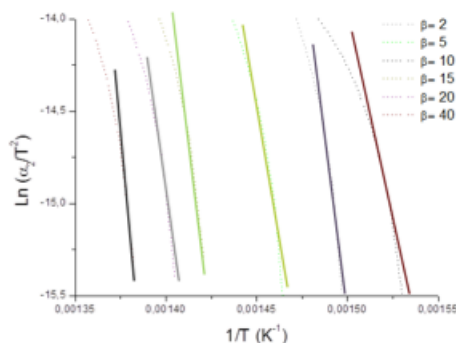


Figura 5: Aplicación del método de Coats y Redfern a diferentes velocidades de calentamiento, $\beta \text{ (}^\circ\text{C/min)}$.

β	2	5	10	15	20	40
$E_a \text{ (KJ mol}^{-1}\text{)}$	164	159	164	152	158	157

Tabla 5: Energía de activación calculada con el método de Coats y Redfern.

4.2 Métodos basados en las medidas de velocidades de calentamiento

Método de Flynn y Wall

El método de Flynn y Wall permite calcular la E_a en diferentes momentos de la reacción de degradación (a diferentes valores de α). Sin embargo, no puede aplicarse a materiales que presentan fuerte dependencia de la E_a con la β ya que no puede evaluar la influencia de la velocidad de calentamiento en el proceso de degradación. Por lo tanto, este método aporta información muy útil en aquellos procesos de degradación cuya cinética o mecanismos no se modifican apreciablemente a lo largo del proceso.

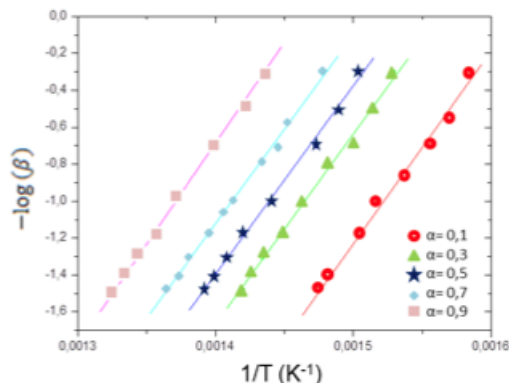


Figura 6: Aplicación del método de Flynn y Wall a diferentes α .

A partir de las pendientes $-0,457E_a/R$ obtenidas en la Figura 6 se obtuvieron los valores de E_a (Tabla 6).

β	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
E_a (KJ mol ⁻¹)	203	205	201	198	196

Tabla 6: Energía de activación calculada con el método de Flynn y Wall.

4.3 Comparación de los resultados

Una vez obtenidos los resultados de los valores de E_a calculada a través de los diferentes modelos matemáticos se realizó una representación gráfica para poder comparar los distintos modelos aplicados (Figura 7). Se puede observar que si bien todos los modelos permiten calcular un valor de E_a existes algunas diferencias entre los valores obtenidos. Es por ello que resulta interesante para la enseñanza de los modelos cinéticos aplicar un ejemplo práctico donde los estudiantes puedan observar que los modelos teóricos aplicado a un mismo polímero muestran algunas diferencias.

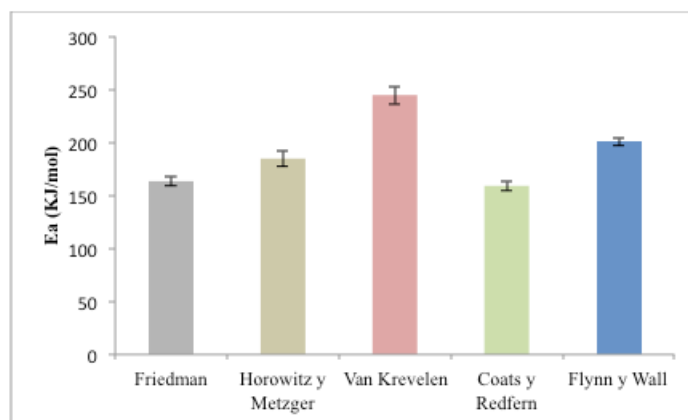


Figura 7: Valores de E_a obtenidos por los diferentes métodos cinéticos.

Todos los métodos cinéticos aplicados mantuvieron la variación de la E_a con la velocidad. El método cinético de Van Krevelen es el que proporcionó los valores mayores de E_a , mientras que

el método de Friedman el método de y de Coats y Redfem presentaron valores similares y ligeramente inferiores a los obtenidos por los métodos de Horowitz y Metzger y Flynn y Wall , siendo también estos dos últimos muy similares entre ellos. La similitud de los resultados encontrados por estos dos últimos métodos resulta interesante desde el punto de vista de que el método de Horowitz y Metzger está basado en el grado de avance a diferentes velocidades, mientras que el método de Flynn y Wall está basado en las medidas de velocidades de calentamiento.

5 Conclusiones

El presente trabajo muestra un ejemplo práctico de la aplicación de la determinación de parámetros cinéticos de la degradación térmica de polímeros mediante distintos métodos cinéticos. El hecho de ensayar un material y a partir de los datos obtenidos representar los distintos modelos enseñados, resulta un ejemplo práctico para enseñarle a los estudiantes los distintos modelos cinéticos de degradación térmica. De los resultados obtenidos, se puede concluir que la aplicación de distintos modelos cinéticos, ya sean basados en el grado de avance de la reacción a diferentes velocidades o bien en la medida de la velocidad de calentamiento, resultan una herramienta útil para los estudiantes de Ingeniería de Materiales de segundo y tercer ciclo para calcular la Energía de activación aparente de los materiales poliméricos y así poder inferir en la estabilidad térmica de éstos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia por el apoyo prestado a través del proyecto MAT2011-28468-C02-02. Marina Patricia Arrieta ha sido becada por la Generalitat Valenciana para una beca para la formación de personal investigador en centros de investigación de la Comunitat Valenciana, dentro del programa Santiago Grisolia (GRISOLIA/2011/007).

Referencias

- [1] R. Balart-Gimeno, J. López-Martínez, D. García-Sanoguera, F. Parres-García. Ed. Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros. Universidad Politécnica de Valencia: Valencia. (2003).
- [2] R. Balart, et al. Eds. Introducción a la ciencia e ingeniería de polímeros. Alfagràfic S.A: Alcoy. (2001).
- [3] D. Stojakovic, B. Bugarski, N. Rajic. A kinetic study of the release of vanillin encapsulated in Carnauba wax microcapsules. *Journal of Food Engineering*. **109**, 640–642 (2012).
- [4] P. M. Stefani, et al. Thermogravimetric analysis of composites obtained from sintering of rice husk-scrap tire mixtures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **81**(2), 315–320 (2005).
- [5] A. Jiménez, et al. Kinetic analysis of the thermal degradation of PVC plastisols. *Journal of Applied Polymer Science*. **73**(6), 1069–1079 (1999).
- [6] A. Jiménez, et al. New mathematical model on the thermal degradation of industrial plastisols. *Journal of Applied Polymer Science*, **60**(12), 2041–2048 (1996).
- [7] R. Balart, et al. Kinetic analysis of thermal degradation of recycled polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene mixtures from waste electric and electronic equipment. *Polymer Degradation and Stability*, **91**(3), 527–534 (2006).
- [8] M. Peltzer, et al. Evaluation of the melt stabilization performance of hydroxytyrosol (3,4-dihydroxy-phenylethanol) in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, **95**(9), 1636–1641 (2010).
- [9] A. Jiménez, et al. A. D’Amore and G. Zaikov, Editors, Nova Publisher: Ney York. 107–121 (2006).
- [10] M. Peltzer, J. R. Wagner, A. Jiménez. Thermal characterization of UHMWPE stabilized with natural antioxidants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **87**(2), 493–497 (2007).
- [11] J. Andrade, et al. Study of thermal decomposition of a smokeless propellant. *Quimica Nova*, **31**(2), 301–305 (2008).
- [12] J. D. Badia, et al. Thermal analysis applied to the characterization of degradation in soil of polylactide: II. On the thermal stability and thermal decomposition kinetics. *Polymer Degradation and Stability*, **95**(11), 2192–2199 (2010).

- [13] A. Jiménez, et al. Thermal degradation study of poly(vinyl chloride): kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*, **50**(9), 1565–1573 (1993).
- [14] N. A. Soto, W. R. Machado, D. L. López. Determination of Kinetics parameters in the pyrolysis of cypres pine. *Quimica Nova*, **33**(7), 1500–1505 (2010).