

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE PELICULAS DE POLIESTERES AROMATICOS

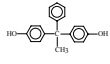


Saúl Hernández-Baquedano, M. Isabel Loría-Bastarrachea, Alex Valadez-González y Manuel Aguilar-Vega.
Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Unidad de Materiales
Calle 43 #130 Col. Chuburná de Hidalgo. C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México.

INTRODUCCION

En la actualidad varias industrias tienen gran interés en utilizar polímeros que sean capaces de soportar elevadas temperaturas y presenten resistencia a la degradación oxidativa. Una de las mejores alternativas para obtener materiales que presente dichas propiedades, consiste en sintetizar polímeros con un elevado grado de aromaticidad.¹ En el presente estudio, se prepararon películas de poliésteres obtenidos de los monómeros Bisfenol-AP (BAP), Bisfenol-Fluoreno (BF) y Dicloruro de Isoftaloilo (ISO). Debido a que los polímeros obtenidos se pretenden utilizar en procesos de separación de gases industriales a temperaturas elevadas y bajo diversas condiciones ambientales, resulta necesario estudiar su resistencia a la degradación. Las películas de los polímeros sintetizados en este trabajo fueron sometidas a un estudio de la fotodegradación mediante una cámara de envejecimiento acelerado. Con el objeto de evaluar la degradación de estas membranas se determinó el cambio en sus propiedades a diferentes tiempos de exposición, utilizando la técnica de FTIR y (TGA).

PARTE EXPERIMENTAL

Los monómeros utilizados en el presente estudio se presentan en la Tabla 1 y la formulación de las películas obtenidas a partir de los poliésteres aromáticos, se describen en la Tabla 2. Los poliésteres

Monómero	Estructura
4,4-(1-hidroxifenil)etilideno bisfenol BAP	
9,9-(hidroxifenil)fluoreno BF	
Dicloruro de Isoftaloilo ISO	

Polímero	Moles de BAP	Moles de BF	Moles de ISO
BAP/ISO	0.02	-	0.02
BAP-BF/ISO	0.01	0.01	0.02
BF/ISO	-	0.02	0.02

aromáticos se sintetizaron mediante una polimerización interfacial. En la reacción de síntesis se usó como fase orgánica 1,2-dicloroetano y como catalizador cloruro de benziltrimetilfosonio. Todos los reactivos fueron de la Aldrich, Chemical, Co.² Las películas se obtuvieron vertiendo soluciones de polímero (1 gr en 10 mL de CHCl₃) en moldes de aluminio, utilizando un medio saturado del mismo solvente. Estas películas se secaron a vacío por 24 hrs a 100°C y luego a 160°C por 24 hrs. Posteriormente se expusieron en una cámara de envejecimiento acelerado modelo QUV/SE de la Q-Panel Company de acuerdo a la norma ASTM G 53-88.³ Como fuente de radiación se utilizaron lámparas fluorescentes UVB-313. Se ensayó un ciclo en la cámara de 4 horas de irradiación UV (0.63 W/m²) a 60°C, seguidas de 4 horas de condensación a 50°C.³ Los tiempos de muestreo fueron de: 0, 7, 15, 30, 45 y 70 días de exposición. El análisis termogravimétrico se realizó en un TGA-7 (Perkin Elmer Co.), en un intervalo de 50-600°C y una velocidad de calentamiento de 10°C/min. bajo atmósfera de N₂. El análisis de infrarrojo se efectuó en un microscopio

Spectra Tech acoplado a un FTIR, marca Nicolet modelo PROTEGE 460 utilizando la técnica de Reflexión Total Atenuada (ATR).

RESULTADOS

En la tabla 3 se observa que la temperatura de descomposición (T_d), reportada por el BAP/ISO durante los dos primeros tiempos de exposición fue cercana a 496°C y que el tiempo de exposición del material aun no es suficiente para que comience a degradarse. Entre los 15 a 45 días, se puede notar un ligero incremento en la T_d, la cual podría ser debida a la formación de compuestos más estables, provenientes de posibles reacciones de entrecruzamiento que podrían estar generándose

como resultado de la degradación.⁴ Posteriormente, a los 70 días se tiene una disminución de la T_d hasta 479°C. Este comportamiento se atribuye a que el material ya alcanza un alto grado de degradación y, por lo tanto, el polímero empieza posiblemente a sufrir reacciones de ruptura de cadena.⁴ El BF/ISO sin exposición reportó una T_d de 485°C y a los 7 días de exposición se incrementa ligeramente, lo cual podría deberse al inicio de reacciones de entrecruzamiento. Puede

Tabla 3. Temperaturas de descomposición y pérdida de masa a 500°C de los poliésteres a diferentes tiempos de exposición.

Tiempo de exposición (días)	BAP/ISO T_d	BAP/ISO Pérdida de masa a 500°C	BAP-BF/ISO T_d	BAP-BF/ISO Pérdida de masa a 500°C	BF/ISO T_d	BF/ISO Pérdida de masa a 500°C
0	495.9 °C		490.6 °C	9.5 %	485.9 °C	12.8 %
7	496.8 °C	10.1 %	483.9 °C	14.3 %	491.8 °C	10.5 %
15	504.6 °C	8.2 %	494.0 °C	8.6 %	483.7 °C	11.2 %
30	505.5 °C	8.4 %	494.4 °C	9.8 %	482.0 °C	11.5 %
45	504.7 °C	8.8 %	499.7 °C	7.9 %	462.4 °C	20.4 %
70	479.2 °C	46.0 %	498.2 °C	7.6 %	459.6 °C	21.4 %

notarse que al aumentar el tiempo de exposición entre los tiempos de 15 y 30 días, existe cierta estabilidad térmica en este polímero. No obstante, a partir de los 45 días, podemos notar una caída significativa de la T_d lo que nos indica que el material presenta una pérdida de esta propiedad debido

posiblemente a reacciones de ruptura entre las cadenas poliméricas del mismo.⁴

En cuanto al copolímero BAP-BF/ISO presento una variación mínima en la T_d entre los diferentes tiempos de exposición, presentando solamente un ligero aumento en la T_d entre los tiempos 15 a 70 días debida posiblemente al comienzo de reacciones de entrecruzamiento. En cuanto al porcentaje de pérdida de masa a 500°C puede notarse que en el copolímero es bastante menor (7.6 a 9%) comparada con el BAP/ISO y el BF/ISO.

En la Figura 1 se muestra la región del espectro de infrarrojo comprendido entre 1800 y 1550 cm^{-1} para los espectros del copolímero. Se puede notar un aumento en la banda de 1630 cm^{-1} conforme aumenta el tiempo de exposición, esto es atribuido a la alta polaridad de los grupos hidroxibenzofenona, que posiblemente se forman.⁵ En general el mecanismo de degradación que predomina en estos materiales aromáticos es caracterizado por un rearrreglo en la estructura química denominado como Foto-Fries, el cual involucra el cambio del grupo acil a una posición orto.⁵

CONCLUSIONES

Los resultados del análisis térmico del copolímero indican que este presenta una mayor estabilidad térmica que los homopolíésteres en esta formulación. Sin embargo, se observó que también los homopolíésteres aromáticos, BAP/ISO y BF/ISO, presentan una buena estabilidad térmica, cuando se someten a las pruebas de intemperismo acelerado en el ciclo usado en este caso. Del análisis por FTIR podemos concluir que el mecanismo de degradación que predomina en estos polímeros, es a través de un rearrreglo denominado Foto-Fries.

REFERENCIAS

- 1.- Varkhrusheva, N.A., Zhuravleva, I.V., Rafikovi, S.R. y Pavlova, S.S., *Polym. Sci. USSR* 1984, **26**, 1.
- 2.- Morgan, P.W., *J. Macromolecular Syntheses* 1972, **4**, 29. Wiley Interscience.
3. *Standard Practice for Operating Light- and Water- Exposure Apparatus (Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials, ASTM G53-88* 1992, In annual Books of ASTM Standard. Vol. 8.03, Plastics (III). American Society for Testing Materials, Philadelphia, P.A..
- 4.- Hamid, S.H. y Amin, M.B. *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, **55**, 1385.
5. Lo, J., Lee, N. Y Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.* 1984, **29**, 35

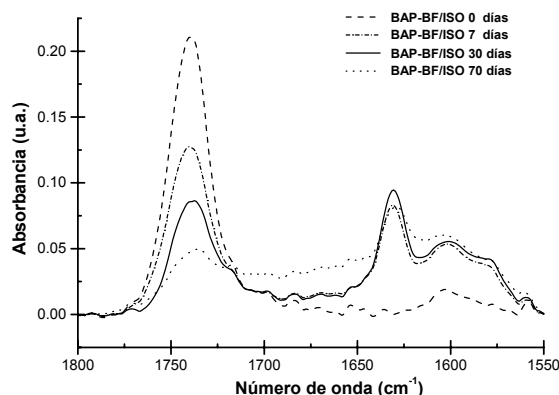


Figura 1. Espectros de FTIR del copolímero BAP-BF/ISO a diferentes tiempos de exposición.