

DEGRADACIÓN TÉRMICA DE POLIMETACRILATOS FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS ÁCIDO O AMINO, MEDIANTE TG- FTIR

J.M. Cervantes-Uc ¹, A. Licea-Claveríe ², H. Vázquez-Torres ³, J.V. Cauich-Rodríguez ^{1*}

¹ Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) Unidad de Materiales, Calle 43 No. 130 Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México, manceruc@cicy.mx; jvcr@cicy.mx

² Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados, B.C. México – aliceac@tectijuana.mx

³ Universidad Autónoma Metropolitana –Iztapalapa (UAM-I), Área de Polímeros, México, D.F. – hvto@xanum.uam.mx

Abstract- La Termogravimetría acoplada con la Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (TG/FTIR) es una técnica que ha demostrado ser una herramienta poderosa para estudiar la degradación térmica de los polímeros. En este trabajo se presenta el estudio la degradación térmica de varios polímeros con grupos ácido o amino en su estructura mediante esta técnica, así como de pruebas de FTIR y DSC de las muestras parcialmente degradadas. Los polímeros estudiados fueron: el poli(metacrilato del ácido benzoico), el poli(metacrilato del ácido butírico), el poli(metacrilato de dietilamino etilo) y el poli(metacrilato de etiltoluidin etilo). Los resultados muestran que algunos de estos polímeros se depolimerizan mientras que otros forman estructuras cíclicas de tipo anhídrido cuando son calentados en un intervalo de temperaturas de 50 a 600 °C. Asimismo, se observó la formación de poli(anhídrido metacrílico) en algunas muestras degradadas parcialmente.

Introducción

La conducta de degradación térmica de polímeros como los polimetacrilatos depende del tipo de sustituyente que forma el enlace estérico. En este sentido, algunos de ellos se degradan directamente hasta su monómero durante el calentamiento, mientras que otros sufren una ruptura del enlace éster sin generar el respectivo monómero. Asimismo, existen otros, incluyendo unos que se degradan a monómero, que experimentan la descomposición del enlace éster seguida de la eliminación de ciertas moléculas y formación de anhídridos de estructuras cíclicas [1].

Por otra parte, es un hecho conocido que la degradación térmica de polímeros que poseen grupos carboxilo en su estructura [2-5] inicia con la formación de estructuras de anhídridos cíclicos o lineales, para continuar con la fragmentación, a altas temperaturas, de las cadenas modificadas. En contraste, la degradación de polimetacrilatos con grupos amino [6] presenta una escisión del enlace éster; aunque el número de reportes con esta clase de polímeros es muy reducido como para poder establecer un mecanismo como en el caso anterior.

El objetivo de este trabajo es estudiar la degradación térmica de algunos metacrilatos, con grupos ácidos o amino en su estructura, por medio de Termogravimetría acoplada con Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (TG-FTIR), ya que esta técnica ha demostrado ser una herramienta poderosa para el estudio de la degradación térmica de polímeros [7].

Sección Experimental

Los polimetacrilatos estudiados fueron los que se muestran en la Figura 1 y las condiciones de polimerización de estos compuestos fueron reportadas anteriormente [8-9].

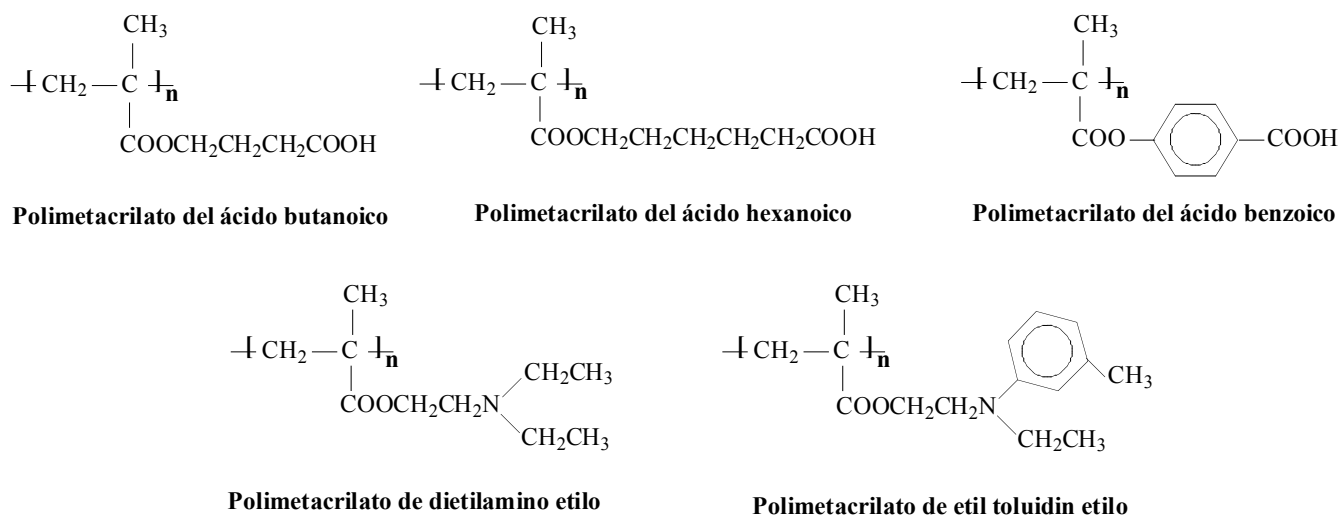


Figura 1. Estructuras de los polímeros estudiados.

El estudio de degradación térmica fue realizado utilizando Termogravimetría acoplada con Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (TG-FTIR). El sistema consistió de un TGA Pyris 1 (Perkin Elmer) y un spectrum GX FTIR System (Perkin Elmer). Las mediciones fueron realizadas en un intervalo de temperatura de 50 a 600 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 ml/min. La masa de la muestra empleada fue de 15 a 20 mg y tanto la línea de conducción de gases como la celda para gases del espectrofotómetro de infrarrojo estuvieron a una temperatura de 250 °C. Los espectros fueron obtenidos como un promedio de 8 barridos en el intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} . Se colectaron 38 espectros por muestra durante los 55 minutos de la prueba.

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se presentan los valores de la(s) temperatura(s) de descomposición obtenidas para cada uno de los polímeros utilizados.

Tabla 1. Temperaturas de descomposición del los polímeros estudiados

POLÍMERO	ABREVIATURA	T _d (°C)
Polimetacrilato del ácido butanoico	PMABu	313, 437
Polimetacrilato del ácido hexanoico	PMAHe	402
Polimetacrilato del ácido benzoico	PMABe	265, 353, 468
Polimetacrilato de dietilamino etilo	PMDEAE	393, 460
Polimetacrilato de etil toluidin etilo	PMETE	421

Los espectros de FTIR obtenidos a partir de los gases emitidos en la degradación térmica del PMABu, así como el diagrama Gram-Schmidt de éste, se muestran en la Figura 2. Como se puede apreciar en ambas figuras, hay dos emisiones de compuestos a diferentes temperaturas; en la primera de ellas hay bandas que corresponden al estiramiento C-H de metilenos (2992 y 2910 cm^{-1}) y de anhídridos a 1822 cm^{-1} . La formación de anhídridos se lleva a cabo por la condensación de los grupos carboxilo del polímero, y su emisión está relacionada con la ruptura del enlace éster del metacrilato para formar nuevos anhídridos en la cadena principal (corroborado mediante FTIR), los cuales permanecen en la muestra parcialmente degradada y no son emitidos en esta etapa.

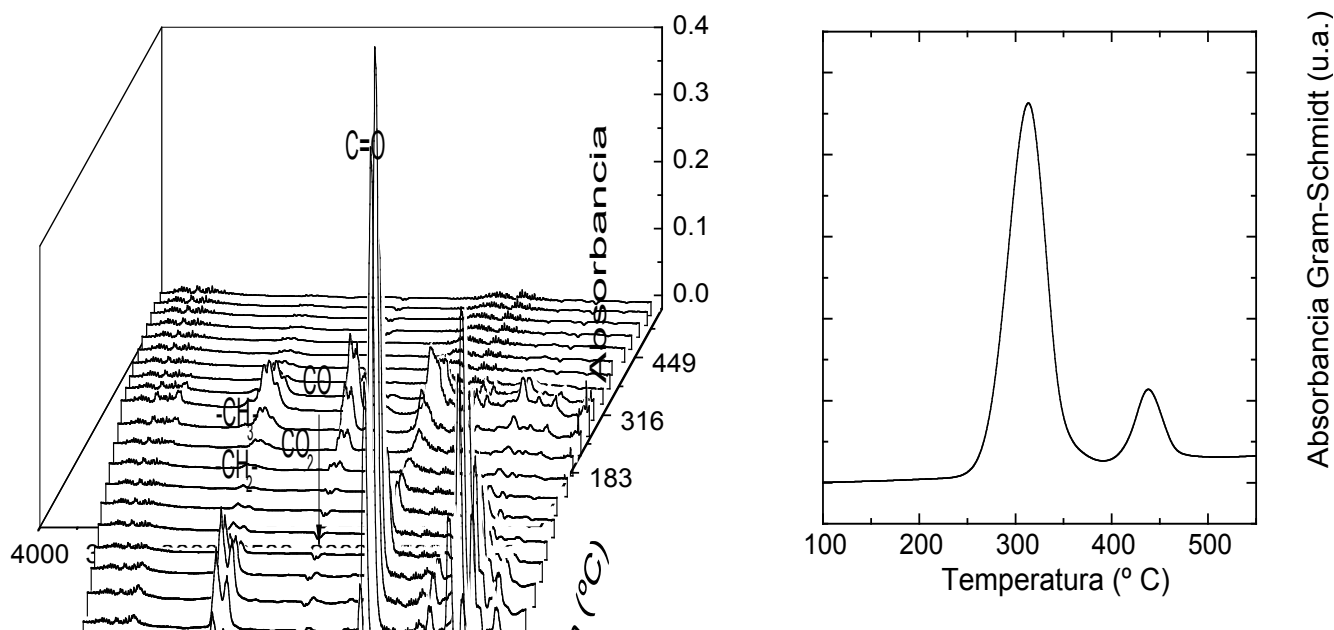


Figura 2. FTIR y diagrama Gram-Schmidt de los productos de degradación emitidos por el PMABu

La segunda emisión exhibe bandas a 2972, 2938, 2884 cm^{-1} las cuales corresponden al estiramiento C-H de metilos y metilenos, así como las bandas atribuidas al CO_2 (2360 y 2310 cm^{-1}) y al CO (2182, 2110 cm^{-1}) [10,11]. Además hay bandas en 1788, 1724 y 1645 cm^{-1} los cuales se pueden atribuir al estiramiento del carbonilo de anhídridos, del carbonilo de ésteres y a dobles enlaces, respectivamente. La emisión del CO_2 puede ser debida a la descarboxilación de los anhídridos formados en la cadena principal, la cual a su vez genera estructuras de tipo cetonas (observadas en la muestras parcialmente degradadas) [3]. Llama la atención la aparición de una pequeña señal a 3088 cm^{-1} , a pesar de no tener estructuras aromáticas, por lo que la presencia de esta banda podría estar relacionada con la generación de metano [15]. Con base en lo anterior se puede decir que la descomposición de este polímero procede de la siguiente manera: formación de anhídridos, los cuales son emanados en la primera etapa para generar más estructuras del mismo tipo y, descomposición de los anhídridos formados en la cadena principal.

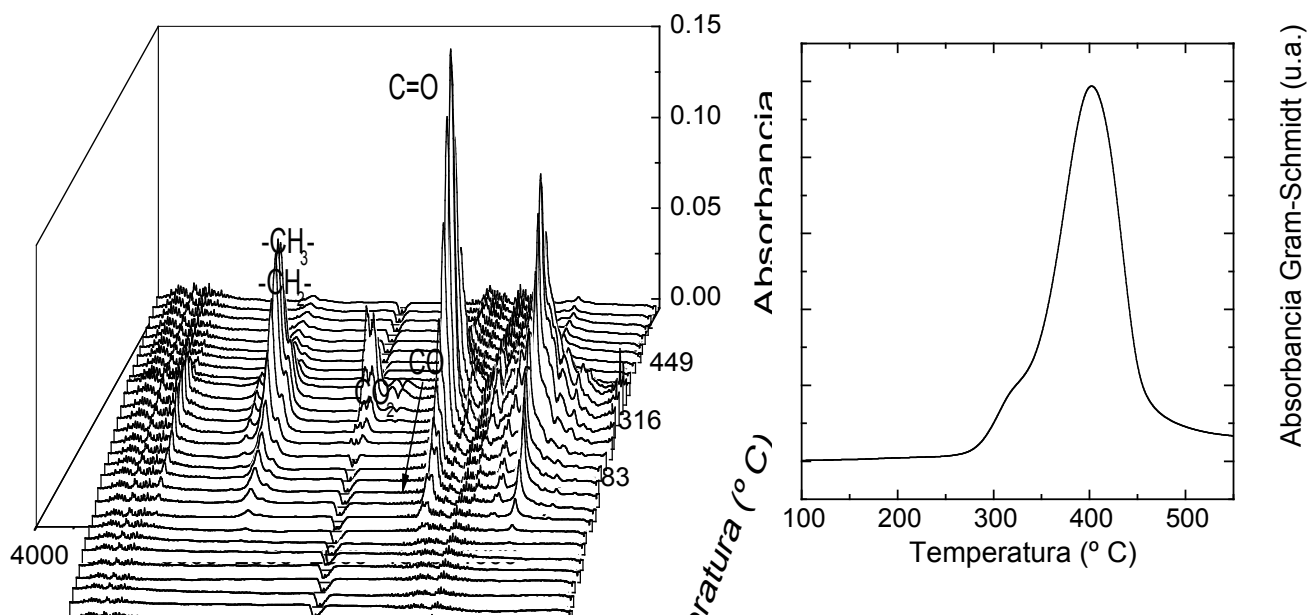


Figura 3. FTIR y diagrama Gram-Schmidt de los productos de degradación emitidos por el PMAHe.

A pesar de que las estructuras del PMABu y del PMAHe son muy similares (sólo difieren por dos metilenos), el perfil de degradación obtenido para ambos polímeros es diferente (ver Figuras 2 y 3), ya que en el primero hay dos emisiones de compuestos mientras que en el segundo sólo una. En los espectros de FTIR de los gases emitidos para el PMAHe se pueden observar bandas correspondientes al estiramiento de C-H de metilos y metilenos (2944 y 2976 cm^{-1}), así como de CO_2 (2360 y 2310 cm^{-1}) y CO (2182 y 2110 cm^{-1}). Además, los productos volatilizados muestran bandas en 1772 cm^{-1} que pueden ser de anhídridos o ésteres insaturados. De nuevo la aparición de una señal a 3086 cm^{-1} podría ser indicativa de la formación de metano en la descomposición de este polímero. Con base en lo anterior se puede decir que el mecanismo de descomposición de este polímero exhibe dos diferentes procesos que se llevan a cabo simultáneamente: escisión del enlace éster y descomposición del anhídrido formado.

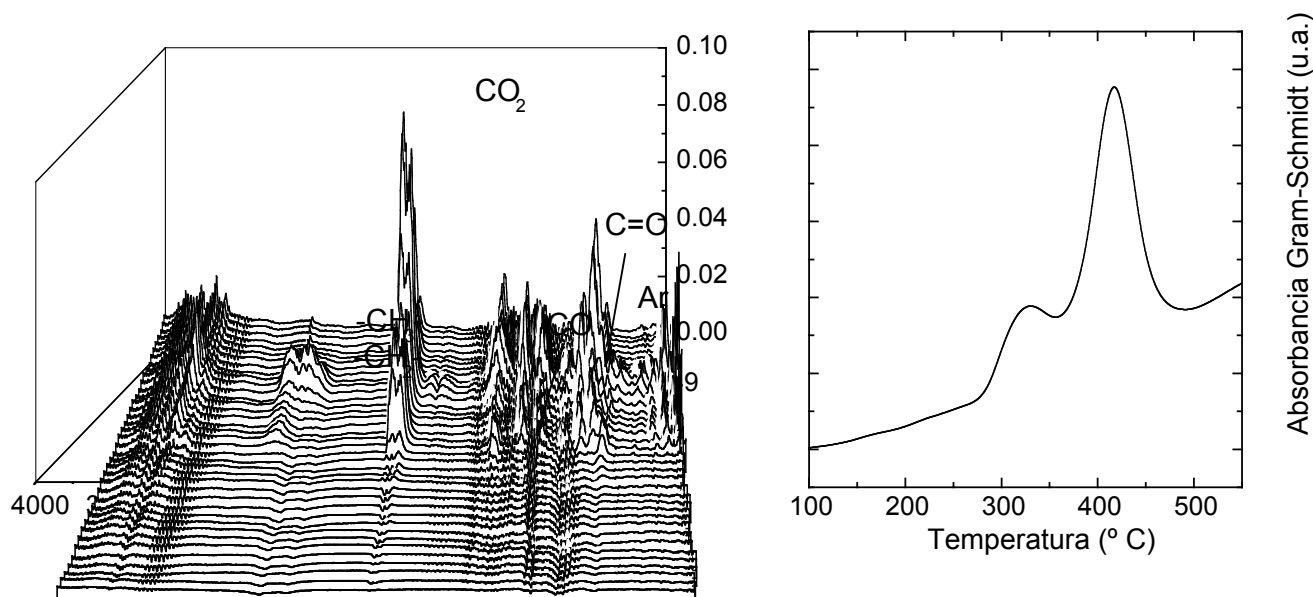


Figura 4. FTIR y diagrama Gram-Schmidt de los productos de degradación emitidos por el PMABe.

El mecanismo de degradación del PMABe es más complejo que los casos anteriores (ver Figura 4). Al parecer, en la primera etapa existe despolimerización, ya que en el gráfico Gram-Schmidt se observa un incremento monótonico de la emisión de gases al aumentar la temperatura. Asimismo, en las muestras parcialmente degradadas se puede observar la presencia de anhídridos formados por los grupos carboxilo presentes. En la segunda etapa parece haber una escisión del grupo éster, por lo que se emitirán tanto ácido 4-hidroxibenzoico (bandas en 3052 , 1602 y 1498 cm^{-1}) como los anhídridos formados previamente (banda en 1764 cm^{-1}). Además, también existe evidencia de la descarboxilación de los grupos anhídridos generados en la etapa anterior, ya que hay bandas de CO_2 a 2356 y 2316 cm^{-1} , y de CO a 2184 y 2108 cm^{-1} , y un incremento en la formación de anhídridos en las muestras parcialmente degradadas; este último fenómeno se origina ahora en la cadena principal, debido a la escisión del enlace éster. Conviene señalar que tanto la formación de anhídridos como la liberación del compuesto fenólico que da origen al metacrilato (ácido hidroxibenzoico) ya ha sido reportado por otros autores [5] durante la degradación térmica del poli(ácido *o*-metacrililoxibenzoico). En la última etapa, aunque continúa el proceso de formación y emisión de anhídridos (tanto en la muestra parcialmente degradada como en los gases emitidos) se puede mencionar que comienza un proceso de descomposición de la cadena modificada (polianhídrido metacrílico), pues se observan bandas atribuidas a compuestos aromáticos y señales que corresponden a estiramientos de C-H de metilos y metilenos. Asimismo, el proceso de descomposición de la cadena modificada ocasiona que se mantenga la emisión de CO_2 y CO.

La degradación del PMDEAE presenta tres etapas de emisión de gases bien definidas (ver Figura 5). En la primera etapa existen dos mecanismos que dominan la degradación: la ruptura de la cadena principal para dar oligómeros (metacrilatos) y la ruptura del enlace éster para formar anhídridos. La primera se corroboró por la aparición de bandas del estiramiento C-H de metilos y metilenos (2978 , 2944 , 2886 y

2814 cm^{-1}), por la del estiramiento del carbonilo del éster (1736 cm^{-1}) y por la señal correspondiente al estiramiento C-N a 1314 cm^{-1} . El segundo mecanismo se puede comprobar por la aparición del estiramiento C-H, pero sobre todo por la formación de dobles enlaces a 1640 cm^{-1} . La aparición de fragmentos de oligómeros en la descomposición de polimetacrilatos no es rara, y ya ha sido reportada previamente [12]. En la segunda etapa, la ruptura de la cadena principal continúa (se mantiene la aparición de señales del estiramiento C-H de metilos y metilenos y, sigue observándose la señal del estiramiento del éster a 1736 cm^{-1}), así como la escisión del enlace éster; aunque los anhídridos formados (comprobado por FTIR de muestras parcialmente degradadas) comienzan a descomponerse para dar lugar a CO_2 (2358 y 2308 cm^{-1}). Por último, en la tercera etapa hay emisión de metano (3082 y 3016 cm^{-1}), descomposición de los anhídridos y ruptura de cadenas. Conviene señalar que la conducta de descomposición de este polímero puede ser diferente si se analiza una muestra del polímero recién preparado pues se observó que con el tiempo este polímero tiende a entrecruzarse. Lo anterior es importante ya que se ha reportado que el grado de entrecruzamiento puede cambiar la conducta de descomposición térmica de los polimetacrilatos [13].

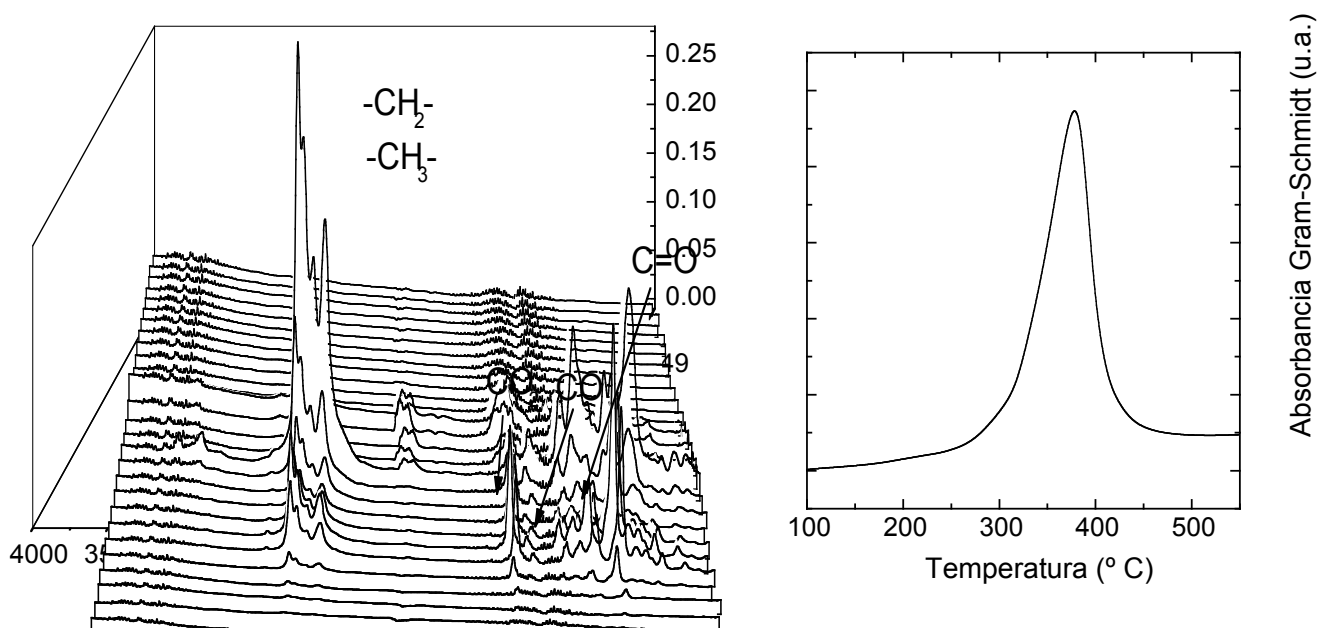


Figura 5. FTIR y diagrama Gram-Schmidt de los productos de degradación emitidos por el PMDEAE.

En el caso del PMETE (ver Figura 6) existen, al parecer, reacciones que compiten entre sí: la primera es la ruptura al azar de la cadena polimérica (se producen metacrilatos) y luego la escisión del grupo éster en dos compuestos, uno de los cuales es un compuesto amino aromático. Lo primero se comprueba por la presencia de bandas a que corresponden a los estiramientos C-H del anillo aromático (3052 cm^{-1}), C-H de metilos y metilenos (2978, 2940 y 2884 cm^{-1}), una banda a 1738 cm^{-1} asignada al estiramiento del carbonilo del éster del metacrilato y bandas a 1604 y 1494 cm^{-1} que cuales están relacionadas con el estiramiento del enlace C=C del anillo aromático. La aparición de señales a 2360 y 2310 cm^{-1} , las cuales están relacionadas con la emisión de CO_2 , pueden explicarse por la ruptura del enlace éster del metacrilato en CO_2 y un radical amino aromático tal y como se ha sugerido para otros polimetacrilatos [14].

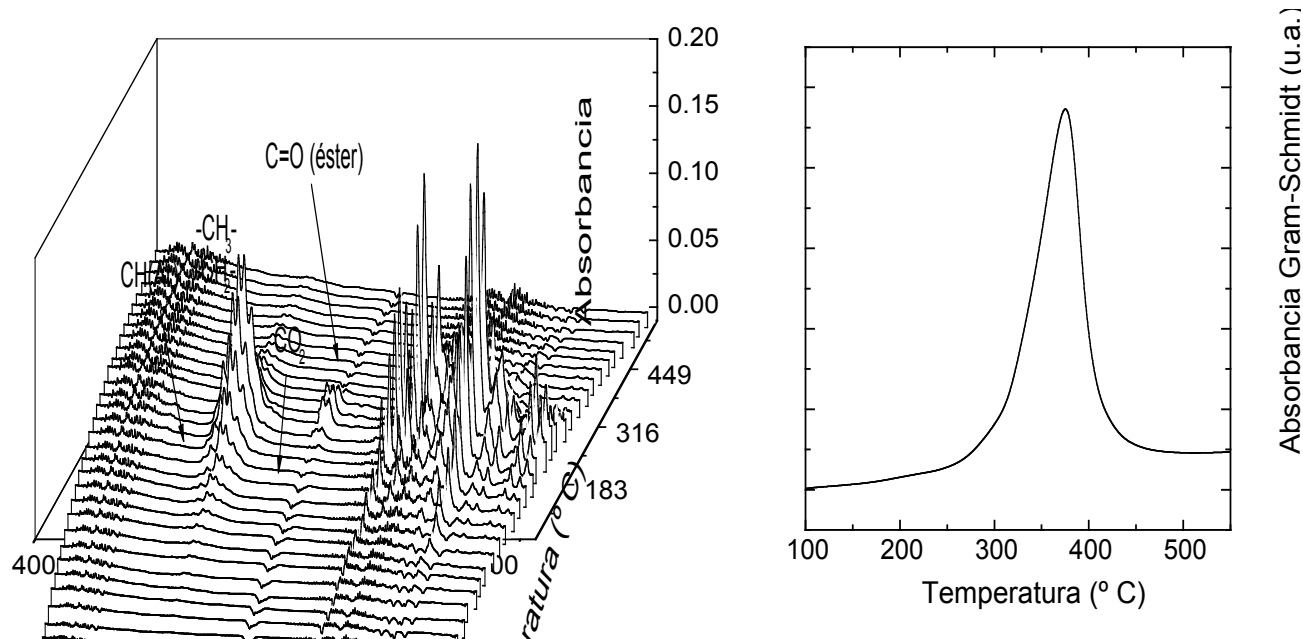


Figura 6. FTIR y diagrama Gram-Schmidt de los productos de degradación emitidos por el PMETE.

Conclusiones

Se estudió la conducta de degradación de polimetacrilatos con grupos ácidos y grupos amino en su estructura y se observó que, a excepción del PMABe a temperaturas bajas, ninguno de los polímeros presenta despolimerización que conlleve a la formación de su monómero precursor. Además se observó que en las diferentes etapas de degradación existen mecanismos que compiten entre sí, como la ruptura de la cadena principal, escisión del grupo éster y formación de anhídridos, entre otros.

Referencias

1. M. Co_kun, I. Erol, M. F. Coskun, K. Demirelli. *Polym. Deg. Stab.* 2002, 78, 49.
2. D.H. Grant, N. Grassie. *Polymer* 1960, 1, 125.
3. C.A. Fyfe, M.S. McKinnon. *Macromolecules* 1986, 19, 1909.
4. M.C. McGaugh, S. Kottle. *Polymer Letters* 1967, 5 817.
5. J. San Román, E. López Madruga, L. Pargada. *Polymer* 1987, 28, 315.
6. S. Zulfiqar, M. Zafar-uz-Zaman, A. Munir, I.C. McNeill. *Polym. Deg. Stab.* 1997, 55, 89.
7. C.A. Wilkie. *Polym. Deg. Stab.* 1999, 66, 301
8. A. Licea-Claverie, E. Rogel-Hernández, J.A. López-Bravo, L.A. Castillo-Arámbula, J.M. Cornejo-Bravo, K.F. Arndt, *Des. Monomers Polym.* 2003, 6, 67.
9. J.M. Cervantes-Uc. Tesis doctorado, UAM-Iztapalapa, 2005.
10. F. Barontini, K. Marsanich, V. Cozzani. *J. Therm. Anal. Cal.* 2004, 78, 599.
11. M. Sikorska-Iwan, R. Mrozek-Lyszczyk. *J. Therm. Anal. Cal.* 2004, 78, 487.
12. F. Bertini, G. Audisio V.V. Zuev. *Polym. Deg. Stab.* 2005, 89, 233.
13. G.F. Levchik, K. Si, S.V. Levchik, G. Camino, C.A. Wilkie. *Polym. Deg. Stab.* 1999, 65, 295.
14. S. Zulfiqar, A. Piracha, K. Masud. *Polym. Deg. Stab.* 1996, 52, 89.
15. G. Janowska, L. Slusarski. *J. Therm. Anal. Cal.* 2001, 65, 205.