

CP-CT-6

**MECANISMO Y CONSTANTE DE VELOCIDAD DE DEGRADACIÓN TÉRMICA
DE LA POLI(EPICLORIDRINA-co-ÓXIDO DE ETILENO) ESTUDIADO POR
PIROLISIS-GC-MS**

M.A. Soto-Oviedo ¹, R.S. Lehrle ², I.W. Parsons ³, M.-A. De Paoli ^{1*}

^{1,*} *Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, Instituto de Química, Unicamp, C.P. 6415, 13083-970 Campinas, SP, Brasil*

² *School of Manufacturing & Mechanical Engineering, University of Birmingham, Birmingham, B15 2TT, UK*

³ *School of Chemistry, University of Birmingham, Birmingham, B15 2TT, UK*

La caracterización de los productos de degradación desde la pirolisis del elastómero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) es de interés debido a ser utilizado en la área de baterías y dispositivos. Esto debido a la buena conductividad iónica cuando el polímero esta acompañado con sales inorgánicas a temperatura ambiente, lo que permite su utilización como un electrolito polimérico en estado sólido [1,2]. Como una estabilidad térmica del polímero es requerida para esas aplicaciones, la caracterización de los productos volátiles y la medida de la constante de velocidad específica de degradación, ayuda a entender cuales factores son los responsables por la degradación térmica del material. El objetivo del presente trabajo es estudiar la degradación térmica del elastómero por la técnica de pirolisis-cromatografía gaseosa-espectrometría de masa, pirolisis-GC-MS, y estudiar la constante de velocidad de degradación (k) a través de los métodos de Ericsson, Guggenheim y Kezdy, Jaz & Bruylants[3].

El elastómero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (50/50) fue utilizado como cedido por la Daiso Co. El pirolisador, el instrumento GC-MS y la técnica de deposición de la muestra sobre el filamento son descritos en la referencia [4].

En la pirolisis del elastómero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) a diferentes temperaturas, un pico sin resolución fue obtenido para las diferentes temperaturas estudiadas, donde la corriente iónica total (TIC) incluye todos los componentes volátiles. Por este motivo, la selección de una corriente iónica (SIC) fue utilizada para estudiar un

producto específico por medio del ion característico. Para la pirolisis a 350°C fue obtenido en la SIC ions de m/z 35 y m/z 37, lo cual proporcionó evidencias que el Cl⁻ es uno de los principales productos de degradación del elastómero a bajas temperaturas, y para la pirolisis a 450°C ions de m/z 35, 36, 37 y 38 fueron obtenidos, correspondiendo a $^{35}\text{Cl}^+$, H^{35}Cl^+ , $^{37}\text{Cl}^+$ y H^{37}Cl^+ , respectivamente, evidenciando la producción de HCl a altas temperaturas. En este trabajo, un gran número de SIC fue estudiado para conocer otras moléculas que son producidas durante la degradación térmica del material. Las observaciones sugieren la formación de un amplio número de cloro-hidrocarburos e hidrocarburos de baja masa molar durante la degradación térmica del material. Eso ocurre por una despolimerización de los macroradicales formados por un rompimiento homolítico de los enlaces C-O y C-C, y por la abstracción de hidrógeno desde un átomo de carbono adyacente al enlace C-O, principal proceso para la formación de volátiles.

La pirolisis secuencial del elastómero fue utilizada para estimar la constante de velocidad de degradación. Para cada muestra una secuencia de 15 pirolisis, cada una de 2 s, fue realizada a diferentes temperaturas y el cronograma correspondiente fue completamente obtenido antes de realizar una nueva pirolisis. La área de cada pico fue medida y un gráfico acumulativo de pirolisis fue realizado para cada temperatura. La evaluación de la constante de degradación del elastómero fue determinada por los métodos de Ericsson, Guggenheim y Kezdy-Jaz-Bruylants, y los valores medios obtenidos para la constante (k) fueron 0.16 ± 0.025 , 0.25 ± 0.026 , y $0.55 \pm 0.17 \text{ s}^{-1}$ para 350, 387, y 400°C, respectivamente. Los diferentes valores de la constante son debido a la diferencia en los valores del limite asintótico del rendimiento total de los productos obtenido para cada método. Los altos valores de la constante sugieren que el elastómero presenta una muy baja estabilidad térmica.

Agradecimientos: FAPESP por la beca de estudio (Proc. N° 98/14198-5), CNPq y PRONEX por el apoyo financiero, y Daiso Co. Ltda., Osaka-Japón, por la muestra de borracha.

Referencias

- ¹ Nogueira, A.F.; De Paoli, M.-A., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2000; 61:135.
- ² De Paoli, M.-A.; Nogueira, A.F.; Machado, D.A.; Longo, C., *Electrochim. Acta.* 2001; 46: 4243.
- ³ Bate, D.M.; Lehrle, R.S.; Pattenden, C.S.; Place, E.J., *Polym. Degrad. Stab.* 1998; 62: 73.
- ⁴ Dadvand, N.; Lehrle, R.S.; Parsons, I.W.; Rollinson, M., *Polym. Degrad. Stab.* 1999; 66: 247.