

ESCOLA POLITÈCNICA SUPERIOR D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA



**MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA, PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN
DE MATERIALES**

TESINA FINAL DE MÁSTER

**“ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DEGRADACIÓN TÉRMICA DE
UN ACRINOLITRILO BUTADIENO ESTIRENO (ABS)
RECICLADO MEDIANTE TERMOGRAVIMETRÍA”**

Autor:

Aarón Pérez Fernández

Tutores:

Dr. Vicent Fombuena Borrás

Dr. Daniel García García

Fecha de presentación:

Julio 2020

RESUMEN

Este trabajo presenta un estudio cinético en profundidad de la degradación térmica del polímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) reciclado. Se han utilizado datos de termogravimetría no isotérmica (TGA) en presencia de nitrógeno, a diferentes velocidades de calentamiento comprendidas entre 2 y 30 K min⁻¹ para obtener la energía de activación aparente (E_a) del proceso de degradación térmica del ABS mediante métodos isoconversionales libres (diferenciales e integrales). Entre otros, se ha utilizado el método diferencial de Friedman. En cuanto a los métodos integrales, se han utilizado varios métodos con diferentes aproximaciones de la integral de la temperatura que han dado diferentes precisiones de la E_a . En particular, se han utilizado los métodos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y Starink. Los resultados obtenidos por estos métodos han sido comparados con el método de Kissinger basado en mediciones de temperatura pico (T_m) a la máxima velocidad de degradación. También se ha llevado a cabo un análisis cinético combinado (CKA) utilizando una expresión modificada derivada de la ecuación general de Sestak-Berggren con excelentes resultados en comparación con los métodos anteriores. Los métodos isoconversionales han revelado una variación insignificante de E_a con la conversión. Además, el modelo de reacción ha sido evaluado calculando las funciones características de “ $y(\alpha)$ ” y “ $z(\alpha)$ ”, y comparándolas con algunas gráficas maestras, lo que ha dado como resultado un modelo de reacción de orden n^{th} con $n = 1.4950$, permitiendo calcular el factor preexponencial (A) de la constante de Arrhenius. Los resultados han mostrado que la E_a de la degradación térmica del ABS ha sido de 163.3 kJ mol⁻¹, mientras que ln A ha sido de 27.5410 (A en min⁻¹). Los valores predichos obtenidos mediante la integración de la expresión cinética general con el triplete cinético calculado, están en total acuerdo con los datos experimentales, lo que demuestra la exactitud de los parámetros cinéticos obtenidos.

SUMMARY

This work presents an in-depth kinetic study of the thermal degradation of recycled acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) polymer. Non-isothermal thermogravimetry (TGA) data in nitrogen atmosphere, at different heating rates comprised between 2 and 30 K min⁻¹ were used to obtain the apparent activation energy (E_a) of the thermal degradation process of ABS by isoconversional (differential and integral) model-free methods. Among others, the differential Friedman method was used. Regarding integral methods several methods with different approximations of the temperature integral were used which gave different accuracies in E_a . In particular, the Flynn-Wall-Ozawa (FWO), the Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and the Starink methods were used. The results obtained by these methods were compared to the Kissinger method based on peak temperature (T_m) measurements at the maximum degradation rate. Combined Kinetic Analysis (CKA) was also carried out by using a modified expression derived from the general Sestak-Berggren equation with excellent results compared with the previous methods. Isoconversional methods revealed negligible variation of E_a with the conversion. Furthermore, the reaction model was assessed by calculating the characteristic $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ functions and comparing them with some master plots, resulting in a n^{th} order reaction model with $n = 1.4950$, which allowed calculating the pre-exponential factor (A) of the Arrhenius constant. The results showed that E_a of the thermal degradation of ABS was 163.3 kJ mol⁻¹, while $\ln A$ was 27.5410 (A in min⁻¹). The predicted values obtained by integration of the general kinetic expression with the calculated kinetic triplet, were in full agreement with the experimental data, thus giving evidence of the accuracy of the obtained kinetic parameters.

RESUM

Este treball presenta un estudi cinètic en profunditat de la degradació tèrmica del polímer acrilonitril-butadié-estiré (ABS) reciclatge. S'han utilitzat dades de termogravimetria no isotèrmica (TGA) en atmosfera de nitrogen, a diferents velocitats de calfament compreses entre 2 i 30 K min⁻¹ per a obtenir l'energia d'activació aparent (E_a) del procés de degradació tèrmica del ABS per mitjà de mètodes isoconversionals (diferencials i integrals) sense models. Entre altres, s'ha utilitzat el mètode diferencial de Friedman. Quant als mètodes integrals, s'han utilitzat diversos mètodes amb diferents aproximacions de la integral de la temperatura que van donar diferents precisions en E_a . En particular, s'han utilitzat els mètodes de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) i Starink. Els resultats obtinguts per estos mètodes han sigut comparats amb el mètode de Kissinger basat en mesuraments de la temperatura pic (T_m) a la màxima velocitat de degradació. També s'ha dut a terme una anàlisi cinètica combinat (CKA) utilitzant una expressió modificada derivada de l'equació general de Sestak-Berggren amb excel·lents resultats en comparació amb els mètodes anteriors. Els mètodes isoconversionals han revelat una variació insignificant de E_a amb la conversió. A més, el model de reacció ha sigut avaluat calculant les funcions característiques de $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$, i comparant-les amb algunes gràfiques mestres, la qual cosa ha donat com resultat un model de reacció d'ordre n^{th} amb $n = 1.4950$, que va permetre calcular el factor preexponencial (A) de la constant d'Arrhenius. Els resultats van mostrar que E_a de la degradació tèrmica de l'ABS han sigut de 163.3 kJ mol⁻¹, mentre que els de ln A han sigut de 27.5410 (A en min⁻¹). Els valors predits obtinguts per mitjà de la integració de l'expressió cinètica general amb el triplet cinètic calculat, estan en total acord amb les dades experimentals, la qual cosa demostra l'exactitud dels paràmetres cinètics obtinguts.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	2
SUMMARY	3
RESUM	4
ABREVIATURAS Y TÉRMINOS	7
LISTADO DE FIGURAS	8
LISTADO DE TABLAS	10
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LOS POLÍMEROS	12
1.1.1. CLASIFICACIÓN DE POLÍMEROS	13
1.1.2. PROCESOS DE OBTENCIÓN	15
1.2. ACRILONITRILO BUTADIENO ESTIRENO (ABS).....	17
1.2.1. ESTRUCTURA BASE DEL ABS	17
1.2.1. PROPIEDADES	18
1.2.2. APLICACIONES.....	20
1.3. PROCESO DE DEGRADACIÓN TÉRMICA DE POLÍMEROS.....	22
1.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	23
1.3.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	24
1.4. MODELOS DE DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS EN LA DEGRADACIÓN TÉRMICA.....	24
1.4.1. MÉTODOS ISOCONVERSIONALES	25
1.4.2. ANÁLISIS CINÉTICO COMBINADO (CKA).....	30
1.4.3. MÉTODO DE CRIADO Y MAQUEDA.....	33
2. EXPERIMENTAL.....	36
2.1. MATERIALES	37
2.2. ANÁLISIS TÉRMICO DE LA DEGRADACIÓN	37
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39

3.1. DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN APARENTE DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DEL ABS	40
3.1.1. MÉTODOS ISOCONVERSIONALES	40
3.1.2. MÉTODO DE ANÁLISIS CINÉTICO COMBINADO	48
3.2. DETERMINACIÓN DEL MODELO DE REACCIÓN DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DEL ABS50	
4. CONCLUSIONES	56
4.1. CONCLUSIONES DEL PROYECTO	57
5. BIBLIOGRAFÍA.....	58

ABREVIATURAS Y TÉRMINOS

Término	Abreviatura
Acrilonitrilo butadieno estireno	<i>ABS</i>
Análisis Cinético Combinado	<i>CKA</i>
Análisis Termogravimétrico	<i>TGA</i>
Constante cinética	<i>k</i>
Conversión	<i>α</i>
Conversión constante	<i>α_c</i>
Conversión máxima	<i>α_m</i>
Energía de activación	<i>E_a</i>
Flynn – Wall - Ozawa	<i>FWO</i>
Kissinger – Akahira - Sunose	<i>KAS</i>
Temperatura	<i>T</i>
Temperatura máxima	<i>T_m</i>
Velocidad de calentamiento	<i>β</i>

LISTADO DE FIGURAS

<i>Figura 1.1. Estructura general de un polímero y su unidad monomérica</i>	12
<i>Figura 1.2. Muestrario de plástico</i>	12
<i>Figura 1.3. Estructura de polímero termoplástico</i>	14
<i>Figura 1.4. Estructura de polímero termoestable</i>	14
<i>Figura 1.5. Estructura de polímero elastómero</i>	15
<i>Figura 1.6. Estructura química acrilonitrilo</i>	17
<i>Figura 1.7. Estructura química 1,3-butadieno</i>	18
<i>Figura 1.8. Estructura química estireno</i>	18
<i>Figura 1.9. Estructura molecular del acrilonitrilo butadieno estireno</i>	19
<i>Figura 1.10. Ejemplos de piezas fabricadas con ABS</i>	21
<i>Figura 2.1. Estructura molecular del acrilonitrilo butadieno estireno utilizado</i>	37
<i>Figura 2.2. TGA/SDTA 851 de Mettler Toledo</i>	38
<i>Figura 3.1. Conversión frente temperatura de degradación del ABS a diferentes velocidades de calentamiento</i>	40
<i>Figura 3.2. Gráfica de la primera derivada de α con respecto a la temperatura ($d\alpha/dT$) vs temperatura</i>	41
<i>Figura 3.3. Representación de $\ln\beta T_m^2$ frente $1/T_m$ aplicando el método de Kissinger correspondiente a la degradación del ABS reciclado a diferentes velocidades de calentamiento β.</i>	43
<i>Figura 3.4. Explicación gráfica del tiempo correspondiente al ancho total a la mitad del máximo para la degradación cinética del ABS reciclado obtenido de la $d\alpha/dT$ vs la curva de T a una velocidad de calentamiento constante de 15 K min^{-1}</i>	44
<i>Figura 3.5. Representación de $\Delta tFWHM$ vs $1/T_m$ para comprobar que el proceso de degradación ocurre en un único paso.</i>	45
<i>Figura 3.6. Representación gráfica de $\ln\beta d\alpha/dT$ vs $1/T$ (Método de Friedman)</i>	46
<i>Figura 3.7. Representación gráfica de $\ln(\beta)$ vs $1/T$ (Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO))</i>	46
<i>Figura 3.8. Representación gráfica de $\ln\beta T^2$ vs $1/T$ (Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS))</i>	46
<i>Figura 3.9. Representación gráfica de $\ln\beta T^{1.92}$ vs $1/T$ (Método de Starink)</i>	46
<i>Figura 3.10. Ajuste lineal correspondiente al Análisis Cinético Combinativo de la degradación térmica del ABS reciclado a diferentes velocidades de calentamiento, β, usando la ecuación 3.27.</i>	49

- Figura 3.11.** Cálculo de las funciones $y(\alpha)$ para la degradación térmica del ABS reciclado a diferentes velocidades de calentamiento como función de la conversión, α , usando la ecuación 4.28. 51
- Figura 3.12.** Cálculo de las funciones $z(\alpha)$ para la degradación térmica del ABS reciclado a diferentes velocidades de calentamiento como función de la conversión, α , usando la ecuación 4.34. 51
- Figura 3.13.** Comparación de los gráficos calculados con los diagramas maestros del modelo de reacción de orden n . Funciones $y(\alpha)$ normalizadas con diferentes velocidades de calentamiento β : \square 30 K min⁻¹, \bullet 25 K min⁻¹, \triangle 20 K min⁻¹, \blacktriangledown 15 K min⁻¹, \diamond 10 K min⁻¹, \blacktriangleleft 5 K min⁻¹ y \triangleright 2 K min⁻¹ 53
- Figura 3.14.** Comparación de los gráficos calculados con los diagramas maestros del modelo de reacción autocatalítico con diferentes parámetros de exponente. Funciones $y(\alpha)$ normalizadas con diferentes velocidades de calentamiento β : \square 30 K min⁻¹, \bullet 25 K min⁻¹, \triangle 20 K min⁻¹, \blacktriangledown 15 K min⁻¹, \diamond 10 K min⁻¹, \blacktriangleleft 5 K min⁻¹ y \triangleright 2 K min⁻¹ 53
- Figura 3.15.** Comparación de los datos experimentales (símbolos) y la predicción del modelo (líneas) con el triplete cinético calculado para la degradación térmica del ABS reciclado a diferentes velocidades de calentamiento β : \square 30 K min⁻¹, \bullet 25 K min⁻¹, \triangle 20 K min⁻¹, \blacktriangledown 15 K min⁻¹, \diamond 10 K min⁻¹, \blacktriangleleft 5 K min⁻¹ y \triangleright 2 K min⁻¹. Considerando los diferentes modelos de reacción de orden n^{th} 54
- Figura 3.16.** Comparación de los datos experimentales (símbolos) y la predicción del modelo (líneas) con el triplete cinético calculado para la degradación térmica del ABS reciclado a diferentes velocidades de calentamiento β : \square 30 K min⁻¹, \bullet 25 K min⁻¹, \triangle 20 K min⁻¹, \blacktriangledown 15 K min⁻¹, \diamond 10 K min⁻¹, \blacktriangleleft 5 K min⁻¹ y \triangleright 2 K min⁻¹. Considerando los diferentes modelos de reacción autocatalítica 55

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1. <i>Propiedades mecánicas generales del ABS</i>	19
Tabla 1.2. <i>Propiedades eléctricas generales del ABS</i>	20
Tabla 1.3. <i>Expresiones algebraicas para $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ para algunos de los mecanismos de los procesos de estado sólido, activados por la temperatura</i>	31
Tabla 1.4. <i>Aproximaciones racionales para la integral de la temperatura con diferentes grados</i>	34
Tabla 3.1. <i>Resumen de los parámetros térmicos correspondientes a la temperatura para la velocidad de degradación máxima o máximo pico (T_m) y su correspondiente conversión (α_m) y valores de la velocidad de conversión ($d\alpha/dT$), para la degradación térmica del ABS reciclado a diferentes velocidades de calentamiento</i>	42
Tabla 3.2. <i>Resumen de los principales parámetros del Analisis Cinetico Cominado (CKA) de la degradación térmica del ABS recilado, tal como se indica en la Ecuación 4.27</i>	48
Tabla 3.3. <i>Valores experimentales correspondientes al utilizar los valores máximos de $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$ calculados para la degradación térmica del ABS reciclado a diferentes velocidades de calentamiento</i>	50
Tabla 3.4. <i>Principales parámetros cinéticos obtenidos para la degradación térmica del ABS reciclado mediante el uso de los modelos de reacción de orden n^{th} (ajuste lineal) y autocatalítico (ajuste de curva no lineal), obtenidos para diferentes velocidades de calentamiento.</i>	52

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Descripción general de los polímeros

Los polímeros son grandes moléculas que están formadas por la unión de muchas unidades repetitivas. Generalmente, los polímeros son formados a través de uniones covalentes entre los átomos de carbono, constituyendo la columna vertebral de la cadena polimérica. El polímero repite la estructura de un monómero, siendo éste la unidad más simple.

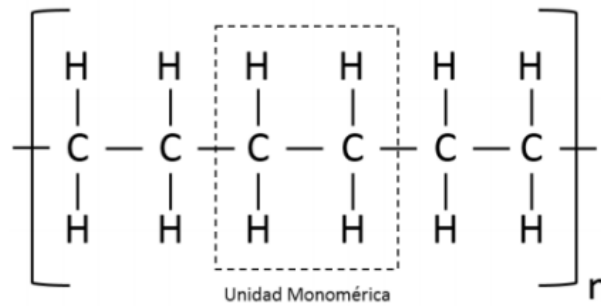


Figura 1.1. Estructura general de un polímero y su unidad monomérica

Los polímeros pueden ser naturales o sintéticos. Mientras que los polímeros sintéticos pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos, los naturales son comúnmente llamados biopolímeros.

Los polímeros pueden ser fabricados en diversas formas como: plásticos sólidos, fibras, espumas, películas, recubrimientos y adhesivos. Obteniendo diferentes características (dureza, rigidez, flexibilidad, resistencia, etc.) en función de los polímeros utilizados.



Figura 1.2. Muestrario de plástico

1.1.1. Clasificación de polímeros

Existen diversas formas de diferenciar a los polímeros: por su método de obtención (naturales o sintéticos), por su elasticidad (elastómeros o plásticos), por el acomodamiento de las cadenas moleculares (amorfos y cristalinos), por su comportamiento térmico (elastómeros, termoplásticos o termoestables), por sus propiedades físicas, por tener diferentes unidades (homopolímeros, copolímeros o terpolímeros) o por la forma de sus cadenas moleculares (lineales, ramificados o reticulados). Todo es posible debido a la infinidad de propiedades físicas o químicas que pueden tener los polímeros, y dependiendo que características se tomen como partida se pueden clasificar de una o de otra forma.

En este caso se van a clasificar según como se comportan ante el calor, siendo dicha clasificación una de las más comunes. En este caso podemos diferenciar entre: termoplásticos, termoestables y elastómeros.

Termoplásticos: están formados por polímeros que se encuentran unidos mediante fuerzas intermoleculares o fuerzas de Van de Waals, formando estructuras lineales o ramificadas. Teniendo en cuenta el grado de las fuerzas intermoleculares que se producen entre las diferentes cadenas poliméricas, pueden formarse dos tipos de estructuras, estructuras amorfas o estructuras cristalinas, pudiendo estar ambas presentes un mismo material termoplástico.

- Estructura amorfa: las cadenas poliméricas se encuentran liadas, aportando propiedades elásticas.
- Estructura cristalina: las cadenas poliméricas se encuentran ordenadas y compactas, diferenciando dentro de estas dos estructuras: lamelar y micelar. Esta estructura aporta propiedades mecánicas de resistencia frente a esfuerzos o cargas, así como resistencia a temperatura.

Este tipo de polímero requiere calor para poder ser conformado y tras el enfriamiento mantienen la forma. Al aplicarle calor la estructura se ablanda hasta su fundición y al solidificar se endurecen, siendo estos procesos reversibles. Algunos ejemplos de polímeros termoplásticos son: polietileno (PE), poliamida (PA), cloruro de polivinilo (PVC) o polipropileno (PP) entre otros.

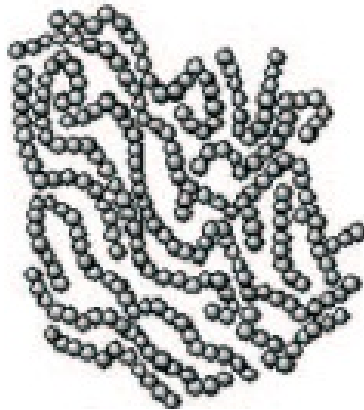


Figura 1.3. Estructura de polímero termoplástico

Termoestables: están formados por polímeros que se encuentran unidos mediante enlaces químicos adquiriendo una estructura final altamente reticulada. Debido a esta estructura obtienen propiedades mecánicas superiores a la de los materiales termoplásticos o elastómeros. Por el contrario, poseen una baja elasticidad debido a la reticulación de las cadenas.

Uno de los parámetros característicos de los materiales termoestables es el punto de gelificación o punto de gel, refiriéndose al momento en el que el material se transforma irreversiblemente de un estado líquido-viscoso a un estado sólido durante el proceso de curado o reticulado. Algunos ejemplos de polímeros termoplásticos son: resinas epoxi, fenólicas, poliéster insaturado, etc.

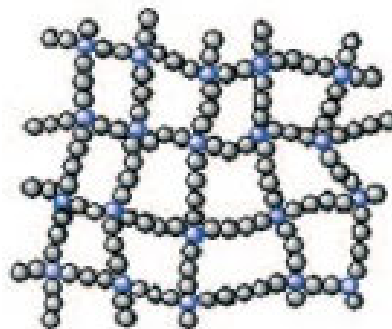


Figura 1.4. Estructura de polímero termoestable

Elastómeros: están formados por polímeros que se encuentran unidos por medio de enlaces químicos adquiriendo una estructura final ligeramente reticulada. La principal característica de los elastómeros es su alta elongación o elasticidad y flexibilidad que disponen dichos materiales frente a cargas antes de fracturarse o romperse.

En función de la distribución y grado de unión de los polímeros, las características o propiedades de este tipo de polímero puede asemejarse a la de los materiales termoestables o termoplásticos, de esta forma se pueden clasificar en:

- Elastómeros termoestables: aquellos que al aportar calor no se funden o se deforman.
- Elastómeros termoplásticos: aquellos que al aportar calor se funden y se deforman.

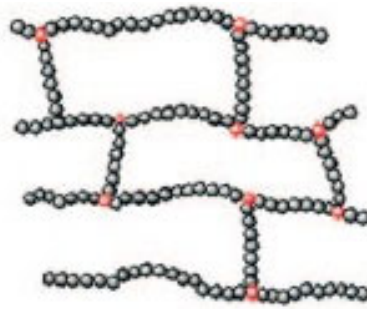


Figura 1.5. Estructura de polímero elastómero

Algunos de los materiales elastómeros son: Goma natural, Poliuretanos, Polibutadieno, Neopreno, etc.

Los polímeros son utilizados actualmente debido a la gran versatilidad que pueden ofrecer y a la adaptación de estos a las características que uno necesite. Esto se puede conseguir mediante la elección del monómero adecuado y controlando los siguientes aspectos:

- Grado de polimerización: según las condiciones de síntesis se pueden obtener longitudes de las cadenas moleculares de diferente tamaño y por tanto con propiedades ligeramente diferentes.
- Entramado “branching”: creación de uniones entre diferentes cadenas del mismo polímero para aumentar su dureza y punto de fusión.
- Uniones puente “Cross-linking”: permite aumentar considerablemente la dureza y la resistencia al desgaste mediante la creación de puentes entre las cadenas poliméricas con el reactivo utilizado, un ejemplo clásico podría ser la vulcanización del caucho usando azufre.

1.1.2. Procesos de obtención

Gran porcentaje de los polímeros provienen principalmente del petróleo. Tras realizar el “cracking” y el “reforming” se obtienen moléculas sencillas como el etileno y el benceno, siendo

estos los compuestos de partida para la manufacturación de los polímeros. Se pueden diferenciar dos grandes métodos de polimerización: por adición y por condensación.

Polimerización por adición: las moléculas de monómero son activadas tras un efecto de la temperatura, presión o de un catalizador produciendo la ruptura de los dobles enlaces existentes y permitiendo posteriormente las uniones entre los meros completando las cadenas, siempre y cuando existen electrones libres en el terminal de la cadena polimérica en formación. La polimerización es finalizada cuando no existan electrones libres en ella, esto puede ser debido a que se combinen dos cadenas con electrones libres o que se produzca una reacción con radicales libres finalizadores, producidos por el catalizador o impurezas. Cuenta con tres etapas: iniciación, propagación y terminación.

- **Iniciación**: Aportando calor o radiación se rompen la estructura dando lugar a radicales libres que obligan al desdoblamiento del doble enlace.
- **Propagación**: Crecimiento de la cadena polimérica de un modo espontaneo.
- **Terminación**: Crecimiento de la cadena es finalizado cuando se produce la unión de un extremo de la cadena en crecimiento con un radical libre o por la unión de los extremos de dos cadenas en crecimiento simultaneo.

Polimerización por condensación: es utilizado para conseguir cadenas a partir de monómeros que no contienen enlaces dobles y liberan en la reacción una molécula pequeña. La temperatura, presión o catalizador son utilizados como mecanismo de activación, produciendo la reacción de dos grupos activos que dan lugar a un tercero que se repite en la cadena polimérica.

1.2. Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS)

1.2.1. Estructura base del ABS

El ABS es un polímero amorfo el cual procede de la emulsión o polimerización en masa de acrilonitrilo y estireno en presencia de polibutadieno.

- Acrilonitrilo: se trata de un líquido con una oscilación de tonalidad entre la incolora y un amarillo pálido, siendo volátil y soluble en agua y en los disolventes orgánicos más comunes como pueden ser el benceno, el tetracloruro de carbono, el tolueno y la acetona. Es un producto químico reactivo el cual al ser calentado o en presencia de una base fuerte, siempre y cuando no sea inhibido, se polimeriza espontáneamente. Es incompatible y reactivo con oxidantes fuertes, ácidos y bases, bromo y aminas.

Una de las técnicas más comunes para comercializarlo es a través de la amoxidación del propileno, donde el propio propileno, amonio y aire reaccionan por medio de un catalizador en un reactor de lecho fluidificado. Una vez sintetizado es usado principalmente como un comonomero en la producción de fibras acrílicas y modacrílicas. Es utilizado en la producción de plásticos, coberturas de superficie, elastómeros de nitrilo, resinas de barreras y adhesivos.

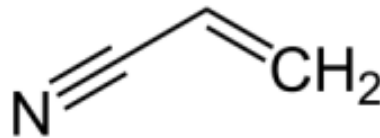


Figura 1.6. Estructura química acrilonitrilo

- Butadieno: se trata de un gas incoloro, con un olor suave y aromático, siendo altamente reactivo e inflamable. Puede ser solubilizado en alcohol y éter, pero a su vez es insoluble en agua y se polimeriza fácilmente. Gracias a sus dobles enlaces conjugados puede formar parte en multitud de reacciones.

El butadieno es obtenido comercialmente por las fracciones de craqueo de vapor de C4. Es utilizado comúnmente como monómero en la fabricación de cauchos o elastómeros sintéticos, destacando el estireno-butadieno (SBR), caucho de polibutadieno (PBR) o caucho de nitrilo (NBR).

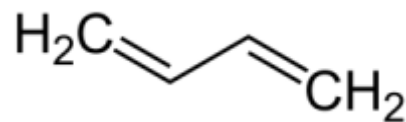


Figura 1.7. Estructura química 1,3-butadieno

- Estireno: se trata de un líquido incoloro de aroma dulce con facilidad para evaporarse. Es prácticamente insoluble en agua debido a su apolaridad, y se puede disolver en algunos líquidos orgánicos.

El estireno comercialmente puede ser obtenido a través de dos compuestos químicos: a partir de etileno y benceno o a partir del etilbenceno. La primera es a través de una polimerización y la segunda es a través de una reacción de deshidrogenación catalítica en presencia de vapor.

El monómero estireno es utilizado en la fabricación de una amplia gama de polímeros y elastómeros copolímeros. Gran parte de la producción es a través del etilbenceno, y es usado en la producción de plásticos transparentes.

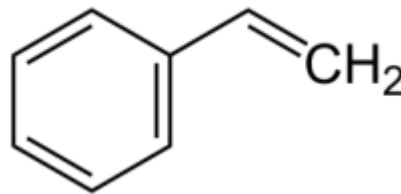


Figura 1.8. Estructura química estireno

1.2.1. Propiedades

El ABS consiste en una matriz de poli(acrilonitrilo-co-estireno) (SAN), en la que una fase de goma de poli(butadieno) (BR) es finamente dispersa y parcialmente injertada, lo que conduce a una estructura en forma de gota que contribuye positivamente a un aumento de la resistencia [1].

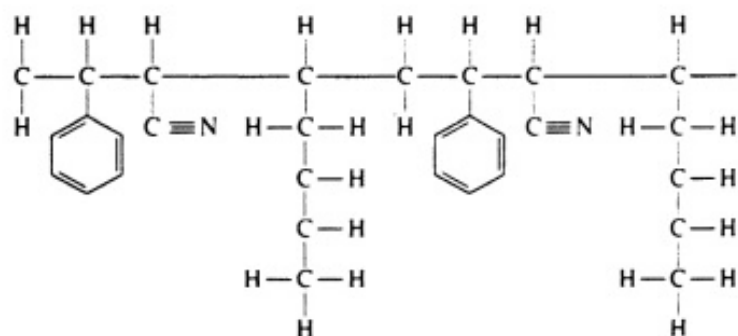


Figura 1.9. Estructura molecular del acrilonitrilo butadieno estireno

Puesto que presenta una excelente combinación de procesabilidad, propiedades mecánicas equilibradas, resistencia química y a la luz, y un precio competitivo es un plástico básico usualmente utilizado a nivel industrial. Por otra parte, el ABS es reciclable y compatible con la mayoría de los estirenos y algunos polímeros técnicos, como el policarbonato (PC) y las poliamidas (PAs) [2-4].

El ABS muestra excelentes propiedades mecánicas, gracias a los componentes químicos que lo conforman, adquiere una gran rigidez, una buena resistencia de impacto (incluso a bajas temperaturas), buenas propiedades aislantes, resistencia a la abrasión y a la tensión y una alta estabilidad dimensional. A continuación, en la Tabla 1.1 se muestran algunas de los parámetros más importantes a la hora de comparar materiales.

Tabla 1.1. Propiedades mecánicas generales del ABS

Alargamiento a la rotura	10-50 %
Límite de elongación elástico	1.7 – 6 %
Dureza Shore D	100
Módulo de flexión	1.6 – 2.4 GPa
Resistencia al Impacto Izod	200 – 215 J m ⁻¹
Resistencia a la tracción	29.8 – 43 MPa
Límite elástico	29.6 – 48 MPa
Módulo de Young	1.79 – 3.2 GPa

Nota. Datos obtenidos de Omnexus Plastics Database

En cuanto a las propiedades químicas podemos destacar la buena resistencia a ácidos y alcalinos diluidos, resistencia moderada a hidrocarburos alifáticos y una pobre resistencia a hidrocarburos aromáticos, halogenados y alcoholes. Por otro lado, si nos referimos a la estabilidad térmica el ABS es altamente sensible a procesos termo-oxidativos [5,6], y a temperaturas moderadas en el rango de 220-240 °C sufre algunos fenómenos de reticulación debido a la presencia de dobles enlaces en la fase de poli(butadieno) [7].

Tabla 1.2. Propiedades eléctricas generales del ABS

Resistencia al arco	60 – 120 s
Constante dieléctrica	2.7 – 3.2
Resistencia dieléctrica	15.7 – 34 kV mm ⁻¹
Factor de disipación	50 – 190 x10 ⁻⁴
Resistividad volumétrica	14 – 16 x10 ¹⁵ Ohm cm

Nota. Datos obtenidos de Omnexus Plastics Database

1.2.2. Aplicaciones

Gracias a todas las propiedades anteriormente mostradas en el punto anterior y en las tablas 1.1 y 1.2 hacen que el ABS sea la selección óptima para una amplia variedad de aplicaciones, como la electricidad y equipo electrónico, cajas y componentes de aparatos eléctricos, piezas y componentes para la industria automotriz, juguetes, y más recientemente, como material base para la impresión 3D debido a la moderada las temperaturas de procesamiento y el excelente acabado de la superficie que se puede lograr [8].

- Aplicaciones en automoción: es un gran sustituto de los metales, para reducir el peso de los automóviles. Fabricando con este material y algunas mezclas poliméricas: paneles de instrumentos, componentes del tablero de mandos, revestimiento de puertas y manijas, respaldos o componentes de los cinturones de seguridad, entre otros.
- Electrodomésticos: el uso de ABS en electrodomésticos incluye paneles de control de electrodomésticos, carcasas (afeitadoras, aspiradoras, procesadores de alimentos), revestimientos de refrigeradores, etc. Los bienes de consumo y del hogar son las principales aplicaciones del ABS, y las teclas de los teclados están comúnmente hechas de ABS.

- Aplicaciones eléctricas y electrónicas: el ABS proporciona un buen rendimiento general para armarios electrónicos, teclados de ordenador, ratones electrónicos, etc.
- Tuberías y accesos: estos productos son ampliamente fabricados con este material debido a que son más fáciles de instalar y no se pudren, oxidan o corroen. Con un manejo adecuado soportan cargas de tierra, y pueden resistir daños mecánicos, incluso a bajas temperaturas.

Para finalizar cabe destacar que también se usa para fabricar legos, instrumentos, equipos deportivos, herramientas de jardinería, aplicaciones médicas, compresores, etc.



Figura 1.10. Ejemplos de piezas fabricadas con ABS

1.3. Proceso de degradación térmica de polímeros

La degradación térmica es la descomposición química de los materiales cuando se aplica calor. La degradación térmica ocurre cuando un polímero, a temperaturas elevadas, comienza a experimentar en su estructura cambios químicos con la presencia de otras sustancias químicas.

La estabilidad térmica de un material plástico depende fundamentalmente de dos mecanismos. El primer mecanismo trata sobre la descomposición irreversible del propio material debido al aporte de calor, este proceso aparte de depender de la temperatura también depende del tiempo y se encuentra afectado por otros factores como puede ser la atmosfera circundante. Por otro lado, existe un proceso reversible donde el material es ablandado al aumentar la temperatura, donde este mecanismo únicamente depende de la temperatura, pero existe un factor temporal debido a la relajación de plástico al determinarse los cambios reversibles en las propiedades del material.

Al calentar o enfriar un plástico se puede observar dos tipos de transiciones de manera general. La transición puede ser de primer orden o de segundo orden. Es considerada transición de primer orden cuando las propiedades del material cambian bruscamente, siendo el punto de fisión cristalino un ejemplo típico. Por otro lado, la transición de segundo orden es realizada de una forma más progresiva, siendo la temperatura de transición vítrea un típico ejemplo.

La degradación del ABS es un proceso radical en el que se produce una cadena final y una escisión aleatoria. Basándose en las diferentes condiciones de caracterización, la degradación del ABS puede tener lugar en uno o dos pasos con diferentes parámetros cinéticos (temperatura de inicio de la degradación, temperatura final, temperatura máxima, orden de reacción, factor pre-exponencial y energía de activación) asumiendo diferentes modelos cinéticos.

Algunos de los casos que podemos encontrar entre la multitud de posibilidades que existen son los siguientes:

- Estudio de la velocidad de degradación en muestras de 60 mg de ABS a una velocidad de temperatura de 200°C/min mediante un equipo de análisis termogravimétrico en presencia de 3 gases puros; nitrógeno, aire y oxígeno. Por otro lado para el estudio de la estabilidad térmica dinámica las muestras son estudiadas a través de varias velocidades de calentamiento de 5 a 40°C/min [9].
- Análisis termogravimétrico de una mezcla de nanotubos de carbono y ABS en polvo con aproximadamente un 50% de contenido de butadieno, con diferentes porcentajes de peso de los nanotubos. En cuanto al análisis son utilizados tanto el aire como el nitrógeno con un flujo de 25 ml/min, y realizando un estudio de degradación isotérmico a diferentes temperaturas. Además, para el estudio de análisis dinámico las muestras son calentadas hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 C/min [10].

- Estudio de la degradación del ABS al introducir ácido metacrílico, teniendo un efecto significativo en la degradación del ABS especialmente tras la conversión del ácido en sal sódica. Mediante el análisis termogravimétrico se demuestra que el ABS comienza a degradarse a temperaturas más elevadas debido al efecto de la capa de carbón formada en la superficie del terpolímero [11].
- Estudio del comportamiento de degradación del ABS en el rango de temperaturas de 30-900 °C en presencia de nitrógeno, a diferentes velocidades de calentamiento. Posteriormente, es utilizado el método de Vyazovkin de cinética libre para determinar la energía de activación [12].

Algunas de las técnicas más comunes para realizar el análisis térmico de los materiales son: termogravimetría (TGA), análisis térmico diferencial (DTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termomecánico (TMA), entre otras. Por otro lado, existen algunas técnicas complementarias como puede ser la espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) que permite obtener un análisis específico sobre la cinética, el mecanismo y la influencia de las variables de reacción en el rendimiento.

1.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

En el transcurso de esta técnica se determina el cambio en la masa que pueda sufrir la muestra en función del tiempo o la temperatura. Se pueden realizar tres tipos de análisis diferentes al utilizar esta técnica: registrando la masa de muestra en función del tiempo a temperatura constante (termogravimetría isoterma), la muestra se calienta hasta masa constante a través de un programa creciente de temperaturas de muy bajo gradiente (termogravimetría cuasi-isoterma) y la muestra se calienta en una atmosfera por lo general inerte donde la temperatura va variando de un modo predeterminado con velocidad lineal (termogravimetría dinámica).

Esta técnica posee gran cantidad de aplicaciones en el campo de la ciencia de los polímeros. Algunas de las aplicaciones que ofrecen son: comparaciones de estabilidades térmicas relativas, efecto de aditivos, estudios sobre cinéticas de degradación, entre otros.

Existen varias ventajas para utilizar estos métodos en la búsqueda de la determinación de parámetros cinéticos:

- La cinética puede ser establecida en un amplio rango de temperaturas.
- Obtención de gran cantidad de información de una muestra simple.
- Determinación de parámetros cinéticos y térmicos en una sola muestra.

1.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Durante el transcurso de esta técnica se registra la variación de energía de la muestra, el cual esta comparada con la de un material de referencia, cuando una muestra es calentada o enfriada a una temperatura uniforme. Los cambios de temperatura existentes son debidos a transiciones entálpicas endotérmicas o exotérmicas, o reacciones que han sido causadas por cambios de fase, fusión, cristalización, etc.

Los cambios de temperatura ocurridos durante los procesos físicos o químicos son detectados mediante métodos diferenciales. Una de las mayores aplicaciones del DSC se encuentra en el campo de los polímeros. Puesto que esta técnica permite medir las temperaturas de transición vítrea (T_g), puntos de fusión (T_m), grado de cristalinidad, calores de cristalización o fusión, temperaturas de descomposición y otros parámetros.

Esta técnica permite el estudio de infinitas combinaciones de polímeros, permitiendo obtener parámetros específicos en cada uno de ellos. Así como, los estudios de degradación térmica o el estudio de la cinética de reacciones químicas.

1.4. Modelos de determinación de las constantes cinéticas en la degradación térmica

Primeramente, cabe destacar que los estudios cinéticos están basados en la siguiente expresión general cinética:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad (1.4.1)$$

Esta expresión indica que la velocidad de conversión ($d\alpha/dt$) está directamente relacionada con la velocidad o constante cinética (k), y una función de conversión, el cual toma diferentes formas, dependiendo del mecanismo principal, y subsecuentemente, es representativo para el modelo de reacción. La constante de velocidad (k) es dependiente de la temperatura y, por tanto, se asume que se rige por la ecuación de Arrhenius (ecuación 1.4.2).

$$k(T) = A \exp(-E_a/RT) \quad (1.4.2)$$

Donde A (en min^{-1}) corresponde al pre-exponente, E_a (en J mol^{-1}) representa la activación de energía aparente, R es la constante de gases ideales ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), y T es la temperatura absoluta (en K).

Combinando las ecuaciones 1.4.1 y 1.4.2, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E_a/RT) f(\alpha) \quad (1.4.3)$$

A través de la ecuación 1.4.3 y realizando los cálculos pertinentes y ensayos, se puede obtener el triplete cinético: A , E_a , $f(\alpha)$.

1.4.1. Métodos isoconversionales

Los métodos isoconversionales son ampliamente usados para estimar la E_a con precisión mediante el uso de métodos diferenciales o integrales, ya sean en condiciones isotérmicas o no. Los métodos diferenciales se basan en la Ecuación 1.4.3, que puede ser usada para cualquier programa térmico. Esta expresión en el dominio del tiempo puede ser convertida en un dominio de temperatura asumiendo la velocidad de calentamiento (β).

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (1.4.4)$$

Entonces, si sustituimos la ecuación 1.4.4 en la ecuación 1.4.3 obtenemos la ecuación 1.4.5. Esta nueva expresión será dependiente de la temperatura y será aplicable a los programas térmicos dinámicos.

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp(-E_a/RT) f(\alpha) \quad (1.4.5)$$

Esta ecuación (1.4.5) también puede ser representada como una integral, tal como se muestra en la ecuación 1.4.6, el cual es la base de los métodos integrales.

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E_a/RT) dT \quad (1.4.6)$$

Los métodos isoconversionales derivan del principio básico isoconversional que asume que la velocidad de reacción en una conversión constante (α_c) es solamente dependiente de la temperatura. Por lo tanto, tomando logaritmos naturales en ambos lados de la ecuación 1.4.1, obtenemos:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln k(T) + \ln f(\alpha) \quad (1.4.7)$$

Posteriormente, tomando derivadas parciales con respecto ($1/T$) en la ecuación 1.4.7 como una constante ($\alpha = \alpha_i$), se obtiene la siguiente expresión:

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha_i} = \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha_i} + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha_i} \quad (1.4.8)$$

En condiciones isoconversionales, como α es un valor constante, su correspondiente valor de $f(\alpha)$ es también constante y, además, el segundo término en el lado derecho de la ecuación 1.4.8 es equivalente a 0. El primer término del lado derecho de la ecuación 1.4.8 puede ser obtenido tomando la derivada parcial del logaritmo natural de la ecuación 1.4.2 con respecto $1/T$. Por ello, la siguiente expresión que se obtendrá será:

$$\left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha_i} = \left[\frac{\partial \ln A \exp(-E_a/RT)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha_i} = \frac{-E_{a,\alpha_i}}{R} \quad (1.4.9)$$

Los métodos isoconversionales están basados en el hecho de que es posible obtener una estimación de E_a (cuando $\alpha_i = \text{constante}$) sin asumir ningún modelo de reacción, Por tanto, combinando las ecuaciones 1.4.8 y 1.4.9, se obtiene la ecuación 1.4.10. Estos métodos son habitualmente llamados Métodos cinéticos de modelo (MFK), y son usados ampliamente para el estudio de la activación de energía aparente de procesos térmicos activados (degradación y reticulación) [13].

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha_i} = \frac{-E_{a,\alpha_i}}{R} \quad (1.4.10)$$

Aunque los métodos isoconversionales puedan dar un valor preciso de E_a usando métodos diferenciales, como por ejemplo el método de Friedman, o métodos integrales como Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), y Starink, entre otros, no se obtiene ninguna información adicional del modelo de reacción, requiriéndose posteriormente de otros métodos.

1.4.1.1. Métodos Diferenciales Isoconversionales

El método de Friedman es un método diferencial basado en la ecuación 1.4.5, si se toman logaritmos naturales y se reordenan términos, se obtiene la ecuación 1.4.11:

$$\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln A f(\alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (1.4.11)$$

El cual sugiere que una representación gráfica de $\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right)$ frente $1/T$, con un valor constante de α , para diferentes velocidades de calentamiento β , proporciona una recta lineal cuya pendiente es $\frac{E_a}{RT}$. Como $f(\alpha)$ es constante a un valor constante de α , y A es también constante. Este acercamiento puede dar un valor preciso de E_a sin asumir ningún modelo de reacción particular.

1.4.1.2. Métodos Integrales Isoconversionales

Por otra parte, los métodos integrales están basados en la integración de la ecuación 1.4.6 para dar una forma integral ($g(\alpha)$) del modelo de reacción ($f(\alpha)$).

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E_a/RT) dT \quad (1.4.12)$$

La “integral de Arrhenius” o “temperatura integral” (lado derecho de la ecuación) no tiene ninguna solución analítica, por lo que si se considera la temperatura reducida como $x = E_a/RT$, la integral de $P(x)$ se puede obtener mediante métodos numéricos.

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} P(x) \quad (1.4.13)$$

Como se ha comentado anteriormente, tomando $x = E_a/RT$ como temperatura reducida, una expansión en fracciones continuadas puede dar diferentes aproximaciones de $P(x)$. Las expansiones asintóticas después de una sola integración por partes son aproximaciones interesantes de $P(x)$ [14].

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} \left[1 + \frac{2!}{-x} + \frac{3!}{(-x)^2} + \frac{4!}{(-x)^3} + \dots \right] \quad (1.4.14)$$

Otra serie de expansión asintótica es la propuesta por Schlomich, tal y como se muestra en la ecuación 1.4.15:

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{x(1+x)} \left[1 - \frac{1}{(2+x)} + \frac{2}{(2+x)(3+x)} - \frac{4}{(2+x)(3+x)(4+x)} + \dots \right] \quad (1.4.15)$$

O también podemos encontrar la expansión de Lyon, mostrada en la ecuación 1.4.16 [15]:

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{x(2+x)} \left[1 + \frac{2}{x(2+x)} - \frac{8}{x(2+x)^2} + O(x^{-4}) + \dots \right] \quad (1.4.16)$$

Hay diversos métodos integrales que usan diferentes soluciones de la integral de temperatura, como por ejemplo el método de Broido [16]. El método Flynn-Wall-Ozawa permite estimar las energías de activación aparente (E_a) en todo el rango de α a partir de los datos proporcionados por el TGA a diferentes velocidades de calentamiento (β). Este método es ampliamente usado porque proporciona un valor preciso de E_a para un valor particular de α (isoconversional). El método FWO es un método integral que utiliza la aproximación de Doyle para la integración de la temperatura $P(x)$. La ecuación empírica propuesta por Doyle para la integral de la temperatura se muestra en la ecuación 1.4.17 [17-20]:

$$P(x) = 7.03 \cdot 10^{-3} e^{x B(x)} \quad (1.4.17)$$

Donde $B(x)$ se encuentra entre -1.195 y 1.034 sobre el dominio de x . Normalmente se utiliza el valor medio de -1.052 para los métodos integrales para los valores de x comprendidos entre 10 y 60 con un error relativamente bajo. Sustituyendo la ecuación 1.4.17, en la ecuación 1.4.13, se obtiene la siguiente expresión:

$$g(x) = \frac{AE_a}{\beta R} 7.03 \cdot 10^{-3} e^{-1.052x} \quad (1.4.18)$$

Por tanto, si tomamos logaritmos naturales en ambos lados de la ecuación y reordenando términos, se obtiene la ecuación 1.4.19, siendo la base del método integral FWO.

$$\begin{aligned} \ln(\beta) &= \ln\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \ln(g(\alpha)) - 4.9575 - 1.052 \frac{E_a}{RT} \\ \ln(\beta) &= \text{Constant} - 1.052 \frac{E_a}{RT} \text{ o } \log(\beta) = \text{Constant} - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \end{aligned} \quad (1.4.19)$$

Como se puede observar en la ecuación 1.4.19, una representación gráfica de $\log(\beta)$ frente $1/T$ (o $\ln(\beta)$ vs $1/T$) permite un ajuste lineal, cuya pendiente está directamente relacionada con la energía de activación aparente en ese valor particular de α [21].

Diferentes aproximaciones aportan diferentes expresiones, el cual puede llegar a ser útil para estimar los valores de E_a . El método de FWO no es el más preciso, ya que utiliza una aproximación bastante esencial de $P(x)$. Entre otros, el método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) emplea la aproximación de Murray y White de $P(x)$ como se indica en la ecuación 1.4.20, el cual ofrece unos resultados más exactos.

$$P(x) \cong \frac{e^{-x}}{x^2} \quad (1.4.20)$$

Usando el método de KAS (ecuación 1.4.21), si se representa gráficamente el $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ frente $1/T$ para una conversión particular de α , se obtiene una línea recta con una pendiente basada en el valor de $\frac{E_a}{R}$ [22].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \ln(g(\alpha)) - \frac{E_a}{RT} \quad (1.4.21)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \text{Constant} - \frac{E_a}{RT}$$

Otra aproximación que podemos encontrar es la ofrecida por Starink [14], mostrada en la ecuación 1.4.22, el cual permite una estimación más aproximada de E_a .

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) = \text{Constant} - 1.0008 \frac{E_a}{RT} \quad (1.4.22)$$

Como uno puede observar, las ecuaciones 1.4.19, 1.4.21 y 1.4.22 tienen estructuras matemáticas similares como Starink [14] ha demostrado, esto permite realizar una expresión generalizada:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^B}\right) = \text{Constant} - C \frac{E_a}{RT} \quad (1.4.23)$$

Siendo B y C valores experimentales relaciones con una aproximación particular de la integral de temperatura. La aproximación de Doyle considera B=0 y C=1.052, mientras que la aproximación de Murray y White muestra un valor de B=2 y C=1.

1.4.2. Análisis Cinético Combinado (CKA)

Los métodos anteriormente mencionados permiten la estimación de la energía de activación aparente sin la necesidad de asumir un modelo de reacción. Los análisis cinéticos permiten determinar de diversas formas el llamado triplete cinético, A, E_a , $f(\alpha)$. Una aproximación interesante para obtener más información y a su vez los valores del triplete cinético es el método de Análisis Cinético Combinado o en inglés llamado Combined Kinetic Analysis (CKA). La ecuación 1.4.3 puede ser escrita como la ecuación 1.4.24, tomando logaritmos naturales en ambos lados y reordenando:

$$\ln\left(\frac{\beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{f(\alpha)}\right) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.4.24)$$

Tomando el modelo cinético apropiado, $f(\alpha)$, si se representa gráficamente el lado izquierdo de la ecuación 1.4.24 frente $1/T$, permite determinar el valor de E_a a partir de la pendiente mediante un ajuste lineal, mientras que el factor pre-exponencial, A , puede ser obtenido de la intersección una vez ha sido obtenido E_a . Obviamente, la calidad del ajuste lineal dependerá del modelo de reacción seleccionado, $f(\alpha)$. En la Tabla 1.3 se encuentran resumidas una multitud de modelos cinéticos con sus funciones $f(\alpha)$ y sus correspondientes formas integrales, $g(\alpha)$.

Tabla 1.3. Expresiones algebraicas para $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ para algunos de los mecanismos de los procesos de estado sólido, activados por la temperatura

Código	Modelo de reacción	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
P2/3	Power law	$2/3 \alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
P2	Power law	$2 \alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
P3	Power law	$3 \alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
P4	Power law	$4 \alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
A ₂	Nucleation and growth (Avrami eq. 1)	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A ₃	Nucleation and growth (Avrami eq. 2)	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A ₄	Nucleation and growth (Avrami eq. 3)	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
R ₁	Controlled reaction on the surface (motion in one dimension)	1	α
R ₂	Controlled surface reaction (contracting cylinder)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
R ₃	Controlled reaction on the surface (migration volume; contracting sphere)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
D ₁	Diffusion in one dimension	$(1/2) \alpha^{-1}$	α^2
D ₂	Diffusion in two dimensions (Valensi eq.)	$-[\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$
D ₃	Diffusion in three dimensions (Jander eq.)	$(3/2)[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$

D₄	Diffusion in three dimensions (Ginstling-Brounshtein eq.)	$(3/2)[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(2/3)\alpha]-(1-\alpha)^{2/3}$
F₁	Random nucleation with one nucleus of individual particle. Mampel first order.	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
F₂	Random nucleation with two nuclei of individual particle	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}$
F₃	Random nucleation with three nuclei of individual particle	$(1/2)(1-\alpha)^3$	$(1-\alpha)^{-2}$
F_n	n^{th} order	$(1-\alpha)^n$	$[(1-\alpha)^{1-n} - 1]/(n-1)$
ePT B_{na}	Extended Prout-Tompkins	$(1-\alpha)^n \alpha^m$	No analytical solution

Además de la correcta selección del modelo cinético, los datos experimentales pueden desviarse de los modelos cinéticos teóricos debido al tamaño de la muestra, geometría, forma, etc. Estos inconvenientes pueden ser superados o minimizados por el procedimiento descrito por Pérez Maqueda *et al.* [23], el cual sugiere el uso de una ecuación genérica derivada de la ecuación generalizada de Sestak-Berggren mostrada en la ecuación 1.4.25 [24]. Dependiendo de la combinación de los superíndices, m , n y p , la ecuación 1.4.25 puede representar casi cualquier modelo de reacción.

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p \quad (1.4.25)$$

La expresión generalizada propuesta por Perez-Maqueda *et al.* [23] se muestra en la ecuación 1.4.26, y como ha sido demostrado, puede ajustarse a la mayoría de los modelos de reacción típicos simplemente con un ajuste de los parámetros c , m y n .

$$f(\alpha) = c \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (1.4.26)$$

Si se incluye la ecuación 1.4.26 dentro de la ecuación 1.4.24 y los términos son reordenados, se obtiene la ecuación 1.4.27. Una optimización del coeficiente de correlación lineal de Pearson puede considerarse como el objetivo para obtener los valores óptimos de m y n que permiten un ajuste lineal entre el lado izquierdo de la ecuación 1.4.27 frente $1/T$. Una vez que son obtenidos m

y n , los valores de E_a y $\ln c_A$ son obtenidos a través de la pendiente y la intersección tras un ajuste lineal óptimo, respectivamente, como ha sido reportado por Sánchez-Jiménez *et al.* [25].

$$\ln \left(\frac{\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)}{\alpha^m (1-\alpha)^n} \right) = \ln c_A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.4.27)$$

1.4.3. Método de Criado y Maqueda

La metodología de Criado-Maqueda se basa en el uso de diagramas maestros correspondientes a diferentes modelos de reacción (Tabla 1.3). Comparando con los datos experimentales, es posible dilucidar el modelo de reacción si es único o, en algunos casos, si se basa en dos o más modelos de reacción consecutivos, dependiendo de la conversión, α . Como se ha señalado anteriormente, los modelos isoconversionales permiten estimar la E_a de manera precisa pero no dan ninguna información sobre el modelo de reacción. Una vez que se ha obtenido E_a , se puede definir una función $y(\alpha)$ tal y como se muestra en la ecuación 1.4.28, en la que $x = \frac{E_a}{RT}$ representando la temperatura reducida:

$$y(\alpha) = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{e^{-x}} \quad (1.4.28)$$

Sustituyendo la ecuación 1.4.5 en la ecuación 1.4.28 y reordenando términos, se obtiene la ecuación 1.4.29. Dado que A es un valor constante, la gráfica del segundo miembro de la ecuación 1.4.29 contra la conversión debe de ser proporcional a $f(\alpha)$. Por lo tanto, $y(\alpha)$ da la geometría de $f(\alpha)$ y puede ser muy útil para elucidar el modelo de reacción. Es posible normalizar $y(\alpha)$ para permitir la comparación con las funciones teóricas normalizadas de la tabla 1.3.

$$y(\alpha) = \left(\frac{\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)}{\exp(-E_a/RT)} \right) = A f(\alpha) \quad (1.4.29)$$

Para dar más consistencia a este método, Criado-Maqueda también propone el uso de una función $z(\alpha)$ para representar los diagramas maestros correspondientes a los diferentes modelos de reacción que tienen en cuenta tanto $f(\alpha)$ como su forma integral $g(\alpha)$. La función $z(\alpha)$ está definida en la ecuación 1.4.30, el cual $\pi(x)$ está relacionado a la temperatura integral de Arrhenius:

$$z(\alpha) = \frac{d\alpha}{\beta} \pi(x) T \quad (1.4.30)$$

Como se observa en las ecuaciones 1.4.14, 1.4.15 y 1.4.16, las aproximaciones de la integral de la temperatura están definidas por una serie de funciones asintóticas. No obstante, todas estas ecuaciones pueden expresarse para una expansión particular, como se indica en la ecuación 1.4.31:

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{x} \pi(x) \quad (1.4.31)$$

Senum y Yang han propuesto diferentes aproximaciones para $\pi(x)$ en forma racional, como se puede ver resumido en la tabla 1.4 [26]. Perez-Maqueda *et al.* [27] han validado la exactitud de estas aproximaciones hasta 8 grados y han concluido que una aproximación racional $\pi(x)$ con un cuarto de grado da un error inferior a 10^{-5} , por lo que el cuarto de grado es suficiente para los estudios cinéticos, aunque han demostrado una precisión creciente cuando incrementan los grados. La tabla 1.4 muestra el valor corregido para la primera potencia de termino x en el numerador del cuarto grado de 86 en lugar de 88 como fue reportado por Flynn [28].

Tabla 1.4. Aproximaciones racionales para la integral de la temperatura con diferentes grados

Grado	P(x)
1	$\frac{e^{-x}}{x} \frac{1}{(x+2)}$
2	$\frac{e^{-x}}{x} \frac{(x+4)}{(x^2+6x+6)}$
3	$\frac{e^{-x}}{x} \frac{(x^2+10x+18)}{(x^3+12x^2+36x+24)}$
4	$\frac{e^{-x}}{x} \frac{(x^3+18x^2+86x+96)}{(x^4+20x^3+120x^2+240x+120)}$

Entonces si sustituimos la ecuación 1.4.3 y la ecuación 1.4.31 en la ecuación 1.4.30, la siguiente expresión es derivada:

$$z(\alpha) = f(\alpha) g(\alpha) \quad (1.4.32)$$

Como la E_a de los procesos activados térmicamente puede ser determinada mediante varias pruebas no isotérmicas independientemente del mecanismo de reacción $f(\alpha)$, los diagramas maestros teóricos obtenidos por la ecuación 1.4.32 para diferentes mecanismos de reacción consolidados, como se resume en el cuadro 2, pueden obtenerse fácilmente. Estos gráficos pueden ser muy útiles para determinar el principal mecanismo de reacción o incluso la existencia de mecanismos de reacción superpuestos, ya que el valor de $z(\alpha)$ correspondiente a los resultados experimentales puede calcularse utilizando la ecuación 1.4.33, que se deriva al incluir $\pi(x)$ de la ecuación 1.4.21 en la ecuación 1.4.20 y considerando $x = \frac{E_a}{RT}$.

$$z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \frac{E_a}{\beta R} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) P(x) \quad (1.4.33)$$

Teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento, β , la ecuación 1.4.33 puede definirse como:

$$z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \frac{E_a}{R} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) P(x) \quad (1.4.34)$$

Al igual que en el caso de $y(\alpha)$, una comparación de la función $z(\alpha)$ calculada a partir de los datos experimentales utilizando la ecuación 1.4.33 o 1.4.34 y los diferentes diagramas maestros correspondientes a los diferentes mecanismos de reacción para las reacciones de estado sólido, tal y como se describen en la tabla 1.4, y calculadas mediante la ecuación 1.4.32, pueden ser muy útiles para evaluar el modelo de reacción o una combinación de ellos.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

El material que ha sido utilizado de base para el análisis cinético es un ABS reciclado obtenido de los restos de un equipo eléctrico-electrónico, siendo una mezcla binaria de SAN y BR. Su temperatura de transición vítrea (T_g) se sitúa en 104.4 °C. El índice de flujo de fusión (MFI) es de 7.7 g/10 min, medido a 210 °C y una carga de 5 kg, y de 20.5 g/10 min, medido a 230 °C y una carga de 5 kg en un índice de flujo de fusión ATF Faar S.p.A (Novegro-Tregarezzo, Italy). La Figura 2.1 muestra la estructura de esta mezcla de polímero.

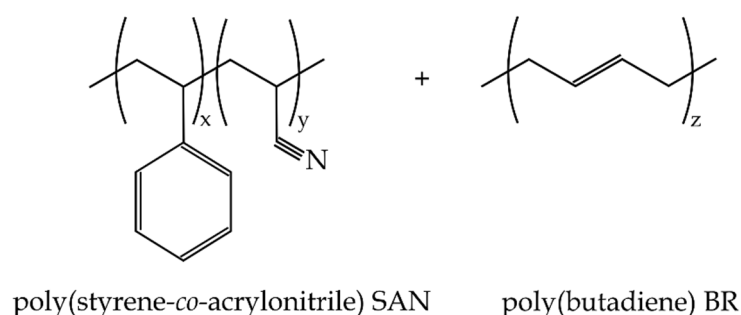


Figura 2.1. Estructura molecular del acrilonitrilo butadieno estireno utilizado

2.2. Análisis térmico de la degradación

El análisis cinético de la degradación térmica del ABS reciclado ha sido llevado a cabo usando termogravimetría dinámica (TGA). Para ello se ha utilizado una termobalanza TGA/SDTA 851 de Mettler Toledo (Schwerzenbach, Suiza). Se ha utilizado una media de muestra de masa de 8-10 mg para realizar el programa dinámico, donde la muestra es calentada de 30°C a 700°C a diferentes velocidades de calentamiento (2, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 K min⁻¹) en una atmosfera de nitrógeno con un flujo constante de 80 mL min⁻¹. La atmosfera de nitrógeno tiene como función la simulación de las condiciones típicas de “pirólisis” que podrían ser útiles para usos prácticos, tales como la valorización energética de los residuos plásticos. Los crisoles que se utilizaron son de grafito estándar. Para el cálculo de la conversión “ α ” para cada temperatura son calculadas utilizando la ecuación 2.2.1:

$$\alpha = \frac{w_0 - w_T}{w_0 - w_f} \quad (2.2.1)$$

Donde w_0 es la masa inicial de la muestra, w_f representa a la masa residual, y w_T representa la masa a una temperatura particular (T).



Figura 2.2. TGA/SDTA 851 de Mettler Toledo

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Determinación de la energía de activación aparente de la degradación térmica del ABS

3.1.1. Métodos Isoconversionales

La curva típica de conversión de la degradación de un ABS reciclado se muestra en la Figura 3.1 variando la conversión “ α ”. Mientras que la Figura 3.2 muestra la gráfica correspondiente a $\frac{d\alpha}{dT}$ frente la temperatura, incluyendo las temperaturas características para las velocidades máximas de degradación (T_m). Un método simple para obtener la E_a a partir de un conjunto de experimentos a diferentes velocidades de calentamiento es el método de Kissinger [22]. Este se utiliza ampliamente debido a su simplicidad, y se basa en el supuesto que $\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = 0$ a T_m . Se asume que la conversión a la velocidad máxima de degradación, α_m , es casi constante para una serie de velocidades de calentamiento, β . La derivación de la ecuación 1.4.3 proporciona la siguiente expresión:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \left\{ A \exp(-E_a/RT) \frac{E_a}{RT^2} \left(\frac{dT}{dt} \right) f(\alpha) + \left(\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right) \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) A \exp(-E_a/RT) \right\} \quad (3.1.1)$$

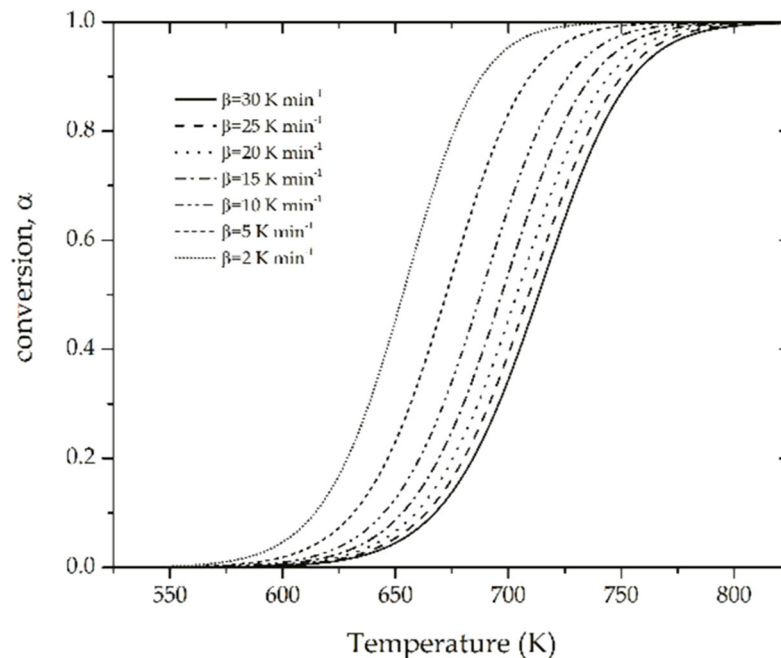


Figura 3.1. Conversión frente temperatura de degradación del ABS a diferentes velocidades de calentamiento

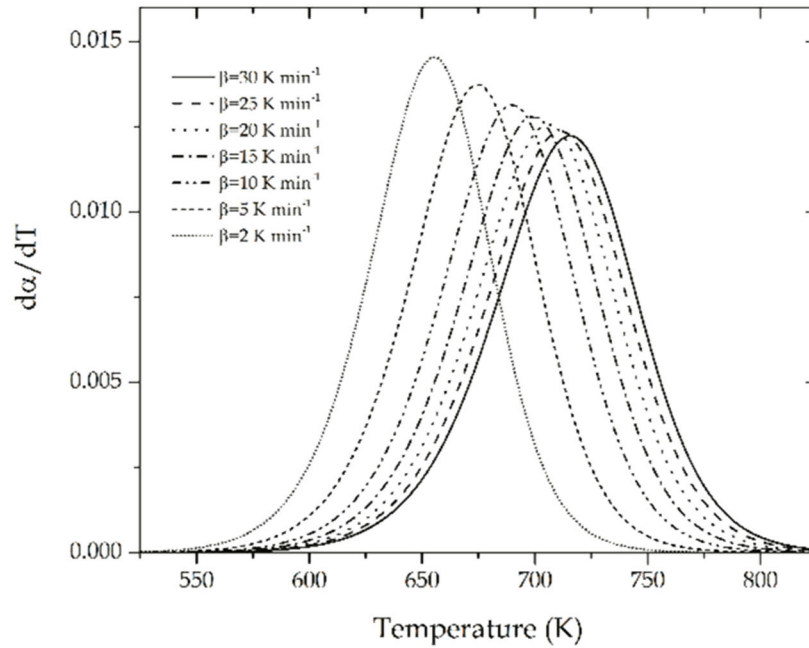


Figura 3.2. Gráfica de la primera derivada de α con respecto a la temperatura $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$ vs temperatura

Teniendo en cuenta la definición de la velocidad de calentamiento, β , como se indica en la ecuación 1.4.4, ordenando los términos en la ecuación 1.4.36 y considerando la definición de $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ en la ecuación 1.4.3, la ecuación 1.4.36 puede escribirse como:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \left\{ \frac{\beta E_a}{RT^2} + \left(\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\right) A \exp(-E_a/RT) \right\} \quad (3.1.2)$$

Además, como se ha indicado previamente, los métodos de Kissinger están basados en la suposición $\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 0$, por lo que, considerando la ecuación 3.1.2 y reordenando términos, se obtienen las siguientes expresiones:

$$\frac{\beta E_a}{RT_m^2} + \left(\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\right) A \exp(-E_a/RT_m) = 0 \quad (3.1.3)$$

$$\frac{\beta}{T_m^2} = -\frac{AR}{E_a} \left(\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\right) \exp(-E_a/RT_m) \quad (3.1.4)$$

Entonces, si se toman logaritmos naturales a ambos lados de la ecuación 3.1.4, da lugar a:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) + \ln\left(-\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\right) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (3.1.5)$$

Para muchos modelos de reacción, el segundo término del lado derecho de la ecuación 3.1.5 es constante [29], sugiriendo así que con una simple representación de $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ frente $1/T_m$, a diferentes velocidades de calentamiento, da lugar a una gráfica lineal cuya pendiente es $-E_a/R$. Si el término $\left(-\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\right)$ es dependiente de la velocidad de calentamiento, entonces, la relación lineal no puede ser inferida, lo que representa una limitación de este método [30]. En la tabla 3.1 se resumen los principales resultados obtenidos en relación con la T_m y la conversión para cada valor de T_m (α_m). Como se puede ver, la conversión en el pico de temperatura es casi idéntica con un valor medio para diferentes velocidades de calentamiento de 0.531 ± 0.004 .

Tabla 3.1. Resumen de los parámetros térmicos correspondientes a la temperatura para la velocidad de degradación máxima o máximo pico (T_m) y su correspondiente conversión (α_m) y valores de la velocidad de conversión (da/dT), para la degradación térmica del ABS reciclado a diferentes velocidades de calentamiento

Heating rate β (K min ⁻¹)	T_m (K)	α_m	$(d\alpha/dT)_m$
2	655	0.526	0.01454
5	675	0.535	0.01373
10	690	0.529	0.01314
15	699	0.525	0.01280
20	706	0.528	0.01256
25	711	0.524	0.01238
30	716	0.531	0.01223

Como se aprecia en la Figura 3.3, la correlación entre $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ frente $1/T_m$ es muy precisa y permite estimar un único valor de E_a . En particular, el valor obtenido de E_a es 163.1 ± 1.0 kJ mol⁻¹ con un coeficiente de correlación $r = -0.9998$. Una de las suposiciones de este método es que $f(\alpha)$ no cambia con α , de hecho, E_a es dada a una conversión particular $\alpha_m = 0.531$. El método de Kissinger ofrece un valor fiable de E_a si α_m no cambia de una manera significativa con respecto la velocidad de calentamiento. Por otro lado, el error sistemático decrece con el incremento de la temperatura reducida $x = E_a/RT$. En este caso en particular, x se comprendió entre 27.40 y 29.95

para los correspondientes valores de T_m . Como ha sido reportado, los valores de x superiores que 10 conducen a un error menor del 5% en E_a [31-32].

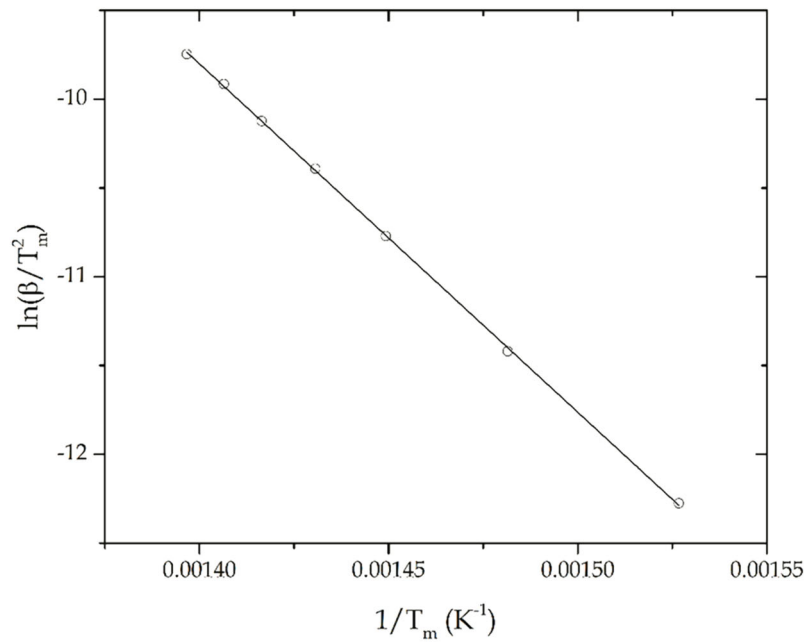


Figura 3.3. Representación de $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ frente $1/T_m$ aplicando el método de Kissinger correspondiente a la degradación del ABS reciclado a diferentes velocidades de calentamiento β .

Por otro lado, debido a su simplicidad, el método de Kissinger solo puede representar un proceso cinético de un único paso, tal como se deriva la ecuación 1.4.3. Se necesitan pruebas adicionales para validar la aplicabilidad del método de Kissinger. En particular, tal como lo indican Farjas *et al.* [33] la anchura del pico de la velocidad de degradación $\frac{d\alpha}{dT}$, es un parámetro muy sensible a la existencia de transformaciones múltiples. Como se ha indicado, todas las curvas termoanalíticas se diferencian por un factor de escala de tiempo τ , el cual puede ser definido como la inversa de la constante de Arrhenius, tal y como se muestra en la ecuación 3.1.6:

$$\tau \equiv \frac{1}{k(T)} \equiv \frac{1}{A \exp(-E_a/RT)} \quad (3.1.6)$$

Hay una relación directa entre la anchura del pico, medido como el tiempo correspondiente al ancho completo a la mitad del máximo (Δt_{FWHM}) de la curva $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$ que se muestra en la Figura 3.4, y el factor de escala de tiempo correspondiente con el pico de la temperatura (T_m), τ_m (ecuación 3.1.7.).

$$\Delta t_{FWHM} = \Delta t'_{FWHM} \tau_m \quad (3.1.7)$$

Donde $\Delta t'_{FWHM}$ representa el ancho total a la mitad de una curva obtenida cuando el tiempo es normalizado a $\tau_m=1$. Además, $\Delta t'_{FWHM}$ depende únicamente del modelo de reacción y es un valor constante tal y como afirman Farjas *et al.* [33]. Si se sustituye τ_m en la ecuación 3.1.7, aplicando logaritmos naturales y reordenando términos, la ecuación 3.1.7 da como resultado la ecuación 3.1.8, la cual sugiere una relación lineal entre $\ln \Delta t_{FWHM}$ y $1/T_m$. Si la degradación de ABS se rige por un proceso cinético de un único paso, entonces, el valor de la E_a obtenido por la ecuación 3.1.7 debe ser similar o idéntico al obtenido por el método de Kissinger. A sí mismo, las suposiciones del método de Kissinger no serían apropiadas para este sistema en particular.

$$\ln \Delta t_{FWHM} = \frac{E_a}{RT_m} + \ln \frac{\Delta t'_{FWHM}}{A} \quad (3.1.8)$$

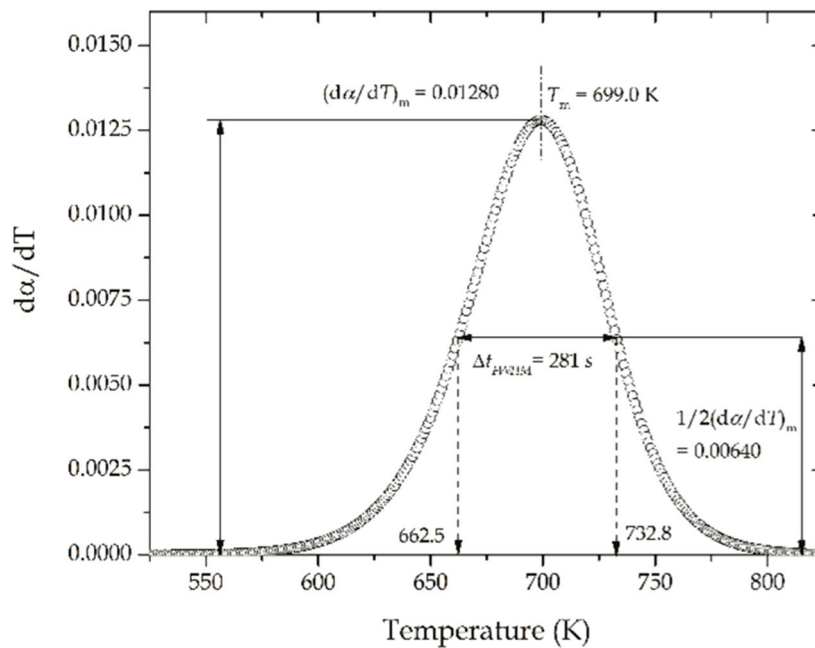


Figura 3.4. Explicación gráfica del tiempo correspondiente al ancho total a la mitad del máximo para la degradación cinética del ABS reciclado obtenido de la $\frac{d\alpha}{dT}$ vs la curva de T a una velocidad de calentamiento constante de 15 K min^{-1}

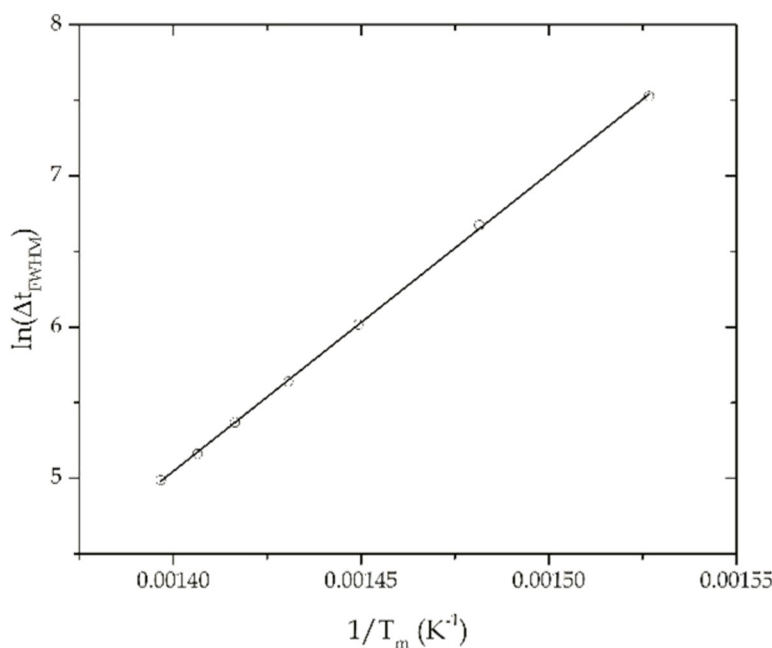


Figura 3.5. Representación de Δt_{FWHM} vs $1/T_m$ para comprobar que el proceso de degradación ocurre en un único paso

El valor de E_a obtenido tras realizar el ajuste lineal entre Δt_{FWHM} vs $1/T_m$ a diferentes velocidades de calentamiento es de 163.7 ± 1.1 kJ mol⁻¹, el cual está totalmente de acuerdo con el valor de E_a obtenido aplicando el método de Kissinger. Entonces, se puede concluir que la degradación de ABS ocurre en un proceso de un único paso y las suposiciones del método de Kissinger son apropiadas, dando un valor fiable de E_a .

Aunque las premisas del método de Kissinger han sido comprobadas y el valor de E_a era preciso, se representa la E_a para una conversión particular $\alpha_m = 0.531$. Para evaluar los posibles cambios en el modelo de reacción durante la conversión, los métodos isoconversionales fueron aplicados a diferentes valores de conversión, ya que pueden aportar mucha información sobre la variabilidad (o no) de E_a con la conversión, α . Las Figuras 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9 muestran el ajuste lineal típico correspondiente a los métodos isoconversionales, tanto diferenciados como integrados. Para los cuatro métodos, los rangos de valores isoconversionales se encuentran entre $\alpha = 0.05$ y $\alpha = 0.95$ en un gradiente de 0.05. La Figura 3.6 muestra los ajustes lineales en el rango mencionado de “ α ” según el método de Friedman, el cual se trata de un método diferencial. A diferencia de los métodos integrales, que se basan en alguna aproximación de la integral de la temperatura, el método de Friedman parece ser más preciso ya que no necesita ninguna aproximación. Utilizando el método de Friedman (ecuación 1.4.11) la pendiente del ajuste lineal corresponde a $-E_a/R$. El promedio de E_a obtenido por el método de Friedman es de 162.9 ± 1.3 kJ mol⁻¹, lo que indica una variabilidad muy baja de E_a con respecto “ α ”. Todos los coeficientes de correlación de Pearson para los ajustes lineales fueron al menos de -0.9995. Este estrecho valor

de E_a , sin embargo, no significa necesariamente que la degradación del ABS sea un proceso simple de degradación. De hecho, se trata de un proceso complejo que consiste en numerosas reacciones consecutivas y superpuestas, aunque el proceso general pueda considerarse como un proceso de paso único con una única energía de activación aparente principal.

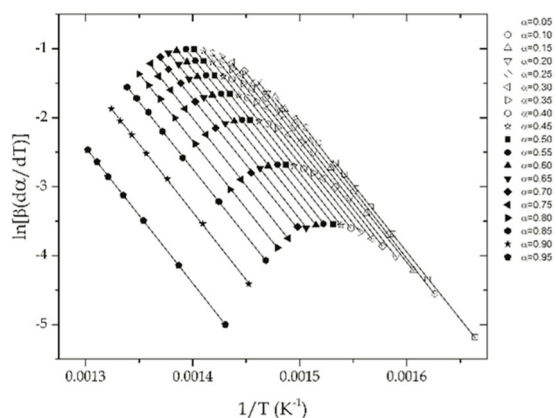


Figura 3.6. Representación gráfica de $\ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right)$ vs $1/T$ (Método de Friedman)

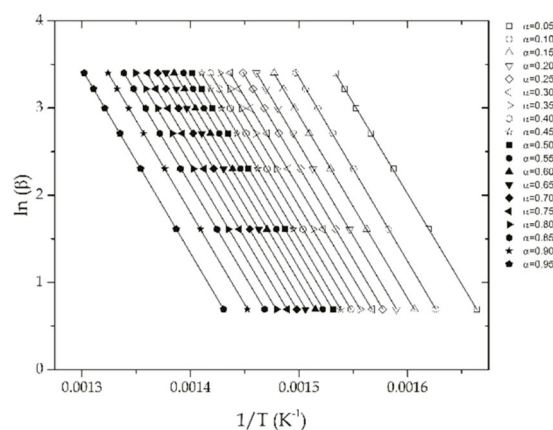


Figura 3.7. Representación gráfica de $\ln(\beta)$ vs $1/T$ (Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO))

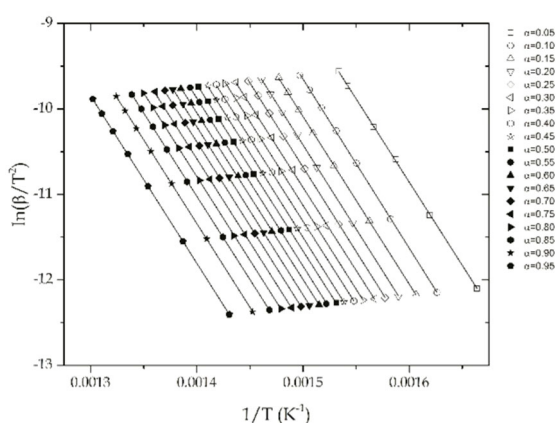


Figura 3.8. Representación gráfica de $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ vs $1/T$ (Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS))

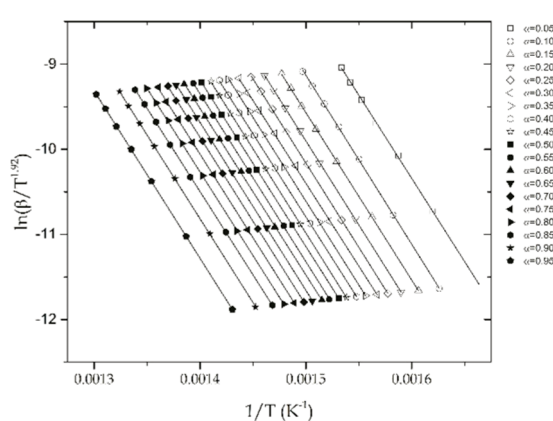


Figura 3.9. Representación gráfica de $\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right)$ vs $1/T$ (Método de Starink)

Como se ha indicado previamente, los métodos diferenciales no necesitan ninguna aproximación por lo que a primera vista parecen más precisos que los métodos integrales. Sin embargo, la aplicación de estos métodos a los datos integrales, como los obtenidos por el TGA, implica el cálculo de la primera derivada por métodos numéricos con la correspondiente inexactitud debido a su ruidosa señal. En cuanto a los métodos integrales, aunque utilizan

aproximaciones más o menos exactas de la integral de la temperatura, pueden ayudar a obtener valores fiables para E_a [34]. Como es indicado por Nikolaidis *et al.* [35], la aplicación de los métodos diferenciales e integrales suelen dar diferencias en la E_a , pero los métodos integrales se vuelven más exactos a medida que aumenta la precisión de la integral de temperatura. Tal y como se indica en la ecuación 1.4.19, usando el método de FWO, el ajuste lineal de $\ln(\beta)$ vs $1/T$ proporciona una línea recta cuya pendiente es $-1.052 E_a/R$. Utilizando esta ecuación, el promedio obtenido de E_a es de $165.7 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (con un buen factor de correlación de Pearson igual o mejor que -0.9998), lo cual se encuentra en total concordancia con los resultados anteriores. Dado que el método de FWO utiliza una aproximación bastante ruda de la integral de la temperatura, se han propuesto diferentes correcciones [14,36-38]. Como indican Venkatesh *et al.* [39], la aproximación de Doyle puede llevar a un error de más del 10% en los valores de E_a . Si E_a es independiente de la conversión " α ", el método de FWO da valores similares a los obtenidos por el método de Friedman. Como señala Flynn [38], el error relacionado con la aproximación de Doyle es inferior al 1% para los valores de temperatura reducida, $x = E_a/RT$, comprendidos entre 21 y 81.

Los valores de la temperatura reducida " x " para los promedios de temperaturas correspondientes al valor isonconversional de la conversión a diferentes velocidades de calentamiento, se encuentran entre 27 ($\alpha_{iso} = 0.95$) y 31 ($\alpha_{iso} = 0.05$), de modo que, el error esperado en el método de FWO fue inferior al 1%. Aplicando las correcciones descritas por Flynn [38], la energía de activación corregida fue de $163.4 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, lo que se aproxima al valor dado por el método de Friedman. El método KAS (Figura 3.8), utiliza una solución más precisa para la integral de la temperatura, por lo que en un primer momento se deben de obtener valores más precisos. De manera similar a los métodos anteriormente mencionados, el método de KAS dio un valor casi independiente de la energía de activación con la conversión, con un valor promedio de $163.0 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, con valores de r cercanos a 0.9999 para todos los valores isoconversionales " α " considerados. El valor obtenido para E_a está totalmente de acuerdo con los valores anteriormente reportados por el método de Friedman y es casi el mismo valor que se obtuvo utilizando el método de Starink, que utiliza una aproximación aún mejor para la integral de temperatura. De hecho, los ajustes lineales usando el método de Starink (Figura 3.9) dieron como resultado un valor medio de $E_a = 163.3 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (valores de r iguales o mejores que -0.9998), dando así más consistencia a los anteriores métodos diferenciales e integrales. Además, la no dependencia observada para E_a con la conversión sugiere que, aunque las reacciones de degradación podrían ser bastante complejas, la degradación global tiene lugar en un proceso de una sola etapa, y por tanto, todas las suposiciones que se han hecho anteriormente con los diferentes métodos conducen a valores coherentes.

3.1.2. Método de Análisis Cinético Combinado

Al utilizar métodos isoconversionales no es fácil dilucidar el modelo de reacción. Huang [40] utilizó el método integral de Coats y Redfern con diferentes funciones $g(\alpha)$ y esto permitió un acercamiento al modelo de reacción. Sin embargo, en los últimos años, con el desarrollo de métodos computacionales avanzados, se han propuesto nuevos enfoques. Uno de ellos es el llamado Análisis Cinético Combinado, CKA propuesto por Criado-Maqueda [23,27,41-45]. Este método permite obtener el valor de E_a , asumiendo una expresión general para $f(\alpha)$ y maximizando el ajuste lineal entre $\ln\left(\frac{\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\alpha^m(1-\alpha)^n}\right)$ en función de $1/T$ como se indica en la ecuación 1.4.27. Dado que la pendiente de estos ajustes lineales es negativa, entonces el reto ha sido minimizar el valor de correlación de Pearson (r) variando los exponentes n y m . Los resultados obtenidos al utilizar este proceso de optimización se resumen en la Tabla 3.2. Cabe señalar que el ajuste lineal se ha aplicado en un amplio rango de conversión, comprendido entre $\alpha = 0.01$ y $\alpha = 0.99$, y el procedimiento de optimización fue posible utilizando la función “minimizar” en MathCad15 de PTC (Boston, Massachusetts, EE.UU.).

Tabla 3.2. Resumen de los principales parámetros del Análisis Cinético Combinado (CKA) de la degradación térmica del ABS reciclado, tal como se indica en la Ecuación 1.4.27

Heating rate $\beta(\text{K min}^{-1})$	E_a (kJ mol^{-1})	$\ln A c$	r	n	m
2	163.9	27.6810	-1.0000	1.4920	0.0024
5	163.9	27.6660	-1.0000	1.4930	0.0024
10	163.8	27.6510	-1.0000	1.4930	0.0024
15	163.5	27.5890	-1.0000	1.4920	0.0044
20	163.7	27.6220	-1.0000	1.4930	0.0032
25	163.6	27.6160	-1.0000	1.4930	0.0032
30	163.4	27.5810	-1.0000	1.4920	0.0044

En la Figura 3.10 se muestran las gráficas típicas, que sugieren un excelente ajuste lineal ($r = -1.0000$) entre la combinación de los datos experimentales ($\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$) y una expresión matemática genérica que abarca casi todos los modelos de reacción potenciales en los procesos activados térmicamente ($c\alpha^m(1-\alpha)^n$). Cabe señalar que el promedio de E_a obtenido por el Análisis Cinético Combinado es muy similar a los obtenidos con los métodos anteriores ($E_a = 163.7 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$). Aunque el uso de esta ecuación modificada de Sestak-Berggren (Ecuación 1.4.26) sólo es

considerada para fines matemáticos, los resultados obtenidos para $n = 1.4926 \pm 0.0005$ y $m = 0.0032 \pm 0.0009$ sugieren que el término $(1 - \alpha)^n$ de esta expresión matemática contribuye en mayor medida que el término α^m .

Por lo tanto, aunque este método se basa sólo en una expresión matemática que abarca todos los modelos de reacción posible (o una amplia variedad de ellos), también puede sugerir el modelo de reacción para la degradación térmica del ABS reciclado. Así que, se puede considerar el modelo de reacción n^{th} como el principal modelo de reacción. La SD tan baja que se ha obtenido para la E_a , también es representativa por su independencia de la velocidad de calentamiento, β , lo que indica una mayor consistencia en las suposiciones del modelo y, por consiguiente, los resultados obtenidos también son representativos. De hecho, el valor obtenido de E_a por el método de Análisis Cinético Combinado se encuentra dentro del mismo rango de todos los métodos isoconversionales y también del método de Kissinger.

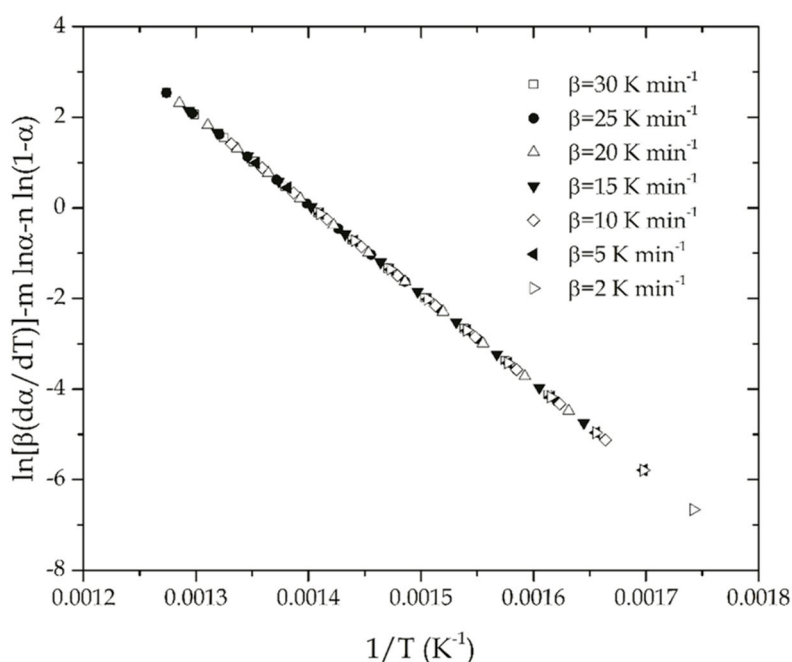


Figura 3.10. Ajuste lineal correspondiente al Análisis Cinético Combinativo de la degradación térmica del ABS reciclado a diferentes velocidades de calentamiento, β , usando la ecuación 3.27.

3.2. Determinación del modelo de reacción de la degradación térmica del ABS

Como se ha comentado anteriormente, todos los métodos mencionados dan valores de E_a coherentes y casi idénticos tomando diferentes enfoques. Sin embargo, un paso más allá incluye la determinación de los parámetros cinéticos restantes para dar un triplete cinético completo ($E_a, A, f(\alpha)$) que será de utilidad para predecir la degradación térmica del ABS reciclado y también para comprobar la exactitud entre los datos experimentales y los valores predichos por el modelo cinético dado. Para la realización, se empleó el método de Criado-Maqueda [46-49]. Considerando una comparación de las gráficas calculadas para las funciones $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$ con varios modelos de reacción conocidos. Para ello se necesita calcular las funciones $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$ a través de la ecuación 1.4.28 y 1.4.34, respectivamente. Estas funciones se han calculado para diferentes velocidades de calentamiento y se muestran en las Figuras 3.11 y 3.12.

Si observamos la Figura 3.11, correspondiente a las gráficas de curvas $y(\alpha)$, el α_M para esta gráfica es cercano a 0 y su geometría sugiere un modelo de reacción de n^{th} , donde la representación de $z(\alpha)$ lo corrobora, como puede observarse en la Figura 3.12. Además, las diferentes curvas $y(\alpha)$ para las diferentes velocidades de calentamiento son casi coincidentes. Para un modelo de reacción de n^{th} orden, el máximo para el gráfico de $z(\alpha)$ se encuentra en $1-n\left(\frac{1}{1-n}\right)$ [50], lo que dio como resultado un valor n teórica medio de 1.4810 utilizando los valores descritos en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Valores experimentales correspondientes al utilizar los valores máximos de $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$ calculados para la degradación térmica del ABS reciclado a diferentes velocidades de calentamiento

Heating rate β (K min ⁻¹)	α_M	α_p^∞
2	0.0005	0.5547
5	0.0006	0.5621
10	0.0006	0.5556
15	0.0005	0.5635
20	0.0005	0.5333
25	0.0005	0.5611
30	0.0005	0.5557

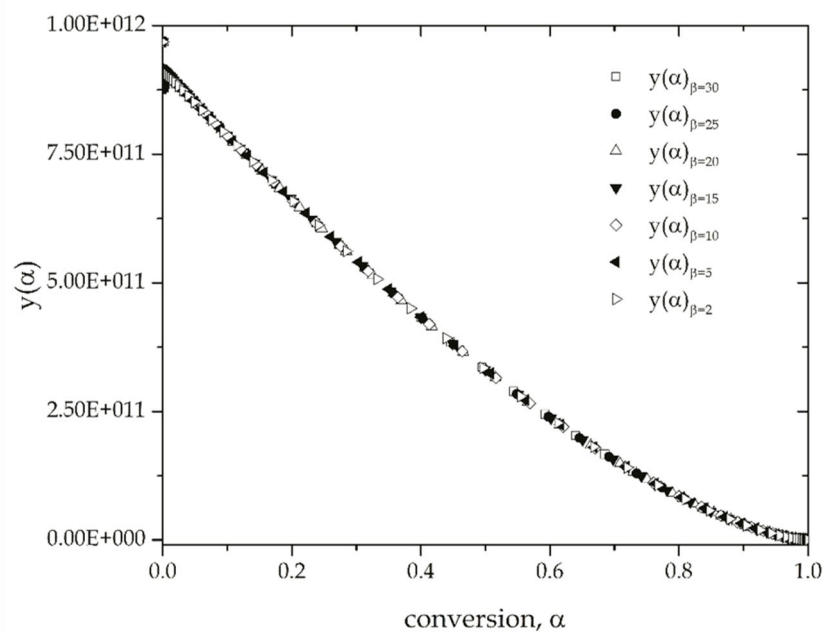


Figura 3.11. Cálculo de las funciones $y(\alpha)$ para la degradación térmica del ABS reciclado a diferentes velocidades de calentamiento como función de la conversión, α , usando la ecuación 4.28.

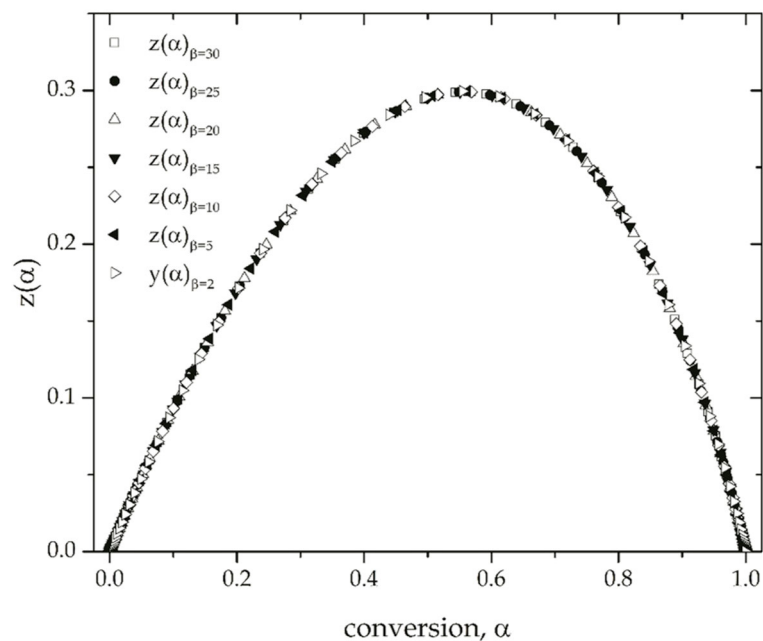


Figura 3.12. Cálculo de las funciones $z(\alpha)$ para la degradación térmica del ABS reciclado a diferentes velocidades de calentamiento como función de la conversión, α , usando la ecuación 4.34.

Asumiendo un modelo de reacción de orden n^{th} , con $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, el orden de reacción y el $\ln A$ puede ser obtenidos de manera simultánea a través de un ajuste lineal de $\ln y(\alpha)$ como una función de $\ln(1 - \alpha)$. De hecho, la pendiente de este ajuste lineal corresponde con el orden de

reacción, mientras que la pendiente representa el $\ln A$. Además del orden de reacción n^{th} , las condiciones para un proceso autocatalítico son obtenidos por el cálculo de los gráficos de $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$ con $\alpha_M > 0$ y $\alpha_p^\infty > \alpha_M$, usando el valor de pico característico mostrado en la tabla 3.3.

Por esta razón, los valores de n y m de un modelo de reacción autocatalítica son calculados por el ajuste no lineal de $\ln y(\alpha)$ como una función de conversión α (curva ajustada $k + m \ln \alpha + n \ln(1 - \alpha)$). La tabla 3.4 presenta los resultados obtenidos para ambos modelos de reacción y sus correspondientes procesos de ajuste. Aplicando los modelos de reacción, sugieren que el modelo de reacción n^{th} es el mejor. De hecho, cuando el modelo de reacción autocatalítico es aplicado, el exponente autocatalítico, m es muy bajo. Esto puede verse claramente en las Figuras 8.3 y 8.4 donde se muestra la comparación de las funciones $y(\alpha)$ calculadas para diferentes velocidades de calentamiento con diferentes diagramas maestros normalizados. La Figura 3.13 muestra la comparación con el típico diagrama maestro del modelo de reacción de orden n^{th} con diferentes valores de n desde 1.00 (lineal) a 2.00 (línea curva). El diagrama maestro para $n=1.5$ da una alta coincidencia con los gráficos calculados para $y(\alpha)$. En cuanto a los diagramas maestros autocatalíticos, la Figura 3.14 muestra las diferentes combinaciones de exponentes con ($n + m = 1,5$): Como se puede observar, si n es igual a m , el máximo se sitúa en una conversión α de 0.5. Si $m > n$, el máximo se desplaza a valores de conversión más altos que indican la prevalencia del término autocatalítico. Por el contrario, si $m < n$, el máximo se desplaza a valores inferiores de conversión, indicando así un efecto menor en la contribución autocatalítica. A medida que m se reduce (por ejemplo, $n = 1.4995$, $m = 0.005$), el gráfico característico se parece al típico diagrama maestro del modelo de reacción de orden n^{th} .

Tabla 3.4. Principales parámetros cinéticos obtenidos para la degradación térmica del ABS reciclado mediante el uso de los modelos de reacción de orden n^{th} (ajuste lineal) y autocatalítico (ajuste de curva no lineal), obtenidos para diferentes velocidades de calentamiento

Heating rate β (K min ⁻¹)	n^{th} order: $(1 - \alpha)^n$			autocatalytic: $\alpha^m(1 - \alpha)^n$			
	n	$\ln A$	r	n	m	$\ln A$	R^2
2	1.4958	27.5423	0.9999	1.4929	0.0050	27.5659	1.000
5	1.4957	27.5419	1.0000	1.4935	0.0048	27.5655	1.000
10	1.4951	27.5411	1.0000	1.4938	0.0046	27.5649	1.000
15	1.4949	27.5408	1.0000	1.4939	0.0045	27.5646	1.000
20	1.4947	27.5405	1.0000	1.4941	0.0044	27.5644	1.000
25	1.4945	27.5403	1.0000	1.4942	0.0044	27.5643	1.000
30	1.4943	27.5402	1.0000	1.4952	0.0069	27.5684	1.000

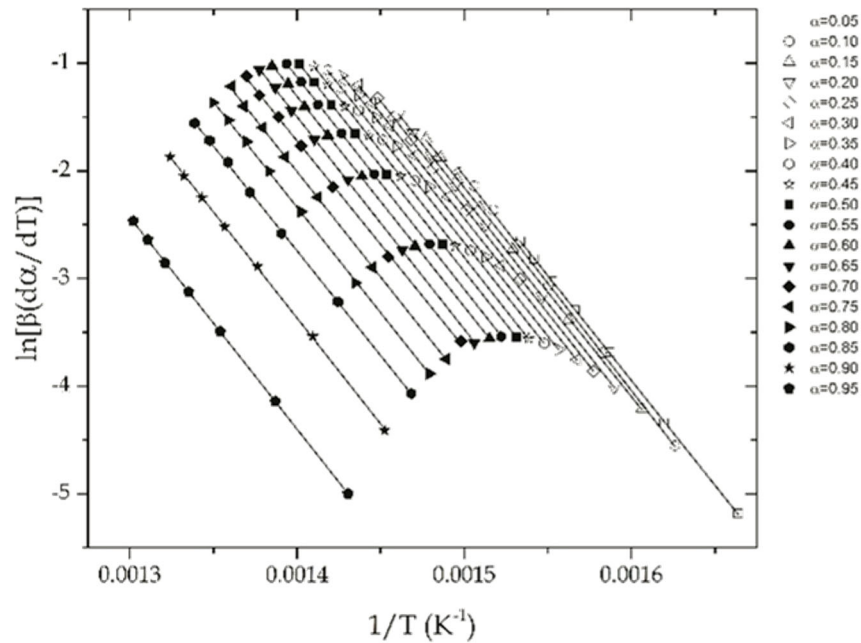


Figura 3.13. Comparación de los gráficos calculados con los diagramas maestros del modelo de reacción de orden n . Funciones $y(\alpha)$ normalizadas con diferentes velocidades de calentamiento β : \square 30 K min^{-1} , \bullet 25 K min^{-1} , \triangle 20 K min^{-1} , \blacktriangledown 15 K min^{-1} , \diamond 10 K min^{-1} , \blacktriangleleft 5 K min^{-1} y \triangleright 2 K min^{-1}

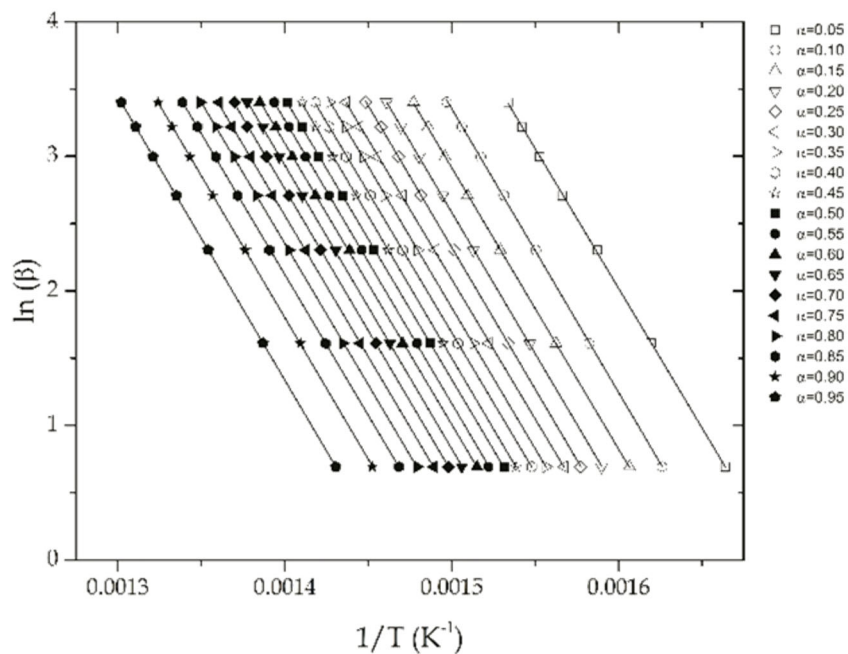


Figura 3.14. Comparación de los gráficos calculados con los diagramas maestros del modelo de reacción autocatalítico con diferentes parámetros de exponente. Funciones $y(\alpha)$ normalizadas con diferentes velocidades de calentamiento β : \square 30 K min^{-1} , \bullet 25 K min^{-1} , \triangle 20 K min^{-1} , \blacktriangledown 15 K min^{-1} , \diamond 10 K min^{-1} , \blacktriangleleft 5 K min^{-1} y \triangleright 2 K min^{-1}

Una vez el triplete cinético es obtenido, se realiza la integración de la velocidad de conversión con sus correspondientes parámetros, pudiéndose observar los resultados en las Figuras 3.15 y 3.16. La integración ha sido resuelta utilizando el Mathcad usando el método de pasos fijos de Runge-Kutta de cuarto orden tanto para el modelo de orden n^{th} y como el autocatalítico. La Figura 3.15 muestra una comparación gráfica de los datos experimentales con las curvas teóricas (modelos) obtenidas por la integración del modelo cinético usando el modelo de reacción n^{th} con los valores medios obtenidos de la tabla (3.4): $n = 1.4950 \pm 0.0002$, $\ln A = 27.5410 \pm 0.0011$. En cuanto al modelo autocatalítico (en realidad a un modelo de orden n^{th} también), los parámetros medios utilizados para la integración fueron: $n = 1.4939 \pm 0.0002$, $m = 0.0050 \pm 0.0009$ y $\ln A = 27.5654 \pm 0.0009$. Como se puede observar, hay una muy buena precisión de los datos experimentales en ambos modelos (en realidad, el modelo de reacción de orden n ya que el modelo autocatalítico tiene una contribución muy baja del componente autocatalítico).

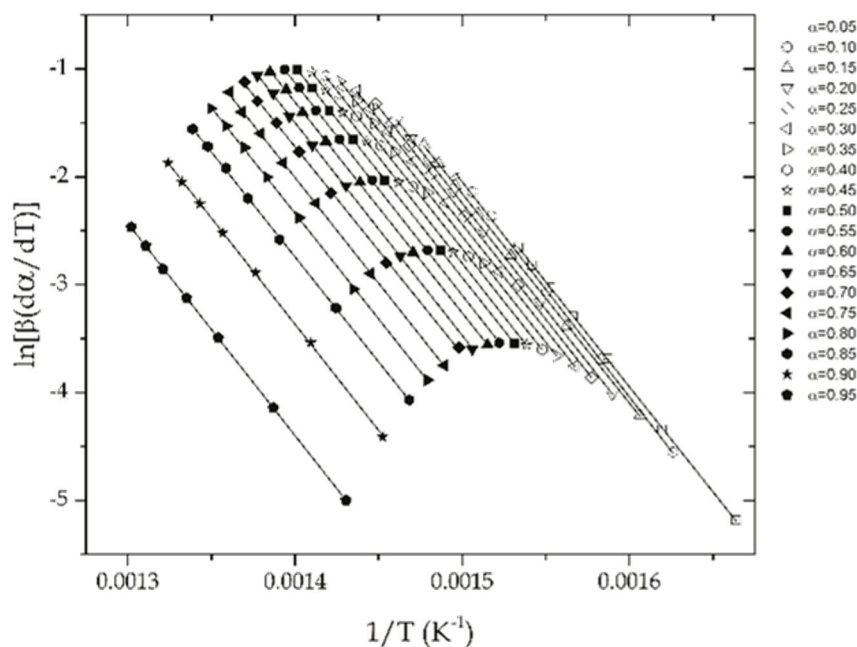


Figura 3.15. Comparación de los datos experimentales (símbolos) y la predicción del modelo (líneas) con el triplete cinético calculado para la degradación térmica del ABS reciclado a diferentes velocidades de calentamiento β : \square 30 K min^{-1} , \bullet 25 K min^{-1} , \triangle 20 K min^{-1} , \blacktriangledown 15 K min^{-1} , \diamond 10 K min^{-1} , \blacktriangleleft 5 K min^{-1} y \triangleright 2 K min^{-1} . Considerando los diferentes modelos de reacción de orden n^{th}

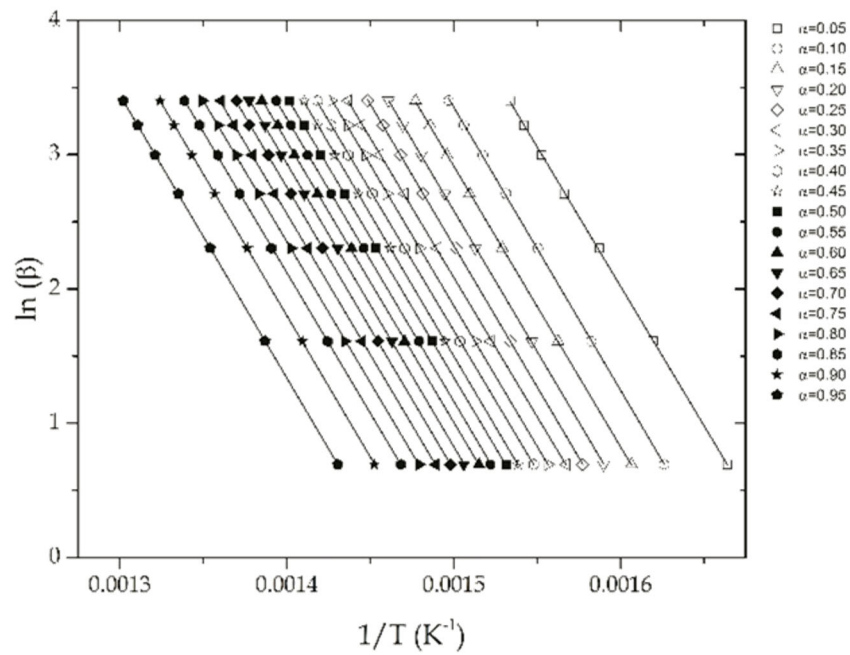


Figura 3.16. Comparación de los datos experimentales (símbolos) y la predicción del modelo (líneas) con el triplete cinético calculado para la degradación térmica del ABS reciclado a diferentes velocidades de calentamiento β : \square 30 K min^{-1} , \bullet 25 K min^{-1} , \triangle 20 K min^{-1} , \blacktriangledown 15 K min^{-1} , \diamond 10 K min^{-1} , \blacktriangleleft 5 K min^{-1} y \blacktriangleright 2 K min^{-1} . Considerando los diferentes modelos de reacción autocatalítica

4. CONCLUSIONES

4.1. Conclusiones del proyecto

Este trabajo muestra un estudio cinético sistemático de la degradación térmica del ABS reciclado en presencia atmosférica de nitrógeno. Los datos obtenidos mediante análisis termogravimétrico a diferentes velocidades de calentamiento, comprendidas entre 2 y 30 K min⁻¹, donde se aplicaron diferentes métodos cinéticos libres basados en los principios isoconversionales. En cuanto a los métodos diferenciales, mediante el acercamiento de Friedman se obtuvo un valor de $E_a = 162.9 \pm 1.3$ kJ mol⁻¹, siendo bastante similar a los obtenidos aplicando varios métodos integrales como FWO ($E_a = 163.4 \pm 0.8$ kJ mol⁻¹), KAS ($E_a = 163.0 \pm 0.8$ kJ mol⁻¹), y el método de Starink ($E_a = 163.3 \pm 0.8$ kJ mol⁻¹). Además, la variación de E_a con la conversión, α , fue casi insignificante, sugiriendo así que el proceso de degradación del ABS tiene lugar en un proceso de un solo paso.

Un enfoque diferente obtenido por el método de CKA dio un valor de 163.7 ± 0.2 kJ mol⁻¹, el cual está en total de acuerdo con los métodos isoconversionales, dando así una clara evidencia de la consistencia del método de CKA. Una vez confirmada la consistencia de los valores de E_a , los demás parámetros cinéticos se han obtenido calculando los gráficos característicos de $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$, y se han comparado con las curvas de diagramas maestros. Tanto los gráficos $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$ sugieren un modelo de reacción de orden n^{th} . Por ello, tanto n como $\ln A$ han sido obtenidos por un ajuste lineal, resultando $n = 1.4950 \pm 0.0002$ y $\ln A = 27.5410 \pm 0.0011$ (A en min⁻¹). Por lo tanto, se ha encontrado una excelente concordancia entre los datos experimentales y los valores predichos por el modelo cinético. Además, se ha probado el modelo de reacción autocatalítica, los correspondientes exponentes n y m obtenidos han sido: $n = 1.4939 \pm 0.0002$, $m = 0.0050 \pm 0.0009$, y $\ln A = 27.5654 \pm 0.0009$. Estos resultados indican que el componente autocatalítico tiene una contribución muy baja en el modelo de reacción (valores de m extremadamente bajos) y también corrobora el buen acuerdo con un modelo de reacción simple de orden n^{th} .

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Hart, K.R.; Wetzel, E.D. Fracture behavior of additively manufactured acrylonitrile butadiene styrene (ABS) materials. *Engineering Fracture Mechanics* **2017**, *177*, 1-13, doi:10.1016/j.engfracmech.2017.03.028.
2. Ramesh, V.; Biswal, M.; Mohanty, S.; Nayak, S.K. Compatibilization effect of EVA-g-MAH on mechanical, morphological and rheological properties of recycled PC/ABS blend. *Materials Express* **2014**, *4*, 499-507, doi:10.1166/mex.2014.1198.
3. Kuram, E.; Ozelik, B.; Yilmaz, F.; Timur, G.; Sahin, Z.M. The Effect of Recycling Number on the Mechanical, Chemical, Thermal, and Rheological Properties of PBT/PC/ABS Ternary Blends: With and Without Glass-Fiber. *Polymer Composites* **2014**, *35*, 2074-2084, doi:10.1002/pc.22869.
4. Balart, R.; Lopez, J.; Garcia, D.; Salvador, M.D. Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends. *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 2150-2160, doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.04.001.
5. Vila Ramirez, N.; Sanchez-Soto, M. Effects of POSS nanoparticles on ABS-g-MA thermo oxidation resistance. *Polymer Composites* **2012**, *33*, 1707-1718, doi:10.1002/pc.22304.
6. Duh, Y.-S.; Ho, T.-C.; Chen, J.-R.; Kao, C.-S. Study on Exothermic Oxidation of Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) Resin Powder with Application to ABS Processing Safety. *Polymers* **2010**, *2*, 174-187, doi:10.3390/polym2030174.
7. Catelli de Souza, A.M.; Cucchiara, M.G.; Ereio, A.V. ABS/HIPS blends obtained from WEEE: Influence of processing conditions and composition. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, *133*, doi:10.1002/app.43831.
8. Khatri, B.; Lappe, K.; Habedank, M.; Mueller, T.; Megnin, C.; Hanemann, T. Fused Deposition Modeling of ABS-Barium Titanate Composites: A Simple Route towards Tailored Dielectric Devices. *Polymers* **2018**, *10*, doi:10.3390/polym10060666.
9. Yang, Mu-Hoe. The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer under various gas conditions. *Polymer testing* **2000**, *19*, 105-110, doi:10.1016/s0142-9418(98)00067-1.
10. Yang, S.; Castilleja, J.R.; Barrera, E.V.; Lozano, K. Thermal analysis of an acrylonitrile-butadiene-styrene/SWNT composite. *Polymer Degradation and Stability* **2004**, *83*, 383-388, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2003.08.002.
11. Suzuki, M.; Wilkie, C.A. The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer grafted with methacrylic acid. *Polymer Degradation and Stability* **1995**, *47*, 223-228, doi:10.1016/0141-3910(94)0013-M.
12. Polli, H.; Pontes, L.A.M.; Araujo, A.S.; Barros, J.M.F.; Fernandes, V.J., Jr. Degradation behavior and kinetic study of abs polymer. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry* **2009**, *95*, 131-134, doi:10.1007/s10973-006-7781-1.
13. Stanko, M.; Stommel, M. Kinetic Prediction of Fast Curing Polyurethane Resins by Model-Free Isoconversional Methods. *Polymers* **2018**, *10*, doi:10.3390/polym10070698.
14. Starink, M.J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochimica Acta* **2003**, *404*, 163-176, doi:10.1016/s0040-6031(03)00144-8.

15. Lyon, R.E. An integral method of nonisothermal kinetic analysis. *Thermochimica Acta* **1997**, *297*, 117-124, doi:10.1016/s0040-6031(97)00158-5.
16. Shao, J.; Wang, J.; Long, M.; Li, J.; Ma, Y. 5000 h Multi-Factor Accelerated Aging Test of FRP Made Transmission Tower: Characterization, Thermal Decomposition and Reaction Kinetics Study. *Polymers* **2017**, *9*, doi:10.3390/polym9050170.
17. Doyle, C.D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science* **1961**, *5*, 285-292.
18. Doyle, C.D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science* **1962**, *6*, 639-642.
19. Flynn, J.H.; Wall, L.A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1966**, *4*, 323-328.
20. Ozawa, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1965**, *38*, 1881-+, doi:10.1246/bcsj.38.1881.
21. Zhao, S.F.; Zhang, G.P.; Sun, R.; Wong, C.P. Curing kinetics, mechanism and chemorheological behavior of methanol etherified amino/novolac epoxy systems. *Express Polymer Letters* **2014**, *8*, 95-106, doi:10.3144/expresspolymlett.2014.12.
22. Kissinger, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry* **1957**, *29*, 1702-1706, doi:10.1021/ac60131a045.
23. Perez-Maqueda, L.A.; Criado, J.M.; Sanchez-Jimenez, P.E. Combined kinetic analysis of solid-state reactions: A powerful tool for the simultaneous determination of kinetic parameters and the kinetic model without previous assumptions on the reaction mechanism. *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 12456-12462, doi:10.1021/jp064792g.
24. Sestak, J.; Berggren, G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochimica Acta* **1971**, *3*, 1-12.
25. Sanchez-Jimenez, P.E.; Perez-Maqueda, L.A.; Perejon, A.; Criado, J.M. Combined kinetic analysis of thermal degradation of polymeric materials under any thermal pathway. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94*, 2079-2085, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.006.
26. Senum, G.I.; Yang, R.T. Rational approximations of integral of Arrhenius function. *Journal of Thermal Analysis* **1977**, *11*, 445-449, doi:10.1007/bf01903696.
27. Perez-Maqueda, L.A.; Criado, J.M. The accuracy of Senum and Yang's approximations to the Arrhenius integral. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, *60*, 909-915, doi:10.1023/a:1010115926340.
28. Flynn, J.H. The 'temperature integral' - Its use and abuse. *Thermochimica Acta* **1997**, *300*, 83-92, doi:10.1016/s0040-6031(97)00046-4.
29. Mianowski, A. The Kissinger law and isokinetic effect - Part I. Most common solutions of thermokinetic equations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2003**, *74*, 953-973, doi:10.1023/b:jtan.0000011027.59338.54.
30. Vyazovkin, S.; Burnham, A.K.; Criado, J.M.; Perez-Maqueda, L.A.; Popescu, C.; Sbirrazzuoli, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic

- computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta* **2011**, *520*, 1-19, doi:10.1016/j.tca.2011.03.034.
31. Criado, J.M.; Ortega, A. Nonisothermal crystallization kinetics of metal glasses— Simultaneous determination of both the activation-energy and the exponent-n of the jma kinetic law. *Acta Metall.* **1987**, *35*, 1715–1721, doi:10.1016/0001-6160(87)90117-9.
 32. Criado, J.M.; Ortega, A. Nonisothermal transformation kinetics—Remarks on the kissinger method. *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, *87*, 302–311, doi:10.1016/s0022-3083(86)80004-7.
 33. Farjas, J.; Butchosa, N.; Roura, P. A simple kinetic method for the determination of the reaction model from non-isothermal experiments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2010**, *102*, 615-625, doi:10.1007/s10973-010-0737-5.
 34. Mamleev, V.; Bourbigot, S.; Le Bras, M.; Lefebvre, J. Three model-free methods for calculation of activation energy in TG. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2004**, *78*, 1009-1027, doi:10.1007/s10973-005-0467-0.
 35. Nikolaidis, A.K.; Achilias, D.S. Thermal Degradation Kinetics and Viscoelastic Behavior of Poly(Methyl Methacrylate)/Organomodified Montmorillonite Nanocomposites Prepared via In Situ Bulk Radical Polymerization. *Polymers* **2018**, *10*, doi:10.3390/polym10050491.
 36. Flynn, J.H. A general differential technique for the determination of parameters for $d(\alpha)/dt = f(\alpha)A \exp(-E/RT)$ - energy of activation, preexponential factor and order of reaction (when applicable). *Journal of Thermal Analysis* **1991**, *37*, 293-305, doi:10.1007/bf02055932.
 37. Sbirrazzuoli, N.; Vincent, L.; Mija, A.; Guigo, N. Integral, differential and advanced isoconversional methods Complex mechanisms and isothermal predicted conversion-time curves. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2009**, *96*, 219-226, doi:10.1016/j.chemolab.2009.02.002.
 38. Flynn, J.H. The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates - Corrections for the Doyle approximation. *Journal of Thermal Analysis* **1983**, *27*, 95-102, doi:10.1007/bf01907325.
 39. Venkatesh, M.; Ravi, P.; Tewari, S.P. Isoconversional Kinetic Analysis of Decomposition of Nitroimidazoles: Friedman method vs Flynn-Wall-Ozawa Method. *Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 10162-10169, doi:10.1021/jp407526r.
 40. Huang, F.-Y. Thermal Properties and Thermal Degradation of Cellulose Tri-Stearate (CTs). *Polymers* **2012**, *4*, 1012-1024, doi:10.3390/polym4021012.
 41. Garcia-Garrido, C.; Perez-Maqueda, L.A.; Criado, J.M.; Sanchez-Jimenez, P.E. Combined kinetic analysis of multistep processes of thermal decomposition of polydimethylsiloxane silicone. *Polymer* **2018**, *153*, 558-564, doi:10.1016/j.polymer.2018.08.045.
 42. Perez-Maqueda, L.A.; Criado, J.M.; Gotor, F.J.; Malek, J. Advantages of combined kinetic analysis of experimental data obtained under any heating profile. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 2862-2868, doi:10.1021/jp012246b.
 43. Yan, Q.-L.; Zeman, S.; Sanchez-Jimenez, P.E.; Zhao, F.-Q.; Perez-Maqueda, L.A.; Malek, J. The effect of polymer matrices on the thermal hazard properties of RDX-based PBXs by

- using model-free and combined kinetic analysis. *Journal of Hazardous Materials* **2014**, *271*, 185-195, doi:10.1016/j.jhazmat.2014.02:019.
44. Yahyaoui, R.; Sanchez Jimenez, P.E.; Perez Maqueda, L.A.; Nahdi, K.; Criado Luque, J.M. Synthesis, characterization and combined kinetic analysis of thermal decomposition of hydrotalcite (Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃ center dot 4H₂O). *Thermochimica Acta* **2018**, *667*, 177-184, doi:10.1016/j.tca.2018.07.025.
 45. Sanchez-Jimenez, P.E.; Perez-Maqueda, L.A.; Perejon, A.; Criado, J.M. Constant rate thermal analysis for thermal stability studies of polymers. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96*, 974-981, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.027.
 46. Perejon, A.; Sanchez-Jimenez, P.E.; Gil-Gonzalez, E.; Perez-Maqueda, L.A.; Criado, J.M. Pyrolysis kinetics of ethylene-propylene (EPM) and ethylene-propylene-diene (EPDM). *Polymer Degradation and Stability* **2013**, *98*, 1571-1577, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.029.
 47. Sanchez-Jimenez, P.E.; Perez-Maqueda, L.A.; Perejon, A.; Criado, J.M. Generalized Kinetic Master Plots for the Thermal Degradation of Polymers Following a Random Scission Mechanism. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 7868-7876, doi:10.1021/jp103171h.
 48. Malek, J.; Koga, N.; Perez-Maqueda, L.A.; Criado, J.M. The Ozawa's generalized time concept and YZ-master plots as a convenient tool for kinetic analysis of complex processes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2013**, *113*, 1437-1446, doi:10.1007/s10973-013-2939-0.
 49. Perez-Maqueda, L.A.; Ortega, A.; Criado, J.M. The use of master plots for discriminating the kinetic model of solid state reactions from a single constant-rate thermal analysis (CRTA) experiment. *Thermochimica Acta* **1996**, *277*, 165-173, doi:10.1016/0040-6031(95)02746-7.
 50. Malek, J.; Mitsuhashi, T. Kinetic study of solid-state processes. *JAERI - Conf* **2003**, *1*, 149-155.