

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DOS  
MATERIAIS - PPGEMM

DEGRADAÇÃO TÉRMICA E TERMO-OXIDATIVA DE POLI (OXI-2,6-DIMETIL-P-  
FENILENO) MODIFICADO COM GRUPOS URAZOLA.

Por

EDGARDO AQUILES PRADO PEREZ  
Engenheiro Químico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre  
1993

DEGRADAÇÃO TÉRMICA E TERMO-OXIDATIVA DE POLI (OXI-2,6-DIMETIL-P-FENILENO) MODIFICADO COM GRUPOS URAZOLA.

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de:

Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

por

EDGARDO AQUILES PRADO PEREZ  
Engenheiro Químico

1993

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Dr. Marco Aurélio de Araújo, PPGEMM-UFRGS

Banca Examinadora:

Dra. Liane Lucy de Lucca Freitas - IQ/UFRGS  
Dr. Carlos Arthur Ferreira - PPGEMM/UFRGS  
Dr. Marco Aurélio de Araújo, PPGEMM-UFRGS

Coordenador do PPGEMM  
Dr Carlos Hoffmann Sampaio

Dedico este trabalho a meus amores  
Gilka, Thays, Lucas e Thayná

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1989 e abril de 1993, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Dr. Marco Aurélio de Araujo, inteiramente pelo autor salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Edgardo Aquiles Prado Perez

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marco Aurélio de Araújo, meus agradecimentos pela orientação e pelo apoio à realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos Multifásicos pela agradável companhia, pelas valiosas trocas de experiências, pelos ensinamentos.

Aos colegas, funcionários e professores dos Cursos de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais e Pós-Graduação em Química da UFRGS, o agradecimento pela certeza de que todo trabalho é fruto da soma de vários esforços.

Aos colegas da Fundação Universidade de Passo Fundo, pelo apoio e incentivo à conclusão deste trabalho.

Aos bolsistas de Iniciação Científica envolvidos neste trabalho, Pedro Ricardo Moraes Doval e Mauricio Luis Britto, acadêmicos de Engenharia Química, pela seriedade e espírito científico com que se dedicaram ao mesmo.

A minha companheira Gilka Ruas, pelo constante apoio e inclusive pela ajuda na revisão dos textos e digitação.

A meus pais, pela ajuda em todos os momentos.

## LISTA DE ABREVIATURAS

A	- Fator pré-exponencial da eq. de Arrhenius
ASTM	- American Standards Testing Methods
AT	- Análise Térmica
CHN	- Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Oxigênio
cm <sup>-1</sup>	- Número de ondas por centímetro (medida de frequência)
Cp	- Calor específico a pressão constante
DMA	- Análise Mecânica Dinâmica
DSC	- Calorímetro ou Calorimetria Diferencial de Varredura
DTA	- Análise Térmica Diferencial
DTGA	- Derivada da curva obtida por TGA (velocidade)
Ea	- Energia de Ativação
EGA	- Análise de Gases Liberados
f(α)	- Função da fração convertida que determina a velocidade da reação
F(α)	- Forma integrada da função f(α)
GC\MS	- Cromatografia a gás acoplada a Espectroscopia de Massas
GPC	- Cromatografia de Permeação em Gel
HDPE	- Polietileno de alta densidade
HIPS	- Poliestireno de alto impacto (mistura com polibutadieno)
ICTA	- International Confederation for Thermal Analysis
IDT	- Temperatura inicial de degradação, medida por TGA
IV	- Espectroscopia no Infravermelho
ITGA	- Análise Termogravimétrica Isotérmica
k	- Constante de velocidade
M	- Unidade monomérica
m/e	- Unidades de massa por unidade de carga, utilizada e Espectroscopia de Massas
M <sub>n</sub> <sup>*</sup>	- Radical polimérico com n unidades monoméricas
M <sub>n</sub>	- Massa molecular média numeral
M <sub>w</sub>	- Massa molecular média ponderal
MS	- Espectroscopia de Massas
MTA	- Espectroscopia de Massas com aquecimento contínuo de amostra

n	- Ordem de reação
NATAS	- North American Thermal Analysis Society
NTD	- 4- $\alpha$ -naftil-1,2,4-triazolina-3,5-diona
PA	- Poliamidas
PAN	- Poli(acrilonitrila)
PE	- Polietileno
PP	- Polipropileno
PPE	- Poli(oxi-2,6-dimetil-1,4-fenileno)
PPE XZ PU	- PPE com radical urazola ligado a XZ das unidades monoméricas
PMA	- Poli(acrilato de metila)
PMMA	- Poli(metacrilato de metila)
p/q	- Termo da Equação de Charlesby-Pinner que representa a relação entre as reações de cisão e de reticulação das cadeias durante a degradação polimérica
PTD	- 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (Fenil Triazolinadiona)
PTFE	- Poli(tetrafluor etileno)
PVC	- Poli(Cloreto de Vinila)
PS	- Poliestireno
PU	- Radical 4-fenil urazola
R	- Constante dos gases
R	- Radical alifático ou aromático
RMN	- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
RMNH <sup>1</sup>	- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RTD	- 4-R-1,2,4-triazolina-3,5-diona
S	- Fração solúvel em um polímero degradado
SE	- Substituição Eletrofílica
T	- Temperatura absoluta
t	- Tempo
T <sub>c</sub>	- Temperatura teto da polimerização
T <sub>g</sub>	- Temperatura de transição vítrea de polímeros
TGA	- Analisador ou Análise Termogravimétrica
T <sub>m</sub>	- Temperatura de fusão dos cristais poliméricos
TMS	- Tetrametil Silano
u <sub>1</sub>	- Grau de polimerização numérico médio
u.v.	- Radiações de luz Ultravioleta
X	- Radical qualquer
Y	- Radical qualquer
Z	- Radical qualquer
$\alpha$	- Fração não-reagida da massa inicial



- $\alpha$  - Posição relativa de um átomo em uma cadeia carbônica
- $\beta$  - Taxa de aquecimento
- $\beta$  - Posição relativa de um átomo em uma cadeia carbônica
- $\Delta F_p$  - Variação da Energia Livre de Polimerização
- $\Delta H_f$  - Entalpia de fusão
- $\Delta H_p$  - Variação de Entalpia da Polimerização
- $\Delta S_p$  - Variação de Entropia da Polimerização
- $\mu g$  - Microgramas ( $10^{-6}$  gramas)

## RESUMO

O poli(oxi-2,6-dimetil-p-fenileno-éter) (PPE) é um importante plástico de engenharia. Devido à alta viscosidade do polímero fundido, o que dificulta o seu processamento, seu uso se dá principalmente em misturas poliméricas.

A reação de modificação com 4-R Triazolinadionas descoberta por nosso grupo de pesquisa, se processa a temperatura ambiente em vários solventes, permitindo controle preciso do grau de modificação. O grupo urazola pendente, fortemente polar, é capaz de produzir interações moleculares que podem levar a uma alteração significativa das propriedades do polímero. Isto pode aumentar a compatibilização com outros polímeros e até levar à formação de estruturas ionoméricas. A grande variedade de grupos que podem ser colocados na posição 4 do anel urazola permite alterar de modo controlado o volume livre associado à cadeia do PPE, o que representa, ainda, do ponto de vista tecnológico, alteração das características de processamento do material.

Para observar mudanças na estabilidade térmica do PPE modificado em relação ao original foi extensivamente estudado seu comportamento via Análise Térmica.

Usou-se a Termogravimetria (TGA), em atmosfera de  $N_2$  e de ar, para observar o perfil da perda de massa dos dois tipos de polímeros, sua susceptibilidade às condições experimentais e calcular parâmetros cinéticos das reações de degradação envolvendo perda de massa. Via DSC obteve-se as Tg dos vários polímeros e uma descrição qualitativa do processo degradativo.

Para estudar seu comportamento a temperaturas inferiores às do início da perda de massa acompanhou-se a velocidade de formação de géis e a distribuição dos pesos moleculares da fração solúvel via extração por Soxhlet e GPC dos polímeros degradados.

Foi constatado que as Tg dos polímeros modificados com PTD variam com o aumento da modificação, atingindo um mínimo para um grau de modificação de 20%. Isto se deve ao aumento do volume livre provocado pelo grupo pendente, que dificulta o empacotamento das cadeias. O perfil das curvas de TGA mostra claramente duas etapas para a degradação dos polímeros modificados sendo a primeira devido a saída do grupo pendente. Observou-se ainda que tratamento mecânico preliminar pode ter grande influência nas curvas de TGA de polímeros.

O tratamento matemático das curvas termogravimétricas de forma a obter parâmetros cinéticos demonstrou que para a degradação de polímeros - devido à grande complexidade química - os resultados encontrados guardam pouca coerência de um método para outro. Em termos porém, de uma análise comparativa entre dois materiais, estes mantêm sua validade.

Concluimos que a altas temperaturas o polímero modificado é menos estável termicamente que o original devido à perda dos próprios grupos urazola antes da degradação do PPE. Entretanto, a temperaturas inferiores, quando ainda não ocorrem processos de perda de massa e nas quais o polímero é usualmente processado, a presença do agente modificante diminui as reações de quebra de cadeia e de reticulação levando a um efeito termoprotetor. Este efeito é provavelmente devido ao aumento de volume livre causado pelo agente modificante, afastando as cadeias e dificultando sua reticulação ao mesmo tempo que a cisão das cadeias também é freada.

## ABSTRACT

Poly(oxi-2,6-dimethyl-p-phenylene) with different degrees of modification and different groups in the 4-position of the urazole ring was exhaustively monitored by TGA iso and non-isothermal and DSC, in nitrogen and air atmospheres. The shape of the TGA curves change with the atmosphere composition and physical form of the sample. The TGA data was mathematically treated to find kinetics parameters for the weight loss reactions. The gel formation rate and the variation in the molecular weight of the soluble phase was monitored using Soxhlet extraction and GPC, respectively, in order to study the behavior at lower temperatures than the degradation onset temperature of the polymer. The glass transition temperature of the modified polymers change with the modification degree, reaching a minimum at 20mol% of urazole group. This is due to the free volume increase caused by the pendant group. The urazole-modified polymer has lower degradation onset temperature than the pristine polymer, but at temperatures where no weight loss reaction occurs, the modified polymer has lower extent of the crosslinking and chain scission reactions, configuring a thermoprotective effect.

## INDICE

1	Apresentação do Polímero	1
1.1	Introdução	1
1.2	Propriedades do Monômero	2
1.3	Polimerização	3
1.4	Ligas Poliméricas a base de PPE	3
1.4.1	Propriedades Gerais das Ligas de PPE	4
1.5	Modificações Químicas no PPE	7
1.6	Propriedades do PPE modificado com Grupos Urazola	9
1.6.1	Importância da Modificação	10
1.6.2	Temperatura de Transição Vítrea de Polímeros Modificados	11
2	Degradação de Polímeros	14
2.1	História e Importância	14
2.2	Agentes e Mecanismos de Degradação	16
2.2.1	Degradação Térmica	18
2.2.2	Degradação Oxidativa	24
2.2.3	Degradação por Radiação	28
2.2.4	Degradação Mecânica	29
3	Degradação do Poli(oxi-2,6-dimetil-1,4-fenileno)	30
3.1	Revisão Bibliográfica	30
4	Análise Térmica	35
4.1	Introdução	35
4.1.1	Fundamentos da Termogravimetria	36
4.1.2	Calorímetro Diferencial de Varredura	39
4.2	Problemas Experimentais em TGA	41
5	Estudos de Reações Via Análise Térmica	44
5.1	Fatores que afetam a Velocidade das Reações Químicas	44
5.2	O Significado da Energia de Ativação	45
5.3	Cinética de Reações a Temperaturas Programadas	47
5.3.1	Análise Cinética de Dados Não-Isotérmicos	47
5.3.2	Formas Usadas em Cinética de Degradação de Polímeros	50
5.3.2.1	Métodos Diferenciais	51

5.3.2.2 Métodos Integrais	53
5.3.3 Técnicas de Comparação Multiexperimental	55
5.3.4 Efeitos da História Térmica nos Parâmetros Cinéticos	57
5.3.5 Mudanças no Mecanismo de Degradação	58
5.3.6 Teoria de Charlesby e Pinner	59
6 Materiais e Métodos	62
6.1 Equipamentos	62
6.2 Caracterização do Material	63
6.2.1 Caracterização dos Materiais de Partida	64
6.2.1.1 Espectro IV do PPE	65
6.2.1.2 Espectro IV do PPE-PU (3mol% e 5mol%)	66
6.2.1.3 Espectro RMN <sup>1</sup> do PPE	67
6.2.1.4 Espectro RMN <sup>1</sup> da PTD	68
6.3 Métodos de Caracterização - Procedimento Experimental	69
6.3.1 Métodos Termogravimétricos	69
6.3.2 Calorímetro Diferencial de Varredura	70
6.3.3 Técnica de Degradação em Estufa	70
6.3.4 Técnica de Degradação em Forno	71
6.3.5 Separação Sol-Gel	73
6.3.6 Espectroscopia no Infravermelho	73
6.3.7 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	73
6.3.8 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	74
7 Resultados	75
7.1 Temperatura de Transição Vítrea dos Polímeros Modificados	75
7.2 Análises Não-Isotérmicas	77
7.3 Análises Isotérmicas	99
7.4 Degradação em Estufa	104
7.5 Análise por GPC	106
7.6 Método de Charlesby e Pinner	111
7.7 Análise Cinética	114
8 Conclusões	122
8.1 Sugestões de futuros trabalhos	124
Referências Bibliográficas	126
Anexos	

## 1. APRESENTAÇÃO DO POLÍMERO

### 1.1. INTRODUÇÃO

Os poliéteres aromáticos são classificados entre os mais importantes Plásticos de Engenharia pois preenchem a maioria dos pré-requisitos que a alta tecnologia demanda. Plásticos de Engenharia são termoplásticos que mantêm a estabilidade dimensional e a maioria das propriedades mecânicas acima de  $100^{\circ}\text{C}$  e abaixo de  $0^{\circ}\text{C}$  [1]. O maior uso comercial [1] dos poli(fenileno éter) é como resinas NORYL (General Electric), IUPIACE (Mitsubishi), XYRON (Asahi) e PREVEX (Borg-Warner), ligas de poli(oxi-2,6-dimetil-1,4-fenileno), ou simplesmente PPE, com poliestireno (PS).

O PPE apresenta grande importância tecnológica por possuir uma boa resistência à degradação térmica, manutenção das propriedades mecânicas a altas temperaturas, baixo coeficiente de expansão térmica, baixa fluência sob carga, pequeno encolhimento após moldagem, baixa higroscopicidade e excelente resistência a água, ácidos e bases [2].

O PPE é solúvel em tolueno, benzeno e hidrocarbonetos halogenados. O parâmetro de solubilidade deste polímero está entre 9,5 e 10,21 [9]. O PPE, dependendo do peso molecular, apresenta parcial solubilidade em hidrocarbonetos alifáticos, acetona, alcoois e tetrahidrofurano, estes e outros solventes causam quebras em peças moldadas que apresentem tensão interna.

O PPE dissolve-se em cloro de metileno, mas forma um complexo insolúvel com este solvente a baixas temperaturas [4]. Esta característica é usada para separar o PPE do PS e de outras misturas poliméricas, bem como para obter frações de alto peso molecular e baixa

polidispersão [5].

O PPE possui alta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), entre 205 e 225°C [6, 7], mas, ao contrário do PS, o PPE é dútil abaixo da  $T_g$  e tem alta resistência ao impacto mesmo abaixo de -200°C [8]. A sua temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) já foi reportada como sendo 262-267°C com entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) de 3,5 cal/g [7,9] e, mais recentemente, como 307°C [10]. A cristalização e a fusão deste polímero em tolueno e outros solventes tem sido estudadas [11-15], a cristalinidade obtida por precipitação em metanol está entre 5-15%. Quando resfriado diretamente do polímero fundido, o PPE apresenta uma pequena cristalinidade mensurável.

O peso molecular numérico médio ( $M_n$ ) normalmente varia em torno de 12.000 a 44.000 dependendo do procedimento empregado para sintetizá-lo [5]. O peso molecular é convenientemente determinado a partir da viscosidade de soluções diluídas do polímero ou por cromatografia de permeação em gel (GPC).

Poli(oxi-2,6-dimetil-1,4-fenileno) é completamente miscível com o PS em todas as proporções. Isso se evidencia pelo aparecimento de um único sinal de  $T_g$  em temperaturas intermediárias às dos homopolímeros, de acordo com a composição da mistura [16].

O PPE não é usado diretamente para moldagem por injeção devido à alta viscosidade do polímero fundido. Quase toda a sua produção é usada em misturas com outros polímeros. Misturas com poliestireno de alto impacto (HIPS) fornecem processabilidade e resistência ao impacto. Diferentes produtos podem ser feitos mudando a proporção entre PPE e HIPS [17].

## 1.2. PROPRIEDADES DO MONÔMERO

Alquilfenóis são facilmente oxidados pelo ar e precisam ser mantidos sob nitrogênio para prevenir a formação de produtos colorim-



dos escuros. O potencial de oxidação de fenóis é reduzido por alquil-substituintes e aumenta com substituintes elétron-aceitadores. A acidez dos fenóis é influenciada pelos substituintes de maneira semelhante ao potencial de oxidação, isto é, cresce com a presença de substituintes elétron-aceitadores e diminui com substituintes elétron-doadores [18].

Para a síntese do PPE, através de métodos por deslocamento oxidativo ou acoplamento oxidativo, podem ser empregados como substrato 4-bromo-2,6-dimetilfenol ou 2,6-dimetilfenol respectivamente. Entretanto por motivos econômicos o uso do 2,6-dimetilfenol tornou-se mais viável, mas elevada pureza (em torno 99,8%) é necessária para produzir o polímero de elevado peso molecular.

### 1.3. POLIMERIZAÇÃO

O PPE pode ser obtido por acoplamento oxidativo de 2,6-dimetilfenol, quando o mesmo se encontra em presença de oxigênio, piridina e CuCl [19].

Também foi obtido por acoplamento oxidativo de 4-bromo-2,6-dimetilfenol na presença de alguns agentes oxidantes [20], levando à formação de polímeros de peso molecular entre 2.000 e 10.000.

Outro método usado foi através da catálise por transferência de fase [21] a partir do 4-bromo-2,6-dimetilfenol em solução aquosa de NaOH usando hidrogenossulfato de tetrabutílamônio como catalizador. Este método possibilita a obtenção de pesos moleculares mais elevados, em torno de 44.000.

### 1.4. LIGAS POLIMÉRICAS A BASE DE PPE [22]

O PPE, desenvolvido pela General Electric Co. em 1964, não

adquiriu importância comercial devido a seu alto custo e a dificuldade em processá-lo pelos processos convencionais. Isso levou a G.E. a ingressar no campo das misturas mecânicas de polímeros para, em 1966, lançar no mercado a primeira mistura polimérica de grande importância comercial, o PPE modificado com PS.

Quando se trata de PPE modificado, sem dúvida as propriedades da mistura resultante dependerão do tipo e teor do termoplástico presente na formulação. Na tabela 1.1 podemos verificar a influência do HIPS e das poliamidas (PA) nas propriedades do PPE.

Como era de se esperar, a incorporação de um elastômero através do poliestireno de alto impacto afeta sensivelmente a temperatura de distorção térmica e a resistência ao impacto da mistura polimérica resultante.

Já a incorporação de um polímero altamente higroscópico e cristalino, como as PA, é responsável pelo aumento da contração do material durante o resfriamento do molde e pela maior absorção de água. Por outro lado, esta apresenta superior grau de cristalinidade e, conseqüentemente, superior resistência aos produtos químicos e ao calor.

#### 1.4.1. PROPRIEDADES GERAIS DAS LIGAS DE PPE

De uma forma geral, a resina PPE / PS caracteriza-se por apresentar:

- menor absorção de água entre todos os plásticos de engenharia
- resistência a hidrólise
- alta resistência térmica
- excelente característica de isolação elétrica
- elevada resistência à fluência a frio sob carga
- baixo peso específico
- facilidade de processamento em equipamentos convencionais
- excelente estabilidade dimensional
- baixa contração no molde

O PPE / PA apresenta basicamente as mesmas propriedades do PPE / PS, diferenciando-se por sua :

- maior resistência à temperatura
- maior resistência química
- maior absorção de umidade

PROPRIEDADES	MÉTODO ASTM	PPE	PPE / PS	PPE/HIPS	PPE/PA
Densidade a 23 °C (g/cm <sup>3</sup> )	D-792	1,06	1,06	1,06	1,10
Absorção de água, 24 h 23 °C (%)	D-570	0,03	0,07	0,07	0,40
Temperatura de distorção térmica	D-648	180	137	157	180
Resistência ao impacto	D-256	65	270	530	250
Módulo de flexão	D-790	2600	2500	2400	2000
Resistência a tração	D-638	80	66	76	50
Contração no molde (%)	D-1299	0,6	0,6	0,6	1,4

Tabela 1.1. Propriedades das ligas de PPE [22]

A tabela 1.2 dá uma idéia da resistência química de diferentes

misturas de PPE a diferentes substâncias químicas.

RESISTÊNCIA QUÍMICA DE LIGAS DE PPE		
	PPE/PS	PPE/PA
Ácidos minerais (diluídos)	MB	B
Ácidos minerais (concentrados)	R	R
Alcalis	MB	MB
Cetonas	P	R
Alcoois	MB	MB
Hidrocarbonetos clorados	P	P
Hidrocarbonetos aromáticos	P	MB
Hidrocarbonetos alifáticos	R	MB
Detergentes	MB	MB
Graxas e óleos	R	MB
Gasolina	P	MB
MB - muito boa    P - pobre    R - regular    B - bom		

Tabela 1.2. Resistência química das ligas de PPE [22]

O PPE pode, inclusive, ser tornado ignífugo, através da modificação química do PPE ou da mistura com PS halogenado [2].

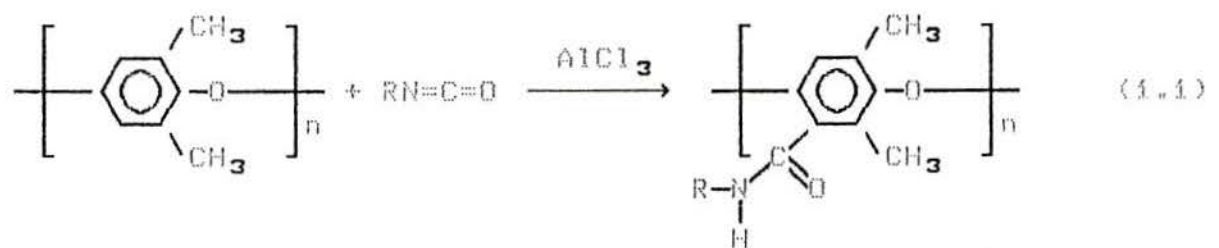
As propriedades que descrevemos são o motivo das amplas aplicações do PPE. Devido a elas o PPE tornou-se um importante componente de plásticos de engenharia, permitindo que este polímero tenha uso

crescente na indústria automobilística, de computadores, além de aplicações em construção, engenharia química e elétrica, bem como na medicina [2].

### 1.5. MODIFICAÇÕES QUÍMICAS NO PPE

A modificação de polímeros é um campo da ciência que está expandindo-se rapidamente. As modificações em polímeros (naturais ou sintéticos) tem por objetivo modificar as propriedades do produto original. As propriedades mais estudadas são a estabilidade térmica, a flexibilidade, a solubilidade, a permeabilidade a gases, etc. A seguir serão detalhadas algumas dessas modificações a que tem sido sujeito o polímero em estudo.

O PPE pode reagir com isocianatos [23], na presença de um ácido de Lewis, levando à incorporação de grupos amida na unidade aromática.



A substituição pode ser comprovada por espectroscopia no infravermelho, pela presença de bandas de estiramento de ligações N-H a  $3320 \text{ cm}^{-1}$  e de C=O a  $1650 \text{ cm}^{-1}$ . O grau de substituição pode ser determinado por CHN ou RMN. A tabela 1 apresenta alguns dados sobre a % de substituição.

O PPE também pode reagir, na presença de um ácido de Lewis, com cloretos de sulfonila ou cloretos de ácidos carboxílicos [24].

O grau de substituição é também determinado via RMN. Já na tabela 1.3 são apresentados alguns dados sobre a solubilidade do PPE

modificado.

Pode-se notar também que algumas modificações fizeram com que o PPE se torne solúvel em solventes apróticos, fato importante para poder-se confeccionar membranas de PPE permeáveis a gases [23].

O PPE já foi modificado por halogenação [25] e pode ser bromado seletivamente no anel, nas metilas ou em ambos lugares [26].

O PPE bromado nas metilas pode sofrer algumas reações levando a substituição dessas metilas bromadas por grupos vinílicos [27]. Pode também sofrer reações de esterificação onde serão inseridos nas metilas grupos com capacidade para doar ou receber elétrons. A introdução desses grupos pode favorecer a formação de ligas poliméricas de PPE com outros polímeros [28].

Outras modificações incluem a metalação e subsequente introdução de grupos carboxílicos [29], a acilação [24] e a reação com 4-substituída triazolinadiona [30].

PPE subst. com	SOLVENTES							
	NB	CF	DMF	DMSO	DMA	DCM	AC	THF
n <sup>o</sup> -subst.	+	+	-	-	-	±	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NCO	+	+	+	+	+	+	-	?
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCO	+	+	+	+	+	+	+	?
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NCO	+	+	+	+	+	+	+	?
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> Cl	+	+	+	±	+	+	-	+
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> Cl	+	+	+	±	+	+	-	+
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCl	+	+	+	-	+	+	+	+
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCl	+	+	+	-	+	+	+	+
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COCl	+	+	+	-	+	+	+	+
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COCl	+	+	-	-	-	+	-	+

NB - NITROBENZENO	DMA - DIMETILACETONITRILA
CF - CLOROFÓRMIO	DCM - DICLOROMETANO
DMF - DIMETILFORMAMIDA	AC - ACETONA
DMSO - DIMETILSULFÓXIDO	THF -TETRAHIDROFURANO

+	= SOLÚVEL	-	= INSOLÚVEL	±	= POUCO SOLÚVEL
---	-----------	---	-------------	---	-----------------

Tabela 1.3. Solubilidade do PPE modificado [23]

#### 1.6. PROPRIEDADES DO PPE MODIFICADO COM GRUPOS URAZOLA

Estudos do PPE modificado com grupos urazola tem sido recentemente desenvolvidos por Stadler, Araujo e colaboradores [30]. Segundo os autores, o PPE reage com R-substituídas triazolinadionas (RTD) rapidamente a baixas temperaturas para baixos graus de substituição. O grupo pendente na cadeia principal do polímero obtido é denominado radical urazola (figura 1.1).

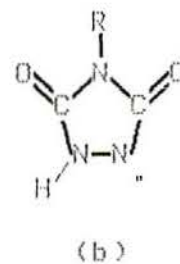
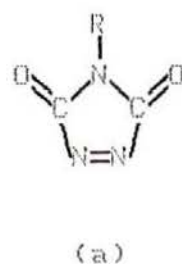
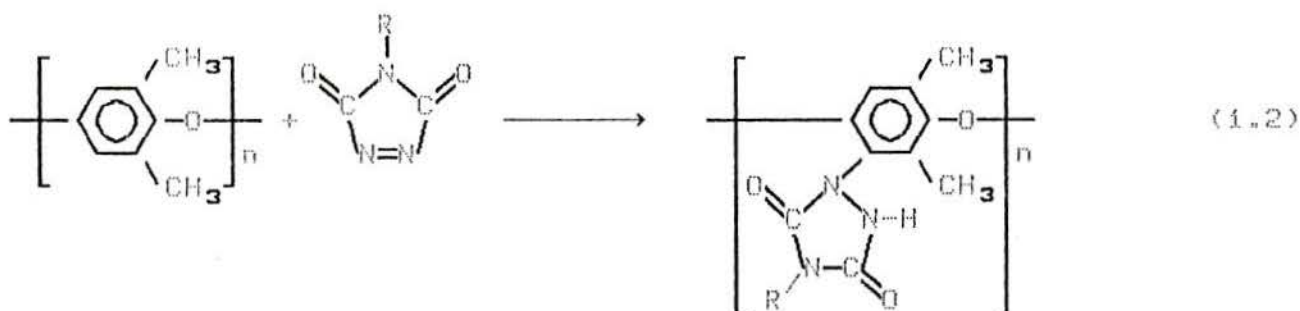


Figura 1.1.(a) R-Triazolinadiona, (b) Radical R-Urazola [31]

Foi sugerido que a reação ocorra via substituição eletrofílica aromática no PPE, rico em elétrons, pela triazolina, deficiente em elétrons. O mecanismo foi evidenciado posteriormente, com a determinação dos complexos intermediários [32].



Constata-se que não se consegue inserir mais de um substituinte por anel (apesar de termos duas posições livres) porque o grupo urazola, retirador de elétrons, uma vez ligado ao anel aromático funciona como um desativador da SE, dificultando um segundo ataque eletrofílico no mesmo anel [32].

#### 1.6.1. IMPORTÂNCIA DA MODIFICAÇÃO

A reação do PPE com a RTD, mostrada acima, se processa a temperatura ambiente em diferentes solventes orgânicos, permitindo um controle preciso do grau de modificação e do sítio modificado [33]. O grupo urazola insere no polímero grupos fortemente polares, capazes de formar interações moleculares de curto alcance, que podem levar a uma alteração significativa das propriedades do material polimérico. Estas interações podem auxiliar na compatibilização com outros polímeros e/ou



levar a um aumento da adesão entre fases nas ligas termoplásticas [30]. Os grupos urazola ainda permitem a formação de estruturas iônicas reticuladas ou não. A presença destas interações provavelmente levaria a um aumento na estabilidade térmica do polímero.

A versatilidade da reação de modificação é tornada maior pelo grande número de grupos que podem ser colocados na posição 4 do anel heterocíclico como, por exemplo, hidrogênio, metila, fenila, para-substituída fenila (Cl, Br, NO<sub>2</sub>, OH, CH<sub>3</sub>), naftila, etc. A inserção destes grupos permite alterar de modo controlado o volume livre da cadeia de PPE levando a uma alteração considerável de suas propriedades termomecânicas e da miscibilidade com ligas de PS [5, 94]. Sob o ponto de vista tecnológico, estas modificações podem também alterar significativamente as propriedades de processamento do material polimérico, principalmente quando sujeito a altas taxas de cisalhamento.

#### 1.6.2. TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DE POLÍMEROS MODIFICADOS

Em polidienos modificados a T<sub>g</sub> é consideravelmente ascendente se o grau de modificação com triazolinadionas exceder 5mol% [95-97]. Especialmente para polidienos com elevado grau de substituição, a T<sub>g</sub> pode elevar-se acima de 30°C. Este crescimento da T<sub>g</sub> tem sido atribuído à formação de ligações de hidrogênio entre os grupos polares urazola. Como consequência, uma estrutura altamente reticulada com redução na mobilidade dos segmentos de cadeia é obtida em elevados graus de modificação.

Na figura 1.2 as curvas do DSC para PPE modificado com várias quantidades de 4- $\alpha$ -naftil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (NTD) são obtidas para uma velocidade de aquecimento de 20°C/min. Surpreendentemente, a T<sub>g</sub> do polímero modificado diminui acentuadamente com o aumento do grau de modificação. A figura 1.3 mostra a dependência da T<sub>g</sub>, para diferentes substituintes R no anel urazola, com o grau de modificação.

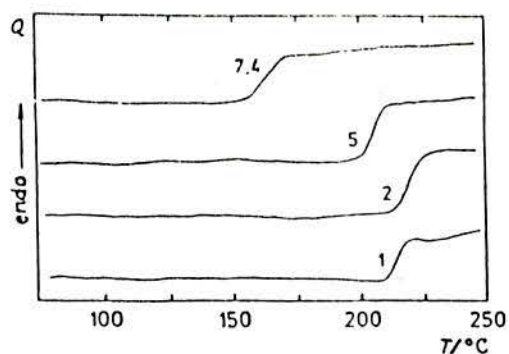


Figura 1.2 : Curvas do DSC para PPE modificado de 1 a 7,4 mol% com 4- $\alpha$ -naftil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (NTD); velocidade de aquecimento 20 °C/min [5].

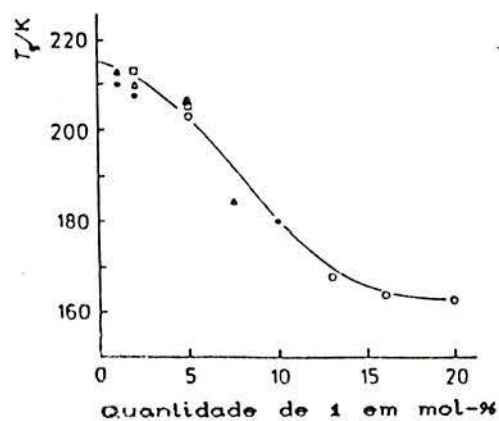


Figura 1.3 : Dependência da Tg do PPE modificado (valores extrapolados para velocidade de aquecimento zero) com o grau de substituição. PPE modificado com RTD [30]; 1a( ) ; 1b(○) ; 1c(□) e 1d(Δ). 1a : R = CH<sub>3</sub> ; 1b : R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ; 1c : R = Oc1ccc(cc1)[N+](=O)[O-] ; 1d : R = c1ccc2ccccc2c1

O decréscimo observado na Tg com o aumento do grau de substituição pode ser explicado por algumas incomuns propriedades da cadeia do PPE. Isto é conhecido a partir de medidas de soluções diluídas [38], bem como a partir das propriedades do PPE fundido [30]. Tendo muita flexibilidade na cadeia devido às ligações éter, a elevada Tg pode ser atribuída ao bom empacotamento das cadeias como mostra a figura 1.4(a).

Embora a regularidade da cadeia influencie principalmente na temperatura de fusão cristalina dos polímeros, um polímero muito regular facilitará a aproximação das cadeias da fase amorfa, permitindo a ação das forças intermoleculares responsáveis pela  $T_g$ . Pela introdução de grupos urazolas o bom empacotamento não é mais possível, figura 1.4(b), resultando no decréscimo da  $T_g$ . Semelhante decréscimo na  $T_g$  tem sido observado para PPE com grupos éster ligados à cadeia [20]. Por outro lado, um grupo urazola pode formar pontes de H com outro similar em uma cadeia adjacente. Isto aumentaria as forças intermoleculares e, conseqüentemente, a  $T_g$ . Assim, uma pequena quantidade de agente modificante é responsável por um grande decréscimo na  $T_g$ . Quantidades adicionais, porém, passam a não afetar tanto o empacotamento das cadeias e ainda a aumentar o número de grupos que podem formar pontes de H. Por estes motivos a figura 1.3 parece mostrar um limite para o decréscimo na  $T_g$ . Nossos resultados, mostrados no capítulo 4, reproduzem a curva da figura 1.3 e apontam para um leve aumento da  $T_g$  para quantidades maiores de agente modificante.

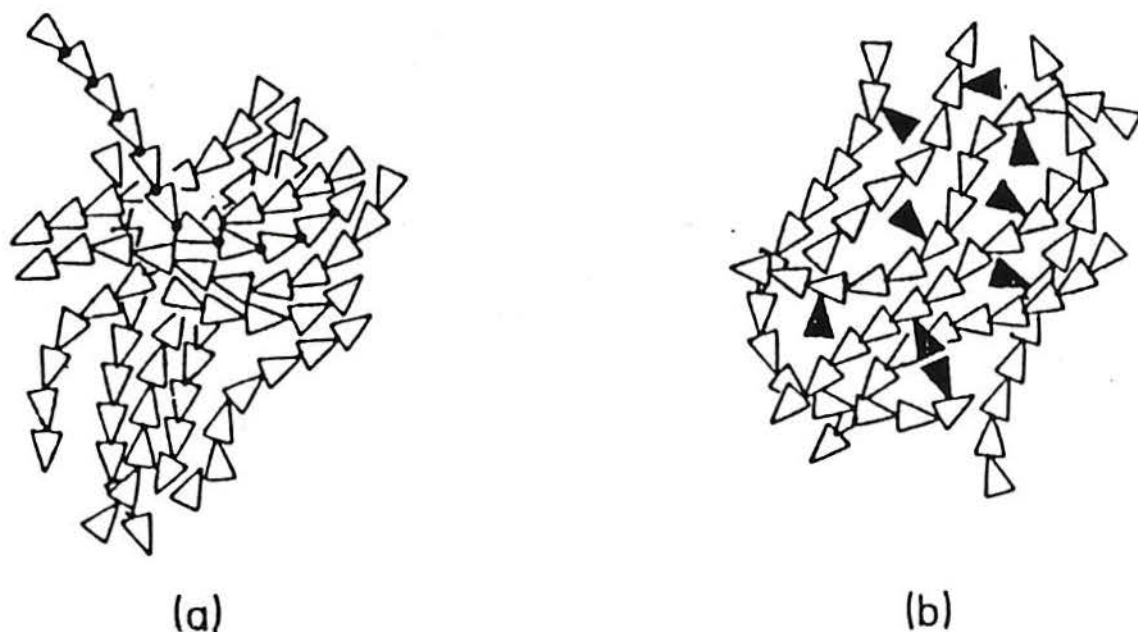


Figura 1.4 : Representação esquemática do empacotamento vítreo da cadeia do PPE. (a): não substituído; (b) com substituintes volumosos [5].

## 2. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

### 2.1. História e Importância

O mais antigo exemplo documentado da deterioração dos materiais poliméricos modernos seguiu-se à descoberta da borracha por exploradores europeus na floresta amazônica. Estes impressionaram-se com o comportamento físico do material extraído da "Hevea brasiliensis" e o atribuíram a uma espécie de "vida própria" do material. Na longa viagem de volta ao velho continente, a perda da elasticidade foi atribuída, então, à "morte" do produto. Este tipo de antropomorfismo continua até hoje na tecnologia da borracha no uso de termos como "envelhecimento" e "fadiga" para designar diferentes manifestações da deterioração da borracha associadas com a diminuição do peso molecular [40].

A degradação é um problema comum aos materiais naturais e sintéticos. Os materiais naturais aparentemente estáveis geralmente possuem potentes sistemas estabilizadores ou são continuamente renovados por processos de crescimento como, por exemplo, na epiderme humana.

A importância da degradação dos polímeros se torna cada vez maior em função da generalização do seu uso e do desenvolvimento de aplicações em que estes substituem metais e outros materiais em condições de uso bastante severas. Em muitas destas novas aplicações deve-se levar em conta não somente o custo da substituição de componentes deteriorados como também os custos indiretos advindos de paradas de produção.

Além disso, nos anos 70 tornou-se generalizada a convicção de que as reservas de petróleo, no qual a indústria de polímeros atualmente é baseada, eram limitadas. Isto elevou rapidamente os preços do óleo cru e de seus derivados. Paralelamente, pressões ecológicas exigiam um melhor destino final para os plásticos do que a queima ou o enterro. Como resultado, aumentaram os estudos sobre a possibilidade de

reutilização de rejeitos plásticos. Estes estudos visavam resolver problemas técnicos envolvidos na reciclagem, principalmente o fato de que a degradação do primeiro uso e aquela que há no reprocessamento vão alterar as propriedades do material final.

Reações nos polímeros podem mudar amplamente suas propriedades, via mudanças na estrutura. A química de polímeros deve englobar, portanto, não somente os fenômenos associados à polimerização mas também a estabilidade das macromoléculas formadas, os fatores que contribuem para sua alteração bem como a cinética de degradação de polímeros.

A extensão aparente e a importância da degradação de polímeros é subjetiva e é largamente determinada pelo uso do material. Geralmente a degradação é associada à quebra de cadeia, com conseqüente decréscimo no peso molecular. Em muitos casos, porém, reações de reticulação tornam o polímero quebradiço e, em outros, o desenvolvimento de cor é objetado embora não necessariamente seja acompanhado por cisão de cadeias.

Uma importante particularidade dos polímeros é a extrema sensibilidade a pequenas mudanças químicas, pois estas podem levar a uma séria perda de suas propriedades mecânicas. A cisão de um pequeno número de cadeias de ligação entre cristais em polímeros semicristalinos, por exemplo, pode levar à desagregação do material.

Alguns polímeros degradam aleatoriamente, outros por depolimerização em cadeia, enquanto outros ainda sofrem pouca quebra de cadeia e muita reticulação, eliminando pouco resíduo volátil e produzindo grande quantidade de resíduo carbonáceo altamente insaturado. Alguns polímeros são estáveis em atmosfera inerte, mesmo quando aquecidos por longos períodos, mas os mesmos polímeros explodem em chamas quando expostos ao ar ou dissociam-se rapidamente quando em contato com certos solventes.

Em termos gerais, degradação usualmente envolve a modificação química do polímero pelo ambiente [41], o que nem sempre configura prejuízo ao desempenho do material polimérico. Para muitas aplicações a degradação pode ser intencionalmente buscada para alcançar determinadas

propriedades.

Exemplos disto estão na diminuição do peso molecular que se consegue por extrusão em condições controladas dos termoplásticos [42], na oxidação superficial de filmes de poliolefinas para permitir a adesão de tinta e em vários outros.

Há também cada vez mais estudos sobre tentativas de tornar os polímeros mais comuns ambientalmente degradáveis. Basicamente tem-se tentado misturar PE a aditivos pró-oxidantes e mesmo amido [43]. Note-se que dependendo do uso final, diferentes mecanismos de degradação poderão atuar. Assim, polímeros usados na agricultura como cobertura morta de solo para impedir a lixiviação dos nutrientes, por exemplo, terão condições de degradar fotoquímica ou biologicamente enquanto que aqueles que vão ser enterrados com o restante do lixo urbano - por exemplo, fraldas descartáveis - deverão ser capazes de degradar por ação do calor e biologicamente em um ambiente carente de oxigênio [44].

## 2.2. AGENTES E MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO

O caminho pelo qual um polímero será degradado por ação do meio dependerá da natureza do material e do tipo de ação agressiva.

Entre os agentes causadores da degradação mais estudados podemos citar: calor, ondas eletromagnéticas (luz, raios X), oxigênio, ozônio, produtos químicos agressivos (ácidos, bases), bombardeio com partículas energizadas (elétrons, íons) e, ainda, agentes biológicos. Ao estudar-se a ação de cada um dos agentes separadamente (degradação térmica, degradação fotoquímica, etc.) mede-se a contribuição de cada um para o processo degradativo. Entretanto, na utilização final desses materiais raramente observamos a ação de um único agente degradativo, mas vários. O resultado da exposição a essas condições dá lugar a processos combinados, de efeitos mais deletérios que a soma dos individuais. Temos então a ocorrência de processos termooxidativos, fotooxidativos, etc.

Deve-se levar em conta que, em todos esses processos, além da natureza do material polimérico existe influência, às vezes marcante, de impurezas (resíduos de monômero, de catalizador, de solvente, de produtos voláteis ocluídos) e de aditivos intencionalmente colocados com a finalidade de evitar ou promover a degradação. Entre estes últimos estão aditivos antioxidantes, estabilizantes térmicos, absorvedores de u.v. e outros sobre os quais muitos esforços de pesquisa estão sendo dedicados atualmente mas que estão fora do alcance do presente trabalho.

Também influenciam os fatores físicos que afetam a estrutura do material, tais como percentagem de cristalinidade, orientação das cadeias, forma e tamanho dos cristais, etc. Estes últimos fatores são determinados pela história termomecânica do mesmo.

Além disso, as condições de polimerização influenciam o peso molecular, ramificações, composição e ordenação nos copolímeros e até o tipo de contaminantes eventualmente presentes. São igualmente importantes e devem, na medida do possível, ser observadas pois afetarão o desempenho posterior do polímero.

Deve ser lembrado que a instabilidade das macromoléculas é em parte devido à presença de pontos fracos na cadeia principal devido a anomalias do polímero, por exemplo: ligas duplas em cadeias de poliolefinas, heteroátomos em cadeias carbônicas, pontos de ramificação, etc.

Estas são muito menos prováveis de ocorrer em compostos modelo de baixo peso molecular, normalmente usados para simular o comportamento dos polímeros. O 2,4,6-tricloroheptano (trímero do PVC), por exemplo, só inicia a degradação térmica, liberando HCl, a temperaturas 200°C superiores às do polímero [40]. Outras precauções quanto ao uso de modelos estão na maior influência das terminações de cadeia e no fato dos métodos de síntese destes serem geralmente diferentes daqueles usados em polímeros.

Em geral, polímeros de condensação que contêm grupos funcionais na cadeia principal, notadamente poliamidas, poliésteres e poliuretanas estão muito mais sujeitos a hidrólise e à biodegradação do que polímeros de cadeia exclusivamente carbônica. As poliimidas, quando

aquecidas em atmosfera de ar contendo umidade mostram aceleração da degradação em relação ao mesmo aquecimento em ar seco [45]. O HDPE, por exemplo, só é biodegradável se for previamente oxidado e somente na parte do polímero que sofreu a oxidação [40].

A presença de carbonos terciários torna o PP menos resistente à degradação do que o HDPE. Polímeros insaturados são ainda menos resistentes como é evidenciado pela ozonólise da borracha natural e pela degradação do PVC dehidrohalogenado [46].

### 2.2.1. DEGRADAÇÃO TÉRMICA

Na degradação térmica, o polímero, sujeito a temperaturas elevadas, começa a sofrer mudanças em sua estrutura química sem o envolvimento simultâneo de outra substância. Esta condição é particularmente difícil de ser assegurada nos materiais poliméricos pois estes raramente são puros.

Se a degradação térmica do polímero processar-se sob vácuo haverá remoção contínua dos produtos de degradação de baixo peso molecular enquanto que se a mesma for feita sob atmosfera inerte estes permanecerão em contato com o material não-degradado, podendo participar das novas reações de decomposição. Por esse motivo, os produtos de degradação sob vácuo e sob atmosfera inerte geralmente não são os mesmos.

O tratamento com calor de polímeros pode afetar tanto as ligações da cadeia principal como as dos grupos laterais. A cisão da cadeia principal frequentemente produz radicais livres e pode ocorrer tanto aleatoriamente na cadeia quanto nas ligações fracas resultantes de estruturas anômalas como no poli( $\alpha$ -metilestireno) e polietileno [47]. Também as terminações de cadeia apresentam estruturas lábeis apropriadas para a iniciação de degradação térmica. Isto é observado com o polimetilmetacrilato cujas cadeias terminam com ligações duplas. Os macro-radicaís formados pela ruptura da cadeia principal podem experimentar depolimeri-



zação por uma reação em cadeia cuja extensão varia de acordo com a estrutura do polímero e a temperatura.

Já que a reação de propagação da polimerização é o inverso da depropagação, os dois processos estão em equilíbrio e uma relação cinética direta existe a qualquer temperatura para os dois processos:



Para temperaturas baixas a constante de velocidade da reação de depolimerização é pequena pois possui energia de ativação muito mais alta que a da reação de polimerização. Entretanto, para temperaturas mais altas as velocidades das reações de polimerização e depolimerização se tornam iguais [48]. Quando a constante de equilíbrio da equação (2.1) é igual à unidade, a polimerização cessa. A temperatura acima da qual a polimerização não é mais possível é chamada de temperatura teto de depolimerização ( $T_c$  - do inglês "ceiling temperature").

A variação de energia livre da polimerização ( $\Delta F_p$ ) é zero na  $T_c$  pois o sistema está em equilíbrio.

$$\Delta F_p = \Delta H_p - T_c \cdot \Delta S_p \quad (2.2)$$

Termodinamicamente portanto, a  $T_c$  é dada pela razão entre a entalpia e a entropia de polimerização [49]

$$T_c = \frac{\Delta H_p}{\Delta S_p} \quad (2.3)$$

Polimerizações são geralmente exotérmicas, pois ligações simples são mais estáveis do que ligações duplas e envolvem diminuição de entropia porque a polimerização envolve agregação molecular. Portanto, a baixas temperaturas, o  $\Delta H_p$  negativo supera o termo  $T \cdot \Delta S_p$  negativo. Quando, porém se eleva a temperatura,  $T \cdot \Delta S_p$  supera a entalpia, tornando  $\Delta F_p$  positivo. Polímeros com  $\Delta H_p$  baixas tem, por esse motivo, usualmente baixas  $T_c$ .

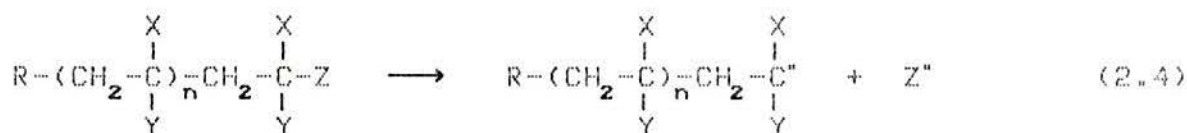
Entretanto, polímeros como PP e PE, conforme mostra a Tabela (2.1), geram quantidades desprezíveis de monômero durante a

degradação térmica, evidenciando a não-existência de mecanismo de depolimerização. Os macro-radicais formados pelo calor podem ser envolvidos em transferências inter ou intramoleculares como no PS e no PE aquecidos a temperaturas moderadas [41].

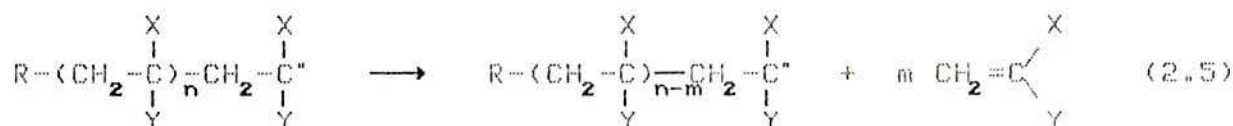
Polímero	T <sub>c</sub> (°C)	R (%)	S (unid.)
PE linear	400	0,03	0
PP	300	0,17	0
PS	230 - 300	41	3
PTFE	680	95	760
PMMA	220	98	2 - 3000

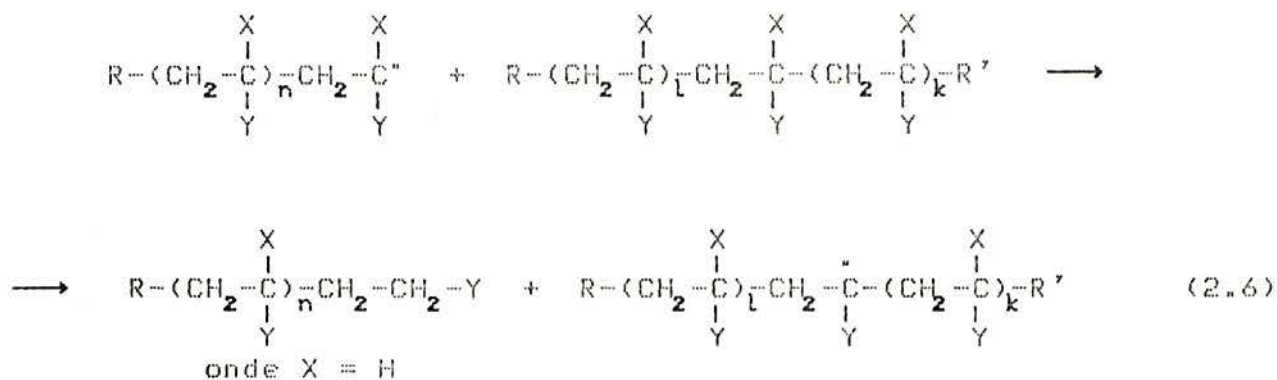
Tabela (2.1). Depolimerização térmica de alguns polímeros. R = rendimento máximo de monômero nos produtos de degradação; S = sequência de depolimerização [41]

A chave da diferença no mecanismo de degradação de polímeros vinílicos pode ser encontrada na estabilidade dos macro-radicais e na propensão à transferência de cadeia. O local para a iniciação da depolimerização em cadeia são os grupos terminais heterogêneos ou ligações fracas na cadeia que, após a quebra, se transformam em grupos terminais:



Uma vez formado o macro-radical este pode sofrer reações de depolimerização, eq (2.5), desproporcionação, eq (2.6), ou terminação por acoplamento com outro radical (provavelmente reticulando o polímero).





A razão entre o número de reações de depolimerização e a soma das reações de transferência mais reações de terminação é chamada taxa ou sequência de depolimerização. Um grande valor da taxa indica um mecanismo de depolimerização, se for pequeno o rendimento em monômero o valor desta taxa é baixo e a degradação tende a seguir um mecanismo de quebra de cadeia aleatório.

Polímeros 1,1 dissustituídos, como PMMA, depolimerizam facilmente devido à estabilização por ressonância ao radical formado promovida pelos substituintes e também pela ausência de átomos de hidrogênio no carbono  $\alpha$ , o que desencoraja a transferência [50]. O poli-acrilato de metila (PMA) produz menos monômero pois possui hidrogênios  $\alpha$ .

O PS produz boa quantidade de monômero devido ao pronunciado efeito de ressonância na estabilização dos radicais tipo benzila, podendo chegar a 85% de recuperação de monômero quando aquecido a 725°C [46]. Já no PTFE isto é devido às ligações C-F serem mais fortes que as C-C.

Estas características determinam quais polímeros poderão ser economicamente pirolizados, regenerando o seu monômero [51]. Para os demais a pirólise continua sendo uma forma de obter produtos de maior valor agregado - benzeno, xilenos, etc - do que a energia advinda da simples queima.

O polietileno é susceptível à transferência especialmente com os átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários, ou seja, nas ramificações, e, sem substituintes que possam estabilizar os radicais por ressonância, produz pouco monômero e degrada aleatoriamente.

Os macrorradicais formados nas cadeias alifáticas direcionam para a cisão da ligação C-C na posição  $\alpha$  ou  $\beta$  em relação a eles [52]. Assim, estudos de pirólise acoplada a GC/MS tem sido usados para identificar o número e o tamanho das ramificações presentes no PE.

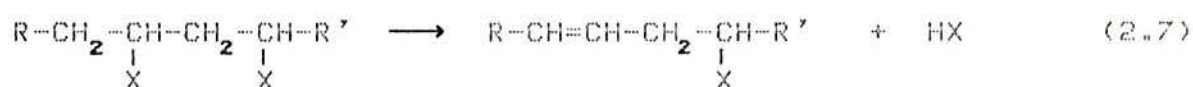
O PMA, como muitos outros polímeros, sob degradação térmica sofre cisão de cadeias produzindo compostos voláteis e simultaneamente sofre reticulação por mecanismos de transferência de radical [53]. A quantidade de gel formado está diretamente ligado ao grau de ramificação da amostra original [54]. Segundo alguns autores um polímero ramificado tende a ser mais parecido com uma esfera do que um polímero linear e, durante a degradação, mesmo sofrendo cisão, tende a reter sua estrutura mais do que os polímeros lineares. Assim, poucas ligações intermoleculares entre tais moléculas tendem a formar um retículo infinito [55].

A tendência de um polímero de sofrer maior número de cisões de cadeia ou reticulação depende da sua natureza e da temperatura em que se encontra. O polibutadieno, por exemplo, sofre os dois tipos de reações, já na borracha natural não se detecta reticulação [56].

Como veremos adiante, a quantificação da fração solúvel e da fração gelificada de um polímero permite deduzir as velocidades de reticulação e quebra de cadeia durante um processo degradativo, através das quais podemos fazer previsões sobre o comportamento do material [57].

Como os fatores que podem levar à reticulação são vários - calor, radiação, oxigênio - o fato de que um polímero se apresente mais ou menos reticulado não diz muita coisa sobre o seu nível de degradação, a menos que se conheça a história do mesmo.

Reações ocorrendo na cadeia lateral ou com substituintes da cadeia principal podem também afetar marcadamente as propriedades dos polímeros. Reações de eliminação desse tipo ocorrem com o PVC [58]



Uma vez formada a liga dupla ou esta estando presente em



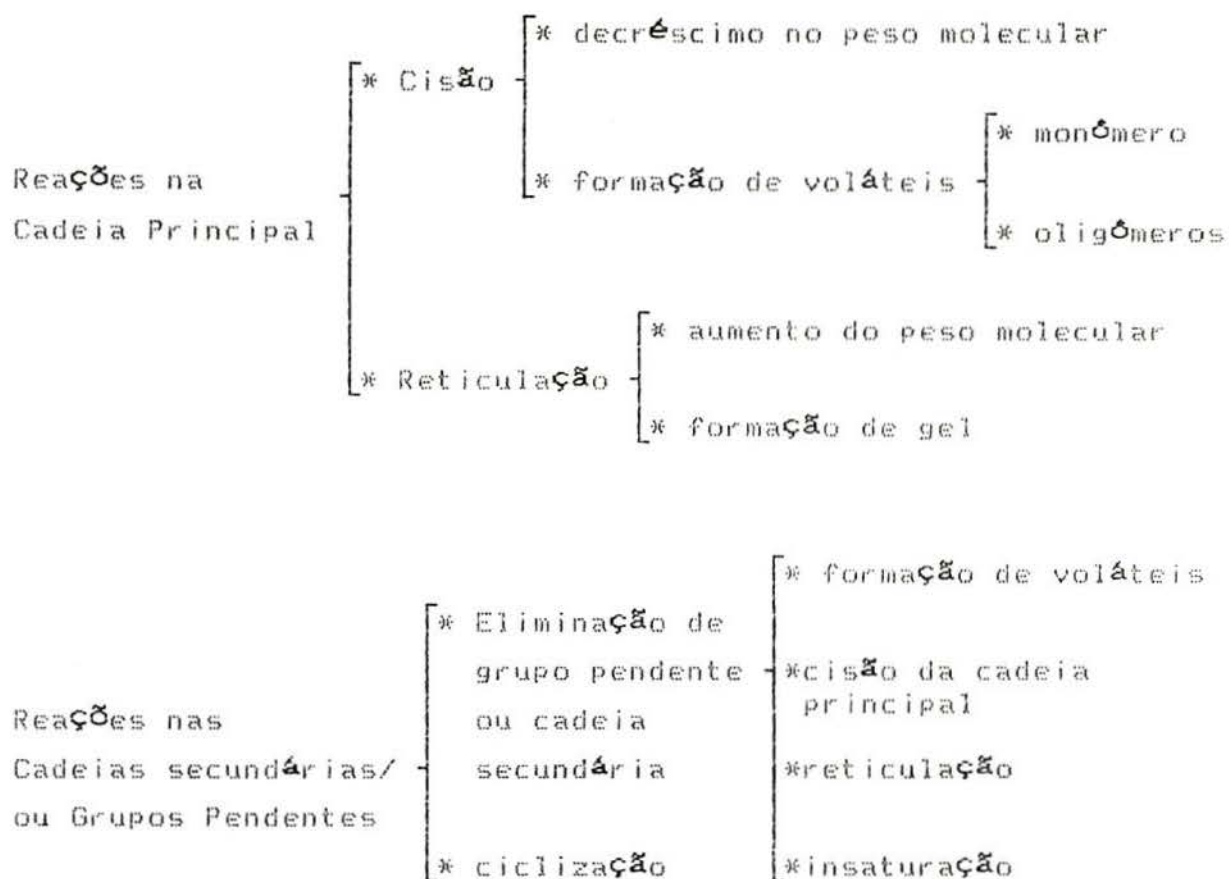


Figura (2.1). Resumo dos efeitos da degradação térmica em polímeros [47].

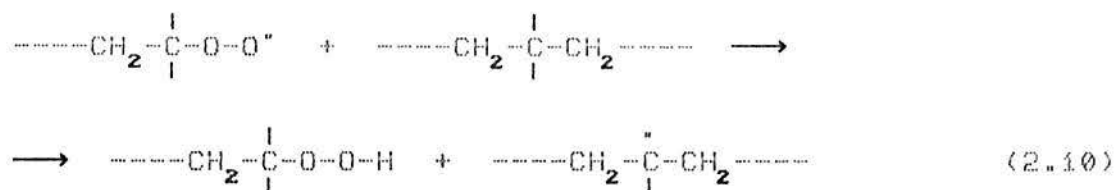
Deve-se aqui observar que o fato de ter-se um polímero quimicamente inerte, se isso fosse possível, ou estabilizado para suportar altas temperaturas não necessariamente implica em que este possa ser dito "resistente ao calor". Isso porque, para a maioria dos usos a altas temperaturas o fator limitante é a conservação das propriedades mecânicas, que costumam ser seriamente afetadas próximo à  $T_g$  nos polímeros semicristalinos. A denominação "resistentes ao calor" costuma ser empregada para designar os polímeros que retêm suas propriedades por centenas de horas a temperaturas iguais ou superiores a  $230^{\circ}\text{C}$  [61].

### 2.2.2. DEGRADAÇÃO OXIDATIVA

As reações de degradação de polímeros envolvendo oxigênio são as mais comuns e atingem praticamente todos os tipos de polímeros. A

degradação oxidativa é, na maioria dos casos, uma reação em cadeia grandemente acelerada por raios ultravioleta, gama e X. Inexistindo radicais livres no material este dificilmente reage com o oxigênio.

Quando em presença de um radical em uma cadeia carbônica o oxigênio forma com facilidade radicais peroxi que por sua vez abstraem hidrogênios de uma cadeia próxima, regenerando o radical macroalquila



A reação é controlada pela formação dos radicais macroalquila que podem ser obtidos, por exemplo, pela ação de calor ou da luz do sol. A quebra de uma ligação C-H em um carbono terciário no PP exige 376 kJ/mol e corresponde a uma onda de 318 nm [40]. A luz do sol, é mais do que suficiente, chegando a atingir 280 nm. O oxigênio, por sua vez, está presente na parte amorfa de todos os polímeros e possivelmente nos cristaltitos de alguns deles [41].

Isto mostra que um polímero como o PP não resistiria exposto à luz do sol por muito tempo caso não recebesse aditivação com estabilizantes eficientes. A necessidade de tais produtos explica o porquê da demora na transformação do PP em um produto comercial, vários anos após sua descoberta.

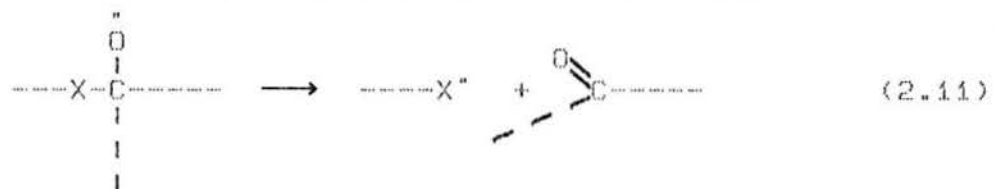
O primeiro produto da oxidação, o macroidroperóxido, é bastante reativo devido à fraca ligação O-O, cerca de 188 kJ/mol [41].

A partir de sua decomposição, que pode ocorrer mesmo a temperatura ambiente, formam-se radicais hidroxí e macroalcoxi, menos seletivos que os macroperoxi [62], que irão abstrair hidrogênios formando álcoois, água e novos radicais macroalquila que podem tomar parte em muitos ciclos de oxidação em cadeia como nas eq. (2.9) e (2.10). Desta

forma, a concentração de peróxidos cresce, após um período de indução variável para cada polímero, até atingir sua concentração máxima ainda nos estágios iniciais da oxidação [69]. A partir de sua decomposição começam a surgir os produtos de oxidação definitivos.

Quando se quer eliminar totalmente o hidropéroxido remanescente de uma amostra oxidada para, por exemplo, estudo dos produtos de oxidação final, basta aquecê-la em atmosfera inerte até perto de 200°C [42].

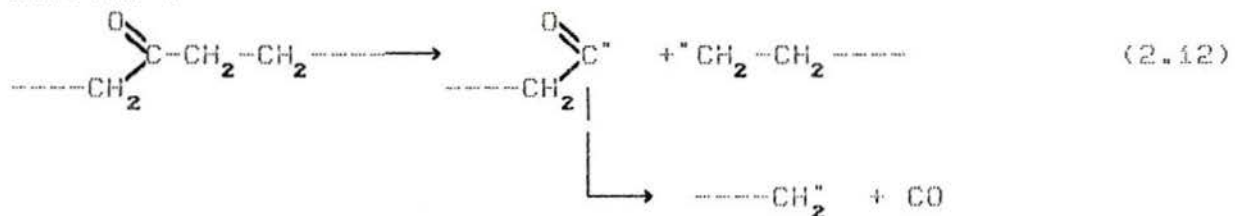
Os radicais macroalcoxi podem também sofrer β-cisão causando quebra da cadeia ou eliminação de cadeia lateral



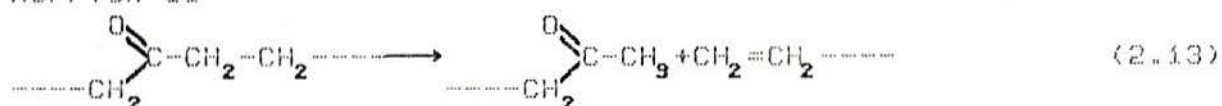
Como resultado o PP, por exemplo, sob degradação termooxidativa mostra uma diminuição contínua do peso molecular, embora sua massa total aumente no início da degradação, devido à absorção de O<sub>2</sub>, para decrescer continuamente logo a seguir, quando a perda de produtos voláteis é maior [64].

A sensibilidade à degradação oxidativa sob radiação às vezes se origina de (ou é aumentada por) funções oxidadas já presentes na cadeia. Um caso típico é o do PE contendo algumas funções cetona aleatoriamente distribuídas ao longo da cadeia. Essas funções estão sujeitas a reações de cisão com mecanismos conhecidos geralmente referidas como tipo "Norrish" [65], que são induzidas pelos raios u.v. do sol

Norrish I



Norrish II





Como advém deste fato, funções C=O são pontos fracos na cadeia polimérica, o processo degradativo acima é buscado para obter polímeros fotooxidáveis, que se quebram em pequenos fragmentos sob irradiação. Para tal, etileno tem sido copolimerizado com monóxido de carbono para ter carbonilas distribuídas aleatoriamente na cadeia a intervalos de 20 a 40 carbonos. Os fragmentos resultantes podem sofrer degradação biológica.

O oxigênio pode reticular cadeias poliênicas através de um radical peroxi como intermediário [56] ou, menos provável, pela união de dois radicais alcoxi (reação de terminação da oxidação). Uma característica da degradação de polímeros, particularmente na oxidativa, é a grande variedade de produtos de degradação. Isto ocorre porque, como vimos, o oxigênio estimula a reticulação, quebra de cadeia e mais reticulação. Desta forma, o estudo da cinética, particularmente através do consumo de  $O_2$ , fica obscurecido pela variedade de reações simultâneas que ocorrem no material.

### 2.2.3. DEGRADAÇÃO POR RADIAÇÃO

Radiações ultravioleta e visível a que normalmente são sujeitas moléculas poliméricas não são suficientemente intensas para causar sérios estragos por si. Entretanto, em presença de reagentes como oxigênio e a água, as reações de fotólise podem ser bastante sérias, especialmente na superfície de filmes. A substância deve absorver a radiação incidente antes de que esta possa reagir, assim PMMA, que é transparente à radiação solar exibe excepcional resistência ao intemperismo enquanto que resinas alquídicas, altamente aromáticas, degradam rapidamente [66]. A radiação solar pode também causar pequenas extensões de degradação em vários materiais poliméricos que apesar de não prejudicar as propriedades mecânicas do material é manifestada pelo desenvolvimento de cor. O amarelamento de epóxidos e uretanas é um exemplo clássico deste efeito.

As radiações de alta energia, como os raios  $\gamma$  e X, promovem elétrons indiscriminadamente por transferência direta de energia. Esta radiação ionizante pode ser útil ou destrutiva para os polímeros. Polímeros sem hidrogênios  $\alpha$  em relação ao radical, como PMMA, e aqueles como o PTFE, depolimerizam facilmente quando irradiados. Já aqueles como o PE ramificado, que promovem H  $\beta$  <sup>ários</sup>, sofrerão mais reticulação do que cisão quando irradiados. Desta forma, o PTFE, que se destaca por sua resistência térmica, degrada facilmente quando sujeito à radiação ionizante, enquanto o PE, que amolece a temperaturas bem abaixo daquelas que afetam o PTFE, pode melhorar suas propriedades durante a irradiação [40].

A radiação ionizante, de alta energia e pequenos comprimentos de onda, consegue penetrar facilmente no interior dos materiais poliméricos, mesmo nas regiões cristalinas. Seu efeito mais pronunciado é o de gerar radicais livres que podem isomerizar-se, causar quebra de cadeia ou reagir rapidamente com o  $O_2$  presente nas regiões amorfas [41].

Os radicais carbônicos das regiões cristalinas podem ter longas vidas e lentamente migrarão para a interface onde reações oxidativas em cadeia podem acontecer algumas semanas ou meses após sua irradiação [67].

O bombardeio com partículas ionizadas tende, de maneira geral, a provocar imperfeições na estrutura cristalina dos polímeros (amorfização e cristais menores) - para baixas doses de radiação - passando por modificações químicas basicamente devidas ao rompimento de ligações e recombinação, até chegar à carbonização com aparecimento de estruturas gráficas e perda progressiva do isolamento elétrico para doses maiores [68].

#### 2.2.4. DEGRADAÇÃO MECÂNICA

A oxidação de polímeros necessita da formação de radicais para tornar-se apreciável. Estes podem vir a ser formados exclusivamente por esforços mecânicos similares aos que ocorrem no processamento [42]. A partir desta iniciação a degradação segue o curso normal de uma degradação oxidativa, com o agravante da geração contínua de radicais enquanto persistir a tensão.

Estudos combinados de fotooxidação e esforço mecânico em PP mostram que o resultado é mais prejudicial ao material que quando esses fatores atuam isolados [69]. Isto se deve em parte a que as microfissuras que aparecem na superfície devido ao esforço mecânico facilitam o ataque do oxigênio ao material. Por outro lado, o esforço estático tem um efeito protetor semelhante ao que ocorre nos polímeros orientados, qual seja o de dificultar a difusão do oxigênio pelo interior do material pela diminuição de volume livre.

### 3. DEGRADAÇÃO DO POLI(OXI-2,6-DIMETIL-1,4-FENILENO)

#### 3.1. Revisão bibliográfica

Um material semelhante ao PPE, o poli-p-fenileno, figura (3.1), é um material altamente cristalino, extremamente difícil de processar [70]. Isto se explica pela grande simetria da molécula e a inexistência de ligações flexíveis na cadeia principal.

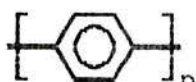


Figura 3.1. Poli-p-fenileno

A introdução de substituintes no anel aromático gera, por sua vez, materiais solúveis, não-cristalinos, com massas moleculares relativamente altas ( $3-6 \times 10^4$ ). Já a inclusão na de ligantes que flexibilizem a cadeia principal, como o oxigênio, acaba por diminuir a sua estabilidade térmica. O poli-p-fenileno tem uma temperatura inicial de degradação (IDT), medida via TGA, de  $675^\circ\text{C}$  em atmosfera de nitrogênio contra  $555^\circ\text{C}$  do poli(fenileno éter). Este último apresenta comportamento muito semelhante em atmosfera de nitrogênio e em ar. Já o poli(oxi-2,6-dimetil-1,4-fenileno) tem IDT de  $410^\circ\text{C}$  em nitrogênio e de apenas  $330^\circ$  em ar [71].

Os poli(fenilino éter) são geralmente obtidos pela polimerização de fenóis. Os substituintes alquila presentes nas posições orto do anel no PPE tem como uma de suas principais justificativas o fato de dirigirem o crescimento das cadeias para a posição para em relação ao fenol. Se hidrogênio, bromo ou iodo estiverem no lugar de um desses alquil-substituintes obtém-se um polímero reticulado.

A degradação do PPE já foi objeto de vários estudos e inclusive de uma revisão [72]. A variedade de condições experimentais e

métodos empregados torna difícil a sua comparação sistemática. Faremos aqui, entretanto, um apanhado geral dos trabalhos que estudaram a degradação térmica e termooxidativa do PPE.

Cox [73] observou por TGA que vários poli(fenileno éter) diferentemente substituídos sofriam uma rápida perda de massa no início da degradação seguida de uma etapa lenta. Atribuiu esta característica geral à formação de sistemas de anéis aromáticos fundidos logo após a eliminação dos substituintes. Observou ainda que quanto maior o número de substituintes no anel menor é a estabilidade térmica. Polímeros com anéis tetrasubstituídos seriam incapazes de ter rotação sobre as ligações C-O. Aponta ainda para o fato de que diferentes métodos de obtenção do polímero causam diferença na estabilidade térmica.

Em um estudo comparativo usando diferentes polímeros com unidades aromáticas na cadeia principal, Ehlers [74] concluiu que o PPE produz mais metano e inicia a perda de massa a temperaturas menores que o poli-p-fenileno. Nos produtos de degradação do PPE, analisados por MS, encontrou o pico mais abundante a 294 m/e e o atribuiu a um trímero do poli(fenileno éter) com hidroxilas terminais, figura (3.2), além de uma grande variedade de produtos resultantes da perda parcial das metilas.

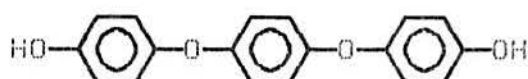


Figura 3.2. Estrutura do principal produto de degradação proposto por Ehlers [74].

O mecanismo proposto pelo autor aponta para a quebra simultânea das ligações C-O e as presentes entre as metilas e o anel.

Factor [75] observou por análise elementar um aumento no conteúdo de carbono no produto sólido da reação em TGA em atmosfera inerte. O resíduo degradado até 510°C já perdeu 60% da massa original e perdeu relativamente mais hidrogênio. Porém, ressalta, a composição global do resíduo é praticamente a mesma do polímero inicial até esse ponto. Conclui que o processo abrupto de perda de massa iniciado por volta de 400°C é basicamente devido a quebra de cadeias e eliminação de oligômeros. Via DSC, o autor observou que o processo de perda de massa é

acompanhado por uma reação fortemente exotérmica, estimando em 10,4 kcal/mol a energia envolvida, atribuída à grande estabilidade dos compostos formados em relação ao polímero. Via MTA (Espectroscopia de Massas acoplada uma câmara de amostra com aquecimento constante) observou que a degradação iniciada a 400°C tem um máximo de velocidade a 456°C (à taxa de 10°C/min) e tem como produtos principais xilenóis, cresóis, água e mesitol (2,4,6-trimetil fenol). No intervalo de 500°C a 600°C ocorre uma perda de massa mais lenta cujos produtos principais são CH<sub>4</sub>, CO e H<sub>2</sub> e tem um máximo variável para cada produto. Pirolizando sob vácuo a 456°C encontrou nos produtos 41% de xilenol, 31% de cresol, 11% de água e 10% de mesitol. A presença de mesitol é um argumento forte para justificar a ocorrência de rearranjo de Fries, evidenciado posteriormente por outros autores. Factor, entretanto, o atribui ao deslocamento da ligação éter por radicais metila que se desprenderam previamente de outro anel, embora cite o rearranjo como uma possibilidade. As energias de ativação (E<sub>a</sub>) obtidas pela análise da variação da velocidade de formação destes quatro compostos em função da temperatura variaram entre 57 kcal/mol para a água e de 72 a 78 kcal/mol para os demais.

Conley [76] comparou o comportamento do polímero com o anel dimetil-substituído com outro substituído com uma metila e uma isopropila. Encontrou para o último uma maior estabilidade térmica em ar e a atribuiu às estabilidades relativas dos peróxidos inicialmente formados. O peróxido formado no radical isopropil, segundo o autor, desprende-se do anel na forma de acetona deixando em seu lugar uma hidroxila, a qual pode reticular o polímero via uma ligação éter. A sua análise por DTA registrou que a degradação do PPE em ar é um processo exotérmico iniciado a aproximadamente 220°C.

Kelleher [77] apontou para o desenvolvimento de bandas de absorção no IR do polímero degradado em ar a 125°C devidas ao aparecimento de hidroxilas e carbonilas. Observou que nessas condições o polímero sofre reticulação.

Davis [78] comparou vários polímeros com anéis aromáticos na cadeia principal e atribuiu às metilas a menor estabilidade térmica do PPE. O mecanismo proposto para a degradação do PPE é via radicalar, justificando da mesma forma que Factor [75] a verificação do 2,6-

dimetilfenol ser o mais abundante produto de degradação e também a presença do trimetilfenol.

Jerussi [70] investigou a oxidação térmica a 270°C e fotoquímica do éter fenil-2,6-dimetilfenílico e encontrou um dímero deste composto unido por ligação éster em ambos modos de degradação. Também um filme de PPE foi oxidado a 200°C em ar. Após 45 h seu conteúdo de gel foi de 95%. O resíduo tratado com base teve este valor reduzido para 81%. O espectro de IR antes e depois do tratamento sugeriu que a reticulação era em parte causada por ligações éster. A separação de compostos com os grupos álcool, aldeído e ácido benzílicos nos produtos de degradação reforça esta hipótese. A pequena redução no conteúdo de gel foi explicada pela excessiva reticulação do polímero degradado, que dificultaria a solubilização de cadeias no interior da rede.

Já Jachowicz [80-82] demonstra, via análise dos resíduos de degradação do PPE por GC/MS e por comparação com compostos modelo, que o PPE com radicais alquila nas posições orto à ligação éter sofrem rearranjo de Fries como primeira etapa da degradação, gerando uma cadeia polibenzílica que degrada aleatoriamente. Este rearranjo, porém, concorre com as reações de quebra da ligação éter e de perda dos substituintes alquila, gerando produtos parcialmente ou não-rearranjados. As hidroxilas liberadas no rearranjo aparecem no IR do polímero degradado e observa-se, também a manutenção das ligações éter, atribuídas a cadeias não-rearranjadas presentes no resíduo reticulado por via radicalar. O pico de massa 294, encontrado por Ehlers [74], não aparece nos produtos de degradação de Jachowicz. Apesar de ambos pirolizarem sob vácuo as amostras o primeiro realizou aquecimento a aproximadamente 30°C/min e o segundo a 200°C/min. A amostra de partida do primeiro autor foi uma amostra comercial, a do segundo foi obtida no próprio laboratório pelo método de Hay [10]. O mecanismo de degradação pode ter sido, na nossa opinião, afetado por esses fatores.

Hudec [83] utilizou apenas GPC para estudar a degradação oxidativa do PPE entre 100°C e 150°C. Nesse intervalo de temperaturas não observou mudança apreciável do Mn e do Mw do polímero quando aquecido em atmosfera inerte. Uma pequena elevação desses valores, porém, foi atribuída à condensação de grupos OH terminais. Formação de gel e redução

do Mn ocorreram em atmosfera de oxigênio. Foi encontrado o valor de  $17 \pm 5$  kcal/mol para a energia de ativação da reação de cisão de cadeias e de  $18 \pm 4$  kcal/mol para o crescimento da fração insolúvel do polímero. O valor encontrado de p/q, segundo o modelo de Charlesby-Pinner [57] foi de  $0,7 \pm 1$ .

Mais recentemente, Mahajan [84], ao realizar uma modificação com isocianatos no PPE, comparou a estabilidade térmica dos novos polímeros com a do PPE por TGA e DTA simultâneos em ar a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . As IDT dos polímeros modificados pelo autor diminuem em relação ao original. Isto foi atribuído à perda de estabilidade térmica causada pelo aumento da do número de substituintes conforme verificado por Cox [79]. A degradação se processa em duas etapas separadas de perda de massa, sendo a primeira devida à quebra da ligação amida. Entretanto, a segunda etapa, de degradação do polímero remanescente, é um pouco mais lenta que a do PPE, segundo o autor, devido à reticulação que ocorre simultaneamente ao primeiro processo degradativo. Usando o método de Freeman e Carroll [85] encontrou uma Ea de apenas 4,2 kcal/mol para o PPE e energias maiores para os novos polímeros justificadas por essa reticulação anterior.



## 4. ANÁLISE TÉRMICA

### 4.1. INTRODUÇÃO

Análise Térmica (AT) é definida pela Internacional Confederation for Thermal Analysis (ICTA) como incluindo todas as técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura enquanto a substância é submetida a uma programação de temperatura controlada [86].

A grande maioria dos trabalhos registrados como Análise Térmica trabalha, mais precisamente, com amostras sólidas, líquidas ou vítreas e utilizando apenas algumas técnicas principais, como a Termogravimetria (TGA), que mede a massa da amostra, e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), que mede o calor trocado com o ambiente.

Outras técnicas que freqüentemente são usadas são a Análise Térmica Diferencial (DTA), que mede a diferença entre a temperatura da amostra e a programada, Análise Termomecânica (TMA) e Análise Mecânica Dinâmica (DMA), que medem as dimensões de uma amostra submetida a esforços mecânicos estáticos e cíclicos respectivamente e Análise de Gases Liberados (EGA), que identifica e quantifica os produtos voláteis que vão sendo liberados a medida que a amostra está sendo submetida a um programa determinado de variação da temperatura.

A lista de técnicas de análise térmica é grande, crescente e ampliada, mais recentemente, por técnicas de análise múltipla como medidas simultâneas de TGA e DSC, TGA e Espectroscopia no Infravermelho (IR), Pirólise seguida de Cromatografia Gasosa e Espectroscopia de Massas (GC/MS), que já são disponíveis comercialmente.

De acordo com levantamentos recentes [87], o número de publicações na área de Análise Térmica aumentou de 1827 a 2544 entre 1975

e 1987. A maior parte deles usou TGA como técnica principal.

Não é de estranhar que estas técnicas sejam amplamente usadas em Ciência e Tecnologia de Polímeros, tanto em atividades de pesquisa quanto em desenvolvimento, já que as temperaturas altas, ou muito baixas, constituem as barreiras mais comuns para o uso dos materiais poliméricos.

Segundo a North American Thermal Analysis Society (NATAS) a maioria dos seus membros filiados atualmente trabalham com materiais poliméricos [86]. As publicações nesta área que aparecem nos periódicos especializados em polímeros bem como no *Journal of Thermal Analysis* e em *Thermochimica Acta*, especializados em Análise Térmica, demonstram o interesse dos pesquisadores e a importância destas técnicas para a ciência dos polímeros.

Como fontes de referência para Análise Térmica também podem ser usados o *Analytical Abstracts*, que possui uma seção específica, e o periódico *Analytical Chemistry*, que publica revisões bianuais sobre Análise Térmica.

#### 4.1.1. Fundamentos da Termogravimetria

Embora o ICTA recomende o uso da abreviatura TG para a técnica, usaremos aqui TGA para designá-la tentando evitar confusões com a temperatura de transição vítrea, Tg.

TGA é a técnica mais antiga e mais difundida. Desde o surgimento da "termobalança" em 1915 [88] a técnica incorporou avanços tecnológicos mas é essencialmente a mesma. Consiste de uma balança capaz de registrar continuamente a massa da amostra e de um sistema de aquecimento programável.

No Brasil, o primeiro trabalho publicado com o uso de uma termobalança data de 1962 [89].

Atualmente o prato da balança é ligado a uma haste rígida que transforma o peso em sinal elétrico através de dispositivos piezoelétricos. A precisão pode chegar a  $0.1 \mu\text{g}$  e é geralmente capaz de leituras acuradas.

O aquecimento é feito por resistências elétricas e controlado com o auxílio de termopares. É considerado um problema o fato de usar-se o mesmo termopar para registrar a temperatura da amostra e controlar o aquecimento [10]. Quando é registrada a massa em função do tempo de exposição a uma dada temperatura temos uma Análise Termogravimétrica Isotérmica, que chamaremos de ITGA, para diferenciá-la da TGA, onde a temperatura varia linearmente. A unidade de variação da temperatura que usaremos, graus centígrados por minuto ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), é a mais usada embora possam encontrar-se outras unidades.

A diferença de temperatura entre a parede do forno e a amostra é algo inerente a esta técnica, como pode ser observado na figura (4.1) onde se mostra um detalhe do aparelho usado neste trabalho. Vê-se que a temperatura que o termopar registra não é a do recipiente de amostra porque, mesmo durante uma análise isotérmica, haverá um gradiente de temperaturas, necessário para haver fluxo de calor, no interior da zona de aquecimento.

Para utilização do aparelho torna-se, pois, imprescindível a calibração da temperatura registrada contra a de algum evento térmico que envolva a perda de massa a temperaturas conhecidas.

A maneira usual de proceder consiste na utilização da propriedade de alguns metais e ligas de perder a polarizabilidade magnética quando aquecidos. A temperatura em que ocorre esse fenômeno é conhecida como ponto Curie e é registrada como uma perda de massa pela balança quando se adapta à mesma um ímã externo em algum lugar abaixo do prato da balança.

A figura (4.2) mostra uma corrida de calibração com 5 materiais que desmagnetizam em temperaturas dentro do intervalo de interesse do nosso estudo. Deve-se ressaltar que a mudança da taxa de aqueci-

mento provoca mudança nos gradientes térmicos e, por isso, as condições de calibração devem ser tais que a taxa de aquecimento usada seja intermediária às que serão usadas no estudo.

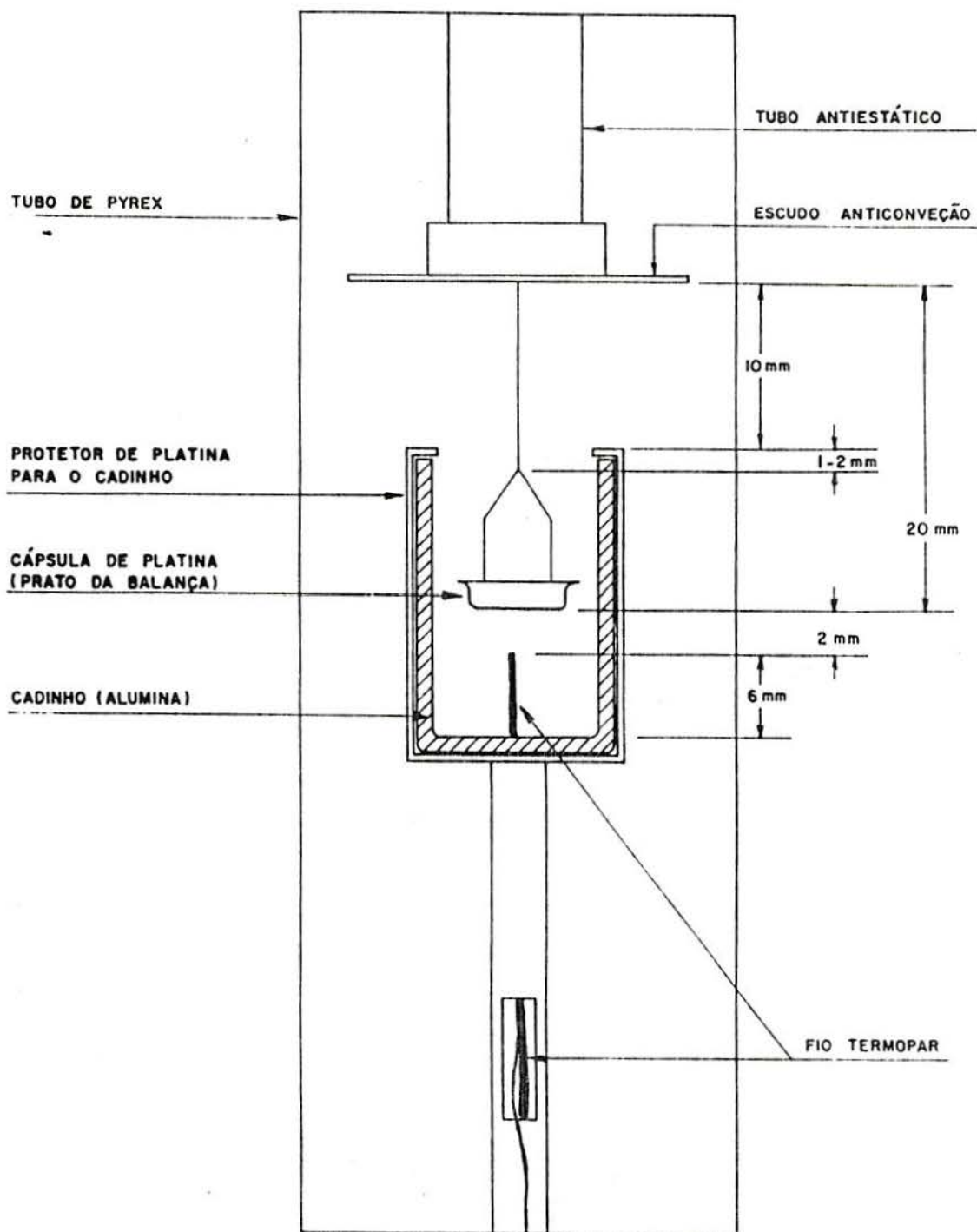


Figura 4.1. Detalhe do forno da termobalança utilizada, mostrando a

posição do termopar e o prato de platina onde é colocada a amostra [81].

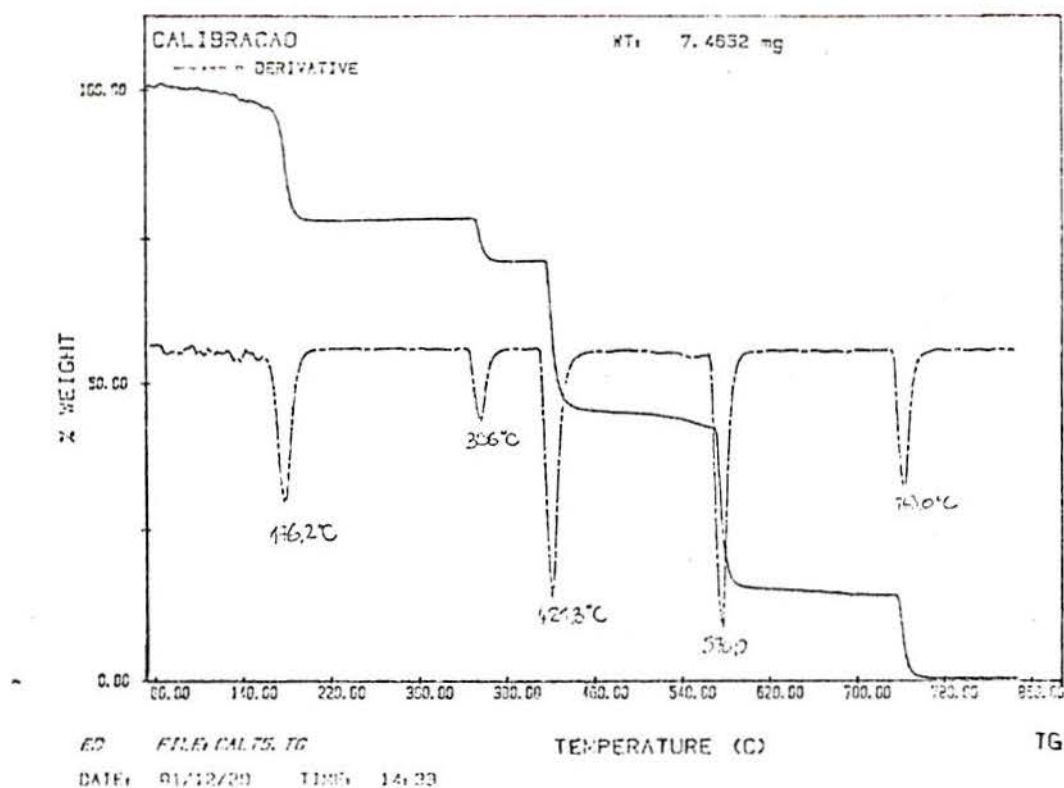


Figura 4.2. Calibração da termobalança usando metais e ligas com ponto Curie conhecido.

O fluxo de gás através do aparelho pode ser responsável por oscilações na balança, se este for muito intenso, ou por resfriamento diferenciado do compartimento quente, se este for variável. O gás de purga é necessário tanto para a retirada dos produtos de degradação para não danificar o aparelho quanto para manter a composição da atmosfera inalterada. Recomendam-se vazões de, no mínimo, 25 ml/s a 1 atm [86].

#### 4.1.2. Calorímetro Diferencial de Varredura

DSC é a técnica dominante para a Análise Térmica de materiais poliméricos. Ela se baseia na medida da diferença de energia que deve ser cedida à amostra e a uma referência para que ambas mantenham uma mesma temperatura programada. Embora sua origem na forma atual esteja

na década de 60 [80], popularizou-se rapidamente devido à grande confiabilidade das medidas e sua capacidade de quantificar as trocas de calor envolvidas em reações químicas e fenômenos físicos.

Os aparelhos mais modernos de DSC possuem aquecimento individual para referência e amostra. O termopar está colocado entre a unidade de aquecimento e a amostra, podendo-se conseguir uma leitura bastante confiável da temperatura da amostra.

O resultado de uma corrida de DSC, que pode também ser feita isotermicamente, registra a diferença no fluxo de calor - em cal/s, J/s ou mW - que deve ser fornecido à amostra para que ela se mantenha dentro da temperatura programada. Cada evento que envolva troca de calor, ou mudanças na estrutura interna do material, é chamado de evento térmico e é registrado como um afastamento da linha de base mostrada na figura (4.4).

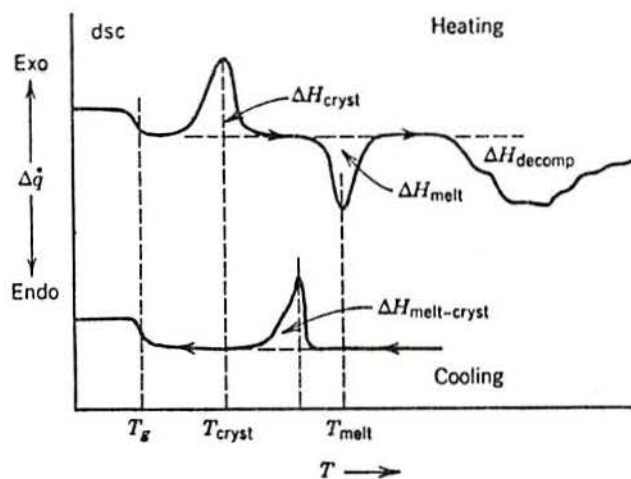


Figura 4.4. Curva de DSC típica de um polímero.  $T_g$  = Temperatura de transição vítrea,  $T_{cryst}$  = Temperatura de cristalização,  $T_{melt}$  = Temperatura de fusão,  $\Delta H_{cryst}$  = calor de cristalização,  $\Delta H_{melt}$  = calor de fusão,  $\Delta H_{decomp}$  = calor de degradação,  $\Delta H_{melt-cryst}$  = calor de cristalização do fundido [80].

Entre os inconvenientes desta técnica estão a sua própria

abrangência. Já que o DSC registra vários tipos de eventos, muitas vezes é impossível separar a contribuição de dois processos paralelos. Além disso, nas reações irreversíveis de decomposição a mudança química no material ou a perda de compostos voláteis alteram a linha de base em relação à amostra original, comprometendo o valor do  $\Delta H_{\text{decomp}}$  para análise cinética.

Para estudos de degradação ainda pesa o fato de que a maioria dos aparelhos não alcança temperaturas superiores a  $600^{\circ}\text{C}$  e que para temperaturas acima de  $500^{\circ}\text{C}$  não podem usar-se recipientes comuns alumínio, pois este material forma ligas com a platina de que são feitos os compartimentos de aquecimento [02]. Pode-se contornar este problema com o uso de recipientes de ouro ou grafite, evidentemente muito mais caros.

#### 4.2.1. PROBLEMAS EXPERIMENTAIS EM TGA

Em um experimento de TGA estaremos medindo simultaneamente tempo, temperatura e massa da amostra. As medidas de tempo não apresentam problemas. Já a temperatura real da amostra pode ser mal estimada seja por gradientes de temperatura entre o termopar e a amostra, seja porque há diferença entre a temperatura programada e a real em um dado instante.

Nos aparelhos de TGA e DSC, ao contrário dos de DTA, a amostra e o termopar não estão em contato direto. Um exemplo do que pode significar está em um experimento que mediu uma diferença de  $40^{\circ}$  entre dois termopares situados no interior de um forno tubular de 1", um sobre o centro e outro afastado apenas 8 mm. A temperatura do forno estava em torno de  $400^{\circ}\text{C}$  e o regime de fluxo era laminar [03]. É de se esperar que um regime turbulento diminua as diferenças de temperatura transversais porém a custo de uma maior oscilação e de maiores diferenças de temperatura longitudinais à direção do fluxo.

Durante uma análise não-isotérmica existirá uma diferença

entre a temperatura programada e a real, que irá aumentar quanto mais drásticas forem as condições de aquecimento. Isso se deve a que a variação da potência do forno para ajustar uma diferença não pode se traduzir em mudança instantânea da temperatura real, devido a limitações físicas e técnicas do sistema.

A minimização desses problemas passa por uma calibração do aparelho nas mesmas condições de análise da amostra e, além disso, pela escolha das condições mais suaves possíveis, desde que não inviabilizem o experimento.

Além destes fatores, é preciso considerar a homogeneidade de temperatura no interior da amostra. Ela estará ditada: (a) pela condutividade térmica do material, sempre baixa nos polímeros; (b) pela anisotropia: regiões amorfas e cristalinas e mesmo certas direções cristalinas apresentarão características diferentes entre si e, ainda, orientação, tamanho de grão e percentagem de cristalinidade, determinados pela história térmica e mecânica do polímero, afetarão a condutividade e (c) pela geometria e tamanho da amostra.

Temos ainda que notar que, em TGA, o inchamento da amostra e o desprendimento de gases, particularmente em vácuo, causam vibrações que podem afetar as medidas. Conforme Flynn, [60] é recomendável o uso das menores quantidades de amostra que possam ser precisamente medidas. As limitações que impedem o uso de massas demasiadamente pequenas são a oscilação da balança ou o ruído do aparelho que se tornam significativos quanto menor é a massa utilizada. Essa oscilação é ainda mais forte quando se trata da derivada da curva de TGA (DTGA) que é usada em vários métodos matemáticos de obtenção de dados cinéticos.

Nós registramos neste trabalho que partículas de dimensões grosseiras, sob condições de análise intermediárias apresentavam um efeito em que a região externa da partícula fundia, formando uma massa viscosa que fechava os poros das partículas, acumulando gases provenientes da degradação no seu interior até que a partícula estourava como um grão de milho, sendo projetada para fora do prato da balança. Vimos também que com dimensões menores de partícula não havia projeção mas formação de bolhas. Algumas descontinuidades nas curvas de TGA foram por



nós atribuídas ao momento de rompimento destas com a liberação repentina dos gases contidos no seu interior, registrando-se um pequeno degrau na curva de TGA.

O uso de condições de análise mais suaves ou mais drásticas que as citadas, além de macerar as partículas grosseiras, aparentemente evitou este problema.

A obtenção de parâmetros cinéticos rigorosos para a determinação do mecanismo das reações envolvidas exige que se estude sistematicamente cada um dos fatores envolvidos: condições do gás de purga, taxa de aquecimento, tamanho e forma da amostra, etc. Em aplicações práticas como predição de vida útil, controle de qualidade, etc. ou em estudos em que se quer comparar o comportamento de dois materiais - como é o nosso caso - mesmo métodos que produzam parâmetros cinéticos teoricamente incorretos podem ser suficientes se é tomado bastante cuidado em reproduzir as condições experimentais de uma amostra para outra.

## 5. ESTUDO DE REAÇÕES VIA ANÁLISE TÉRMICA

### 5.1 FATORES QUE AFETAM A VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

A primeira consideração diz respeito à homogeneidade do material que está sofrendo uma reação química. Mesmo em sólidos puros totalmente cristalinos não se pode afirmar que há homogeneidade química de curto alcance: fronteiras de grão, vacancias na rede, impurezas, etc. fazem com que algumas regiões da amostra tenham mais energia que outras e, portanto, sejam mais reativas. Alguns cientistas afirmam que uma vantagem dos sistemas poliméricos é que as reações de degradação se processam a temperaturas em que o polímero é uma massa fundida [64]. No caso do PPE, entretanto, as reações de reticulação e outras acontecem claramente antes de se atingir tal estágio. Observamos, em nossas análises, que amostras que tiveram perda de massa mantiveram sua forma praticamente inalterada, talvez em função de que a decomposição ocorreu antes da fusão e/ou que a massa fundida é muito viscosa para homogeneizar-se rapidamente.

Mesmo assumindo a homogeneidade química do material, este poderá reagir uniformemente a partir da superfície para o interior - fazendo com que sua velocidade dependa da forma da partícula - ou a partir de sítios ativos com nucleação e crescimento da fase produto - com a velocidade seguindo modelos como o de Avrami-Erofeev [65] ou ainda uniformemente em toda a amostra.

Convém lembrar que o processo mais lento, o avanço da reação ou a difusão de energia, reagentes ou produtos através da amostra é que determinará a velocidade aparente da reação. Condições de taxas de aquecimento baixas diminuem os gradientes térmicos dentro da amostra e dão mais segurança de que o que se está medindo é efetivamente a veloci-

dade da reação em questão. Ainda assim, quando ocorrem reações com absorção ou liberação de calor, é provável que a troca de calor seja mais eficiente na região próxima à superfície da amostra do que no seu interior. Já que um sólido não pode ser homogeneizado como um líquido ou um gás, mesmo as análises isotérmicas podem ser questionadas sobre seus resultados.

Segundo Garn [2] esses problemas podem ser minimizados pela utilização de filmes extremamente finos de amostra, desde que sua confecção não mude as características do material. Mas, isto nem sempre é viável, ademais um filme desses necessariamente apresentará uma massa muito pequena.

Iniciamos o nosso trabalho usando amostras de polímero prensadas a frio em forma de placas de certa espessura. Em função das considerações acima passamos a usar amostras na forma obtida diretamente após a precipitação de uma solução de polímero por um não-solvente - flocos finos - para contarmos com uma melhor área superficial específica. Os resultados das análises feitas nos dois tipos de amostras mostraram diferenças de resultados, como poderá ser visto mais adiante.

## 5.2. O SIGNIFICADO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Segundo Garn [2]: "A Energia de Ativação ( $E_a$ ) para uma reação de decomposição de um sólido tem uma definição esotérica, prosaicos meios de determinação e geralmente um significado muito questionável".

De fato, os conceitos clássicos da cinética e a própria equação de Arrhenius foram originalmente deduzidos para sistemas homogêneos e em condições de temperatura constante. E Gomes [3] aponta que não existe razão para esperar que a constante de velocidade,  $k$ , cresça exponencialmente com a temperatura em todas as reações no estado

sólido. Além disso, em reações como a decomposição de polímeros a Ea encontrada poderá descrever de forma global várias reações sucessivas ou paralelas, mas nada garante que a contribuição de cada uma delas continue a mesma em outras condições de reação. Hauffe [98] sugere que não há real significado físico em uma Ea sem o conhecimento do mecanismo da reação. Reações sucessivas ou paralelas tem parâmetros cinéticos próprios e sua descrição em separado junto com a sua própria dependência da temperatura não só é justificado como poderá proporcionar uma descrição superior da reação. Caso isto não seja feito os parâmetros cinéticos obtidos serão, na melhor das hipóteses, uma média dos valores correspondentes aos dos processos envolvidos no intervalo estudado da reação.

Há que se considerar ainda que o mecanismo da reação pode variar com o avanço da própria reação. A degradação do PVC, por exemplo, apresenta claramente duas etapas: uma etapa inicial, a temperaturas mais baixas, corresponde à saída das moléculas de HCl e uma segunda etapa correspondente à degradação da cadeia polimérica resultante. Este é um exemplo de reações sucessivas de degradação. Analisando as duas reações separadamente resultam duas energias de ativação diferentes [99].

Já a poli(acrilonitrila) quando é aquecida lentamente sofre uma reação de fechamento de anel - reação que é a base para a formação das fibras de carbono - formando uma grande quantidade de resíduo carbonoso. Mas se for aquecida rapidamente, e atingir logo altas temperaturas, a reação predominante passa a ser a de cisão da cadeia principal do polímero, produzindo mais voláteis e uma menor quantidade de resíduo carbonoso [99].

Apesar do objetivo principal de nosso trabalho não ser o de determinar o mecanismo da degradação do polímero mas sim verificar o efeito da modificação química na sua estabilidade térmica, veremos que a análise cinética da reação de degradação do polímero nos permitirá discutir algumas hipóteses.

### 5.3. CINÉTICA DE REAÇÕES A TEMPERATURAS PROGRAMADAS

Em muitos experimentos de análise térmica, a temperatura é programada para crescer linearmente com o tempo. Tais programas não-isotérmicos impõem problemas e complicações que não estão presentes em estudos isotérmicos na interpretação da cinética e do mecanismo a partir dos dados de reações de degradação de polímeros. Portanto, uma breve revisão sobre cinética não-isotérmica da termogravimetria e suas armadilhas é desenvolvida a seguir. Uma discussão mais completa desse assunto é encontrada em várias revisões recentes [99-102].

#### 5.3.1 ANÁLISE CINÉTICA DE DADOS NÃO-ISOTÉRMICOS

O modelo matemático que é usado para descrever a cinética de um sistema que está sendo submetido a uma reação química é normalmente expresso na forma [100]

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \cdot k(T) \quad (5.1)$$

onde a velocidade de variação da conversão ou fração reagida,  $\alpha$ , com respeito ao tempo é igualada a duas funções separáveis de conversão e temperatura absoluta,  $f(\alpha)$  e  $k(T)$ , respectivamente. A equação (5.1) representa adequadamente a cinética de muitos sistemas de reações em fase gasosa e também aplicado a algumas reações que ocorrem em solução homogênea. Entretanto, para reações de degradação de polímeros, mesmo aquelas que ocorrem em um fundido homogêneo, se o processo cinético global envolve vários passos elementares tais como reações opostas, consecutivas, paralelas, ou em cadeia, então a equação (5.1) não é suficiente para descrever a velocidade da reação. Essas complicações podem ser levadas em conta formalmente pela inclusão de um fator,  $g(\alpha, T)$  na eq (5.1) para obter:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \cdot k(T) \cdot g(\alpha, T) \quad (5.2)$$

onde  $g(\alpha, T)$  inclui todos os termos cruzados de conversão e temperatura. Embora isto possa parecer um caso tratável, uma única coordenada de reação,  $\alpha$ , é insuficiente em muitas reações de degradação como, por exemplo, quando a quantidade de resíduo sólido depende do tratamento térmico preliminar da amostra. Como se tem visto, a aproximação usual para ajustar a equação (5.2) é empregar expressões analíticas específicas que normalmente tem sido obtidas a partir de modelos baseados em evidências físicas ou químicas, intuição, e/ou experiência.

A cinética de decomposições heterogêneas apresenta problemas adicionais e complicações em relação a cinética homogênea porque processos como difusão, adsorção, evaporação e reações químicas entre fases separadas estão envolvidas. As velocidades podem depender de fatores físicos tais como áreas de contato entre as fases e movimento de espécies através de matrizes fixas ou fluidos altamente viscosos. Por conseguinte, outro fator deve ser adicionado à equação (5.2) para obter

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \cdot k(T) \cdot g(\alpha, T) \cdot h(X_i, Y_j, \dots) \quad (5.3)$$

onde o fator  $h(X_i, Y_j, \dots)$  representa as relações funcionais entre a velocidade química e todos os outros fatores que afetam a velocidade, os termos cruzados entre os próprios fatores bem como com a temperatura e conversão. Os fatores,  $X, Y, \dots$ , representam os efeitos de variáveis tais como pressão, velocidade do fluxo de gás, composição do gás, propriedades físicas e geométricas do espécime, impurezas catalíticas, grupos lábeis introduzidos durante a preparação e tensões mecânicas.

É possível que muitos fatores que afetam a velocidade mudem de uma maneira não controlável durante o curso de um experimento. Por exemplo, a temperatura no interior de uma amostra grande é afetada significativamente por reações endo ou exotérmicas; a pressão de espécies gasosas pode ser diferente interna ou externamente dependendo de suas velocidades de produção e consumo ou remoção. Tais efeitos podem gerar gradientes de potencial nos sistemas e os fluxos resultantes afetar a velocidade global da reação. Quando a velocidade é afetada ou limitada por tais processos difusionais, é extremamente difícil modelar

a cinética adequadamente. Na prática, essas complicações podem ser reduzidas consideravelmente diminuindo o potencial dirigente, ou seja, mantendo constante as intensidades dos fatores externos como pressão e composição atmosférica, ou diminuindo a velocidade de reação de forma que os gradientes internos se tornem menos significantes.

Alguns fatores que afetam a velocidade não são facilmente controlados. É geralmente muito difícil padronizar as propriedades físicas e geométricas das amostras de forma a obter o termo  $h(X_i, Y_j, \dots)$  na equação (5.3) como uma constante que possa ser ignorada no tratamento cinético. Traços de aditivos, resíduos de catalizadores, solventes e monômeros devem também ser removidos ou seus efeitos na cinética leva-dos em conta.

O procedimento mais comumente seguido é manter os fatores acima a níveis controlados para incorporar seus efeitos nas expressões de  $f(\alpha)$  e  $k(T)$ . Em tal caso,  $g(\alpha, T) * h(X_i, Y_j, \dots) = 1$ , e a equação (5.3) se reduz à equação (5.1) porque somente modelos matemáticos para temperatura e conversão serão necessários.

A equação de Arrhenius é o modelo usado quase universalmente para expressar a dependência que a velocidade da reação tem da temperatura, que é:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.4)$$

onde  $R$  é a constante dos gases e  $T$  a temperatura absoluta.  $E_a$ , a energia de ativação, e  $A$ , o fator pré-exponencial, são parâmetros determinados pelo ajuste de dados experimentais de velocidade.

O problema básico na aplicação da equação de Arrhenius a sistemas de degradação de polímeros em fase condensada é a complexidade da cinética. Como vimos, esses sistemas são compostos de vários "processos elementares", cada um com seu próprio conjunto de parâmetros de Arrhenius. Considerando que, em sistemas homogêneos, estes podem ser condensados em um pequeno número de processos elementares protótipo discretos, em reações de degradação de polímeros, a combinação de todos esses processos pode se aproximar de um "continuum" [100]. Os parâmetros

da função de temperatura,  $k(T)$ , na equação (5.1) podem, é claro, ser determinados a partir de experimentos envolvendo diferentes temperaturas. O parâmetro mais acessível para uma determinação precisa é  $E_a$ , a energia de ativação. Veremos a seguir que existem métodos para determinar  $E_a$  sem o conhecimento de  $f(\alpha)$ .

$E_a$  é um parâmetro útil no sentido de que geralmente fornece alguma indicação de mudança no processo determinante da velocidade durante a degradação e, sendo uma energia, pode ser relacionada a processos, tais como difusão ou quebra de uma ligação particular, encontrada em sistemas modelo. Enquanto  $f(\alpha)$  não necessita ser especificada para determinar  $E_a$ , um modelo de  $f(\alpha)$  pode ser usado para decompor a energia de ativação do processo global nos valores dos passos componentes. O valor global de  $E_a$  pode ser aplicado somente para o mesmo intervalo de condições experimentais que se aplica  $f(\alpha)$ , mas o valor individual de  $E_a$  para as reações componentes tem aplicações mais universais.

O outro fator, menos dependente da temperatura, da equação (5.4), o fator pré-exponencial,  $A$ , pode também ser determinado junto com a energia de ativação. Entretanto, é difícil desacoplar  $A$  e  $f(\alpha)$  experimentalmente, e como  $f(\alpha)$  pode conter propriedades físicas e geométricas das espécies reativas tanto quanto outros fatores, é difícil modelar isto tão satisfatoriamente como para separá-la do fator pré-exponencial.

### 5.3.2. FORMAS USADAS EM CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

O mais simples e mais amplamente usado (e geralmente incorreto) modelo para  $f(\alpha)$  é tomado da cinética homogênea

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (5.5)$$

onde  $n$  é a ordem aparente da reação. Substituindo  $f(\alpha)$  e  $k(T)$  na equação (5.1), temos



$$\frac{d\alpha}{dt} = (1-\alpha)^n \cdot A \cdot \left[ \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right] \quad (5.6)$$

Em casos em que a amostra é aquecida continuamente tal que a taxa de aquecimento,  $\beta$ , seja dada por  $\beta = dT/dt$ , nós teremos

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = (1-\alpha)^n \cdot A \cdot \left[ \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right] \quad (5.7)$$

ou, após tomar os logaritmos dos dois lados da expressão,

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = n \cdot \ln(1-\alpha) + \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (5.8)$$

### 5.3.2.1. MÉTODOS DIFERENCIAIS

O mais simples método de análise é a extensão do método de Van't Hoff para o caso não isotérmico, que consiste em resolver a equação (5.8) para  $\ln A$ ,  $n$  e  $E_a/R$  a partir de três conjuntos de dados contendo a velocidade, a fração convertida e a temperatura. Freeman e Carroll [85], estenderam este método para qualquer número de pontos expressando a equação (5.8) como uma equação de diferenças para remover o termo  $\ln(A)$ , obtendo

$$\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = n \cdot \Delta \ln(1-\alpha) - \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5.9)$$

e, dividindo por  $\Delta(1/T)$ , para obter valores para  $n$  e  $E_a/R$  através da intersecção e inclinação, respectivamente, de um gráfico de

$$\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \cdot \left[\Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right]^{-1} \text{ vs. } \Delta \ln(1-\alpha) \left[\Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right]^{-1} \quad (5.10)$$

Este tem sido o método mais popular de análise de dados não-isotérmicos. A determinação da ordem,  $n$ , é explicitada formalmente e mudanças grosseiras em  $n$  e  $E_a$  para diferentes  $\alpha$  podem ser vistas. Infelizmente, a

equação (5.5) não pode ser aplicada ao longo de todo o intervalo de variação de  $\alpha$  para a maioria das reações de degradação de polímeros. Por exemplo, as energias de ativação determinadas pelas curvas de Freeman-Carroll para a degradação do poli(metil- $\alpha$ -fenilacrilato), por análises a temperaturas programadas foram pouco aproximadas daquelas determinadas por experimentos isotérmicos [109]. A cinética isotérmica sugere que o modelo tipo "cisão aleatória" em que a velocidade passa através de um máximo é mais apropriado do que a equação (5.5) para este sistema.

Muitos métodos diferenciais fazem uso do ponto de inflexão da curva termogravimétrica. Se a derivada da equação (5.6) em relação ao tempo é igualada a zero, no ponto de máxima velocidade, nós podemos isolar o quociente,  $E_a/nR$ , isto é

$$-\frac{E_a}{nR} = T_m^2 \cdot \left[ \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_m}{\beta_m \cdot (1-\alpha)_m} \right] \quad (5.11)$$

onde o subscrito  $m$  refere-se ao máximo de velocidade de reação. Para obter  $E_a$  nós podemos determinar ou estimar  $n$ . Ressalte-se que os valores de  $n$  e  $E_a$  são dependentes do modelo escolhido para a cinética. Métodos em que  $n$  e  $E_a$  são determinados desta maneira tem aplicabilidade limitada para a cinética de degradação de polímeros.

Parâmetros cinéticos iniciais são significativos no estabelecimento de mecanismos e na investigação do envelhecimento lento de materiais poliméricos. Métodos de mudança contínua de temperatura tem vantagem sobre os isotérmicos na determinação das velocidades iniciais pois estes minimizam os problemas na determinação da origem verdadeira,  $t = 0$ , durante o período de aumento da temperatura. Tais métodos de análise, baseados em um único experimento, podem ser usualmente adaptados para a determinação dos parâmetros de Arrhenius iniciais. A equação (5.7) pode ser diferenciada com respeito a  $\alpha$ . Desta forma, se obtém:

$$\frac{d}{d\alpha} \left[ T^2 \cdot \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) \right] = \frac{E_a}{R} + \frac{2}{T} + \left[ \frac{-T^2}{f(\alpha)} \right] \cdot \left[ \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right] \cdot \left[ \frac{d\alpha}{dT} \right] \quad (5.12)$$

que pode ser simplificada para

$$\frac{d}{d\alpha} \left[ T^2 \cdot \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) \right] \cong \frac{E_a}{R} + \frac{2}{T} \quad (\alpha \ll 1, \beta = \text{cte.}) \quad (5.13)$$

Portanto, uma energia de ativação inicial pode ser obtida a partir da inclinação de uma curva de  $T^2(d\alpha/dT)$  vs  $\alpha$  a baixas conversões [104]. Uma aproximação similar [100] da equação de velocidade integrada fornece, para baixas conversões

$$\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \text{ ou } \frac{(1-\alpha)}{T^2} = \frac{E_a}{RT} + \text{cte.} \quad (\alpha \ll 1, \beta = \text{cte.}) \quad (5.14)$$

O inconveniente maior destes métodos é o mascaramento da cinética inicial da reação por processos de perda de solvente ou monômero presentes na amostra.

### 5.3.2.2 MÉTODOS INTEGRAIS

Quando  $f(\alpha)$  e  $k(T)$  são consideradas separáveis e  $k(T)$  é representada pela equação de Arrhenius, eq (5.4), então a equação (5.1) pode ser integrada para obter

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A' \cdot \beta' \int_0^T T^\alpha \cdot \left[ \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right] dt \quad (5.15)$$

$T^\alpha$  é incluído nesta equação para representar a dependência da temperatura tanto por parte do fator pré-exponencial,  $A$ , quanto alguma dependência da temperatura por parte da taxa de aquecimento,  $\beta$ .

Se  $\alpha$  é zero, a integração do lado direito da equação (5.15) envolve a integral exponencial,  $\int_{-x}^\infty [(e^x/x)dx]$ , onde  $x = -E_a/RT$ . Esta integral tem sido calculada para vários valores de  $x$  e aproximada por vários caminhos [107]. Se  $\alpha$  na equação (5.15) é igual a dois, então a integral de temperatura é facilmente integrada em uma forma fechada. Se se suspeita de que  $A$  seja dependente da temperatura, ou se se deseja evitar aproximar-se da integral acima, então uma taxa de aquecimento dependente da temperatura pode ser usada para dar um expoente total igual a dois para  $T$ . Na prática, entretanto, isto não é necessário

porque o termo  $\exp(-E_a/RT)$  domina os resultados, e, devido às incertezas experimentais nas medições da velocidade e da temperatura, alguma das muitas soluções aproximadas da integral de temperatura usualmente será suficiente.

Um grande número de métodos de análise cinética tem sido desenvolvidos para usar a forma integrada da equação (5.5), isto é,

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{(1-\alpha)^{n-1} - 1}{(1-n)} \quad (n \neq 1) \quad (5.16)$$

$$= \ln(1-\alpha) \quad (n=1)$$

mas, assim como nos métodos diferenciais, os métodos baseados nesta equação são geralmente inapropriados para os complexos sistemas cinéticos encontrados em degradação de polímeros.

A inabilidade de métodos diferenciais baseados na equação (5.5) bem como de métodos integrais baseados na equação (5.16) para determinar parâmetros cinéticos confiáveis tem sido demonstrada [100]. Métodos cinéticos simples de ordem de reação não podem representar uma curva que possua um máximo na velocidade de reação e, ajustar uma curva com uma combinação de equações de cinética de ordem de reação e dependentes da temperatura similares à de Arrhenius requer uma grande contribuição da equação de Arrhenius para forçar o outro tipo a ajustar-se ao comportamento real.

Esforços tem sido feitos para ajustar modelos mais realísticos de  $f(\alpha)$  a dados termogravimétricos de sistemas de degradação de polímeros. Por exemplo, Ozawa [105] tomou a equação da depolimerização aleatória e construiu famílias de curvas mestras para vários valores de  $L$ , comprimento da menor porção da cadeia de átomos de carbono que não volatiliza. A curva de perda de massa pode ser comparada com tal família de curvas para determinar o menor valor de  $L$ . Entretanto, poucos sistemas seguem o modelo da depolimerização simples com tanta fidelidade para podermos escolher entre dois valores de  $L$ .

### 5.3.3. TÉCNICAS DE COMPARAÇÃO MULTIEXPERIMENTAL

Os modelos para o mecanismo da degradação encontram sua expressão cinética no termo  $f(\alpha)$  da equação (5.1). Nós temos visto que o simples modelo pra ordem de reação, (5.5), é inadequado para a descrição da maioria dos sistemas de degradação polimérica. Esquemas cinéticos mais complexos devem ser testados com dados isotérmicos onde  $k(T_i)$  é constante e a dependência da velocidade com a temperatura não complica a análise.

Visto que a forma analítica da  $f(\alpha)$  é geralmente incerta, seus efeitos na velocidade podem ser contornados pela comparação de dois ou mais experimentos com diferentes regimes de variação de temperatura ao mesmo grau de conversão. Se a equação de Arrhenius, (5.4), é usada para modelar uma constante de velocidade geral ou global dependente da temperatura,  $k(T)$ , então esses parâmetros podem ser determinados ou pela comparação de dois ou mais experimentos isotérmicos a diferentes temperaturas ou pela comparação de dois ou mais experimentos a taxa de aquecimento constante, a diferentes taxas de aquecimento.

Se a velocidade é expressa como funções separáveis de conversão e temperatura, como na equação (5.1), e a equação (5.4) é usada como modelo para  $k(T)$ , então a velocidade é dada por

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln f(\alpha) + \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5.17)$$

Se dois experimentos isotérmicos às temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  tem velocidades  $(d\alpha/dt)_1$  e  $(d\alpha/dt)_2$  respectivamente, a um valor particular de  $\alpha$ , então a energia de ativação é determinada a partir de

$$\frac{E_a}{R} = \left[ \ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_2 - \ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_1 \right] \cdot \left[ \left( \frac{-1}{T_1} \right) - \left( \frac{-1}{T_2} \right) \right]^{-1} \quad (5.18)$$

( $\alpha = \text{cte.}$ )

Friedman [106] desenvolveu um método pelo qual a equação (5.18) pode ser aplicada a dados provenientes de experimentos a diferentes taxas de

aquecimento, onde  $T_1$  e  $(d\alpha/dt)_1$  são a temperatura e a velocidade para um  $\alpha$  particular a uma certa taxa de aquecimento,  $\beta_1$ , e  $T_2$  e  $(d\alpha/dt)_2$  são os valores para outra taxa de aquecimento,  $\beta_2$ .

A equação acima pode ser integrada a temperatura constante para obter

$$\ln F(\alpha_k) = \ln A - \frac{E_a}{RT_i} + \ln t_{k,i} \quad (5.19)$$

onde  $t_{k,i}$  é o tempo para encontrar a fração de conversão  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$ , às temperaturas isotérmicas  $T_1, T_2, \dots, T_i$ . Pode também ser integrada a taxa de aquecimento constante, para obter

$$\ln F(\alpha_k) \cong \ln \frac{A \cdot E_a}{R} + \ln \beta_j - 5,33 - 1,05 \frac{\left(\frac{E_a}{R}\right)}{T_{k,j}} \quad (5.20)$$

onde  $T_{k,j}$  é a temperatura à qual a fração de conversão,  $\alpha_k$ , é encontrada a taxas de aquecimento constantes  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_j$ . A função integrada é  $F(\alpha) = \int (d\alpha/f[\alpha])$ , e a "constante", 1,05 é uma função de  $E_a/RT$  de variação muito pequena; o valor 1,05 corresponde a  $E_a/RT = 39$  [<sup>107</sup>].

Portanto, para dois experimentos isotérmicos a  $T_1$  e  $T_2$ , usando a equação (5.19), temos

$$\frac{E_a}{R} = \frac{\ln t_2 - \ln t_1}{\frac{-1}{T_1} - \frac{-1}{T_2}} \quad (\alpha = \text{cte.}) \quad (5.21)$$

onde  $t_1$  e  $t_2$  são os tempos aos quais a fração de conversão,  $\alpha$ , é encontrada. Já a partir de dois experimentos a taxas de aquecimento constante,  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , usando a equação (5.20), temos

$$\frac{E_a}{R} = \frac{1,05(\ln \beta_2 - \ln \beta_1)}{\frac{-1}{T_1} - \frac{-1}{T_2}} \quad (\alpha = \text{cte.}) \quad (5.22)$$

onde  $T_1$  e  $T_2$  são as temperaturas às quais o grau de conversão foi encontrado às respectivas taxas de aquecimento. Este método foi originalmente deduzido por Ozawa [<sup>108</sup>] e é adotado como norma da ASTM para

obtenção de parâmetros cinéticos [100]

Os experimentos podem ser repetidos sobre um amplo intervalo de temperatura ou taxas de aquecimento. Como resultado, a constância ou desvios na energia de ativação global devem ser observados sobre uma extensa região do espaço temperatura-conversão. Mudanças no mecanismo podem ser diagnosticadas por mudanças na energia de ativação [110].

#### 5.3.4. EFEITOS DA HISTÓRIA TÉRMICA NOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Nas técnicas descritas no item anterior, dados de amostras que foram sujeitas a diferentes regimes de temperatura são comparados ao mesmo grau de conversão para determinar a energia de ativação. Degradações de polímeros são geralmente compostas de muitos processos competitivos e interdependentes, cada um dos quais tendo suas constantes de velocidade individuais e seus respectivos parâmetros de Arrhenius. Entretanto, as propriedades físicas e a composição química de um polímero degradado geralmente refletirão o caminho de seu tratamento térmico prévio. Como resultado, duas velocidades de degradação comparadas à mesma fração de conversão podem ser representativas de dois sistemas bastante diferentes, e os parâmetros de Arrhenius calculados a partir desta comparação terão significado duvidoso.

Uma via na qual os efeitos da história térmica podem ser diagnosticados é a comparação das velocidades de dois experimentos com diferente história térmica à mesma temperatura e conversão. Velocidades iguais neste caso significam ausência de dependência da história térmica. Comparação de experimentos isotérmicos com experimentos realizados a taxa de aquecimento constante têm encontrado o mesmo resultado [100].

Energias de ativação que são independentes da história térmica podem ser obtidas a partir de um único experimento pelo método

do "salto de temperatura" (temperature jump method) [111], em que a temperatura de um experimento termoanalítico a temperatura constante,  $T_1$ , é levantada para outra temperatura constante,  $T_2$ . Se as velocidades estacionárias a essas temperaturas,  $(d\alpha/dt)_1$  e  $(d\alpha/dt)_2$ , são extrapoladas para o ponto médio do intervalo de elevação da temperatura, então uma energia de ativação instantânea correspondente a essa conversão fracionária pode ser calculada a partir da equação (5.18). Esse método tem sido refinado, completamente automatizado e colocado sob controle ativo por computador por Dickens [112]. Ele obteve energias de ativação muito precisas para substâncias poliméricas como uma função da fração convertida para várias pressões, velocidade de fluxo de gás e composição do gás.

### 5.3.5. MUDANÇAS NO MECANISMO DE DEGRADAÇÃO

O mecanismo e, portanto, a composição dos produtos voláteis da degradação de um polímero pode ser grandemente alterada por mudanças na programação da temperatura. Isto é geralmente verdade quando os produtos da degradação a temperaturas moderadamente baixas são comparadas com os produtos obtidos de técnicas de pirólise rápida que são geralmente empregadas em métodos analíticos.

Por exemplo, um experimento isotérmico a temperaturas moderadas ou um experimento a baixas taxas de aquecimento pode permanecer por longos períodos em uma região de temperatura onde reticulação, cura, quebra dos grupos laterais ou reações de ciclização dos grupos laterais são favorecidas para ocorrer. Por outro lado, experimentos a rápidas taxas de aquecimento ou temperaturas isotérmicas altas podem passar através desses intervalos tão rapidamente que os processos acima ocorrem em muito menor extensão ao longo do tempo do que reações de cisão da cadeia principal que são favorecidas pelas altas temperaturas, onde são dominantes. Obviamente essas últimas reações fornecerão um espectro de produtos voláteis muito diferentes do que aqueles obtidos às condições mais suaves.



Temperaturas muito altas favorecerão reações com altas energias de ativação sobre reações com menor energia de ativação quando existir competição direta entre elas. Por outro lado, quando reações ocorrem em uma sequência, um aumento da temperatura tende a deslocar o passo mais lento (determinante da velocidade) de uma alta energia de ativação para um processo com mais baixa energia de ativação.

Portanto, se a temperatura é suficientemente alta, os produtos voláteis mostrarão um aumento em fragmentos de baixo peso molecular tais como  $H_2$ ,  $CO$ ,  $C_2H_2$ , e outros, que são termodinamicamente estáveis a temperaturas elevadas. Estes podem ser ou produtos primários dos processos de degradação ou o resultado de crack térmico dos fragmentos de alto peso molecular na zona de gases quentes.

A posterior fragmentação de gases quentes e sua posterior reação e recombinação nas regiões frias antes de sua análise são fatores que devem ser levados em conta quando resultados de GC/MS são usados para desenvolver mecanismos para degradação em fase condensada. É claro que posteriores reações dos efluentes gasosos são às vezes propositalmente dirigidas. Por exemplo, estes podem ser cataliticamente hidrogenados de forma a reduzir o número de espécies-produto para simplificar a análise. Essa técnica tem sido usada com sucesso para determinar o caráter configuracional do polímero original, tais como ramificações de cadeia em poliolefinas [52, 119].

#### 5.3.6. TEORIA DE CHARLESBY E PINNER

A ocorrência de reações de cisão e reticulação de cadeias poliméricas foi considerada por Charlesby e Pinner [57] no seu aspecto probabilístico. A partir de distribuições iniciais de pesos moleculares descritas por funções de probabilidade definidas, a ocorrência de reações simultâneas de cisão e reticulação levaria à separação de duas porções da massa polimérica: a sol, composta de fragmentos de baixo peso

molecular e solúvel nos mesmos solventes do polímero de partida e a gel, que consiste de agregados gerados pela reticulação das cadeias de polímero, insolúveis.

A proporção de sol e gel em uma amostra submetida durante um certo tempo a condições em que cisão e reticulação estão presentes, vai depender da proporção da velocidade em que estas duas reações ocorrem.

A expressão a que os autores chegaram, para a degradação sob energia radiante foi posteriormente modificada por outros autores [55], obtendo

$$S + \sqrt{S} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{-1}{q_0 \cdot u_1 \cdot t} \quad (5.23)$$

onde S é a fração solúvel no polímero degradado,  $p_0$  e  $q_0$  são, respectivamente, as densidades de cisão e reticulação por unidade de monômero por unidade de tempo de aquecimento, t é o tempo de aquecimento e  $u_1$  é o grau de polimerização numérico médio.

Se o polímero satisfaz a condição de ter sua distribuição de peso molecular obedecendo a uma distribuição aleatória (normal), e assumimos que esse é o caso para nossos polímeros, então um gráfico de  $S + \sqrt{S}$  vs.  $1/t$  deve gerar uma reta, com intersecção igual a  $p_0/q_0$  e com inclinação igual a  $1/q_0$  se  $u_1$  é conhecido.

Charlesby e Pinner também mencionam que a separação das frações solúveis das insolúveis é tradicionalmente feita por extração em Soxhlet e que este método não fornece resultados nem tão precisos nem tão exatos quanto seriam necessários para a avaliação das velocidades destas reações.

Nós utilizamos o extrator Soxhlet para fazermos a separação das frações e, para minimizar os erros inerentes ao método, padronizamos o tempo de cada ciclo de extração, o número destes e a forma de dobrar o papel filtro. Desta forma, mantendo as mesmas condições de análise, mesmo que a extração no aparelho de Soxhlet não seja perfeita os resultados obtidos para diferentes amostras podem ser

comparados.

Em alguns casos, porém, a amostra sólida extraída estava grudada ao papel de tal forma que tornou difícil a separação, dando margem a erros no valor da percentagem de gel.

## 6. MATERIAIS E MÉTODOS

### 6.1. EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram:

-Termobalança (TGA) e Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) PERKIN ELMER, mods. TGS-2 e DSC-4, acoplados a um controlador de aquecimento (Sistem 4) e a uma interface (P.E. ref. 0419-0226). Um micro computador (Data Station 3700) e um ploter (P.E.) para registro de experimentos dinâmicos e, paralelamente, um registrador gráfico, Hitachi 56-Recorder, para os experimentos isotérmicos.

-Termobalança NETZSCH, mod. STA-409, com controlador de fluxo e registrador gráfico, sem processamento de dados, usada no período em que a primeira ficou fora de operação.

-Estufa FABELL, mod. 119, para degradação em atmosfera de ar.

-Estufa EDG, mod. EIV-4, com vedação e termômetro digital para degradação sob  $N_2$ .

-Estufa a vácuo FANEM, mod. 0990, para a secagem de amostras.

-Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC), CG, mod. 4800 com colunas WATERS MILIPORE de Ultra-Styrogel com porosidade de  $10^5$  a 500 Å, com detetor de ultravioleta, CG. mod. 435 e detetor de índice de refração.

-Ressonância Magnética Nuclear de Próton ( $^1H$ ), VARIAN XL-200, 200 MHz.

- Balança Analítica SARTORIUS, mod. 1601 A-MP8-1, precisão 0,1 mg.

-Bomba centrífuga, PRIMAR, mod. 141, para produzir circulação de ar através da termobalança.

-Análise Elementar (CHN), PERKIN ELMER, mod 2400 CHN Elementar Analyzer.

-Espectrofotômetro Infravermelho (IV) Perkin-Elmer, mod. 1430 Ratio Recording.

## 6.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

O polímero de partida foi fornecido pela BASF AG, Alemanha, de grau técnico, cor branca, com  $M_n = 8150$  e polidispersão de 4,7. Antes de usado, o mesmo foi purificado por solubilização em benzeno e precipitação em etanol por duas vezes e secado em estufa a vácuo a  $60^\circ\text{C}$  durante um dia. As amostras de PPE modificado foram obtidas por nosso grupo de trabalho, purificadas e secas conforme o método descrito na literatura [30].

A percentagem de modificação dos polímeros com PU foi confirmada pelo conteúdo de nitrogênio dos mesmos obtido via análise elementar (CHN).

O espectro de RMN<sup>1</sup> do PPE purificado mostra apenas dois singletes: um na região dos H das metilas (2,0 ppm) e outro na região dos H aromáticos (6,5 ppm), atestando a simetria da cadeia do polímero. Já o espectro do PPE modificado com PU mostra, além destes, os sinais dos H da fenila da PU e dos H da posição 5 do anel substituído, bem próximos e ligeiramente mais desblindados que os H aromáticos do PPE. A integração dos picos dos H aromáticos correspondentes aos anéis substituídos e não-substituídos, pode ser usada como uma forma de verificar a percentagem de modificação do PPE.

No IV podemos ver que o PPE modificado apresenta, além dos picos característicos do polímero, picos a 1700 e 1770  $\text{cm}^{-1}$  devido às vibrações simétrica e assimétrica do anel urazola e ainda uma vibração mais fraca em 1610  $\text{cm}^{-1}$  devido ao anel aromático do PU [30].

#### 6.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

A seguir mostramos alguns resultados de análise por Espectroscopia no Infravermelho e por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio dos materiais utilizados neste estudo

6.2.1.1. Espectro IV do PPE

Assinalamento	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Deformação axial de:	
C - C de aromático	1600 e 1470
C - H aromático	3090
C - H alifático	2950-2900
C - O - C	1310
C - O	1190
Deformação angular de:	
C - H do grupo metila	1380-1340
Deformação angular fora do plano da ligação de:	
C - H aromático	960-830

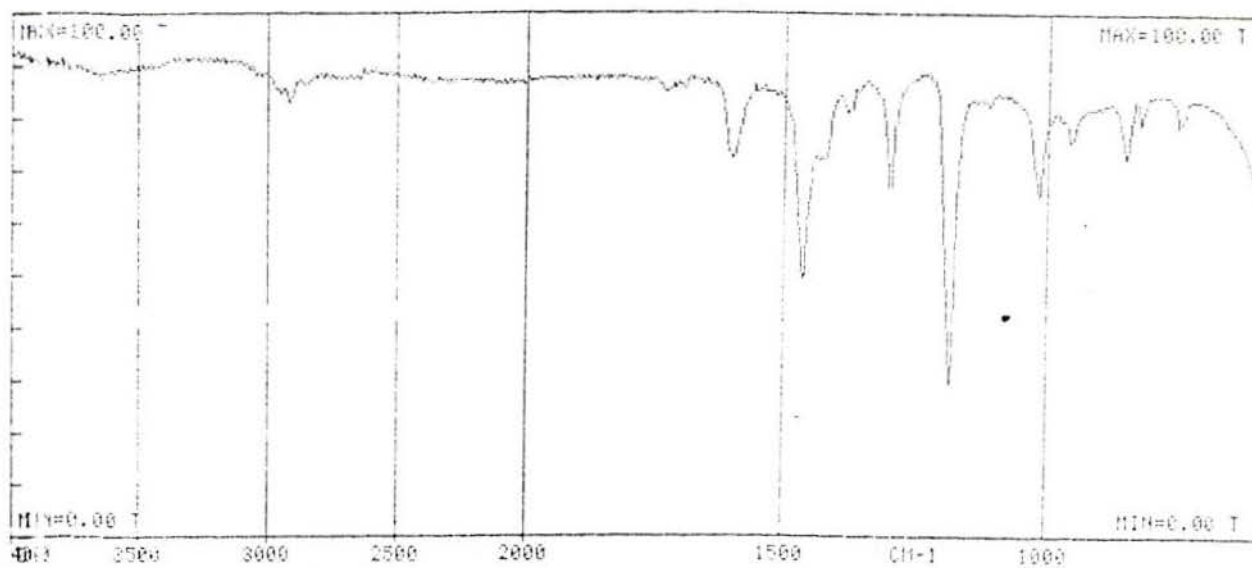


Figura 6.1 : Espectro de infravermelho do PPE, filme obtido por evaporação de  $\text{CHCl}_3$ .

6.2.1.2. Espectro de IV do PPE-PU (3mol% e 5mol%)

Assinalamento	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Deformação axial de:	
C - C de aromático	1655, 1600 e 1470
C - H aromático	3090
C - H alifático	2950-2900
C = O	1780 e 1720
C - O - C	1304
C - O	1190
Deformação angular de:	
C - H do grupo metila	1380
Deformação angular fora do plano da ligação de:	
C - H aromático	855-600

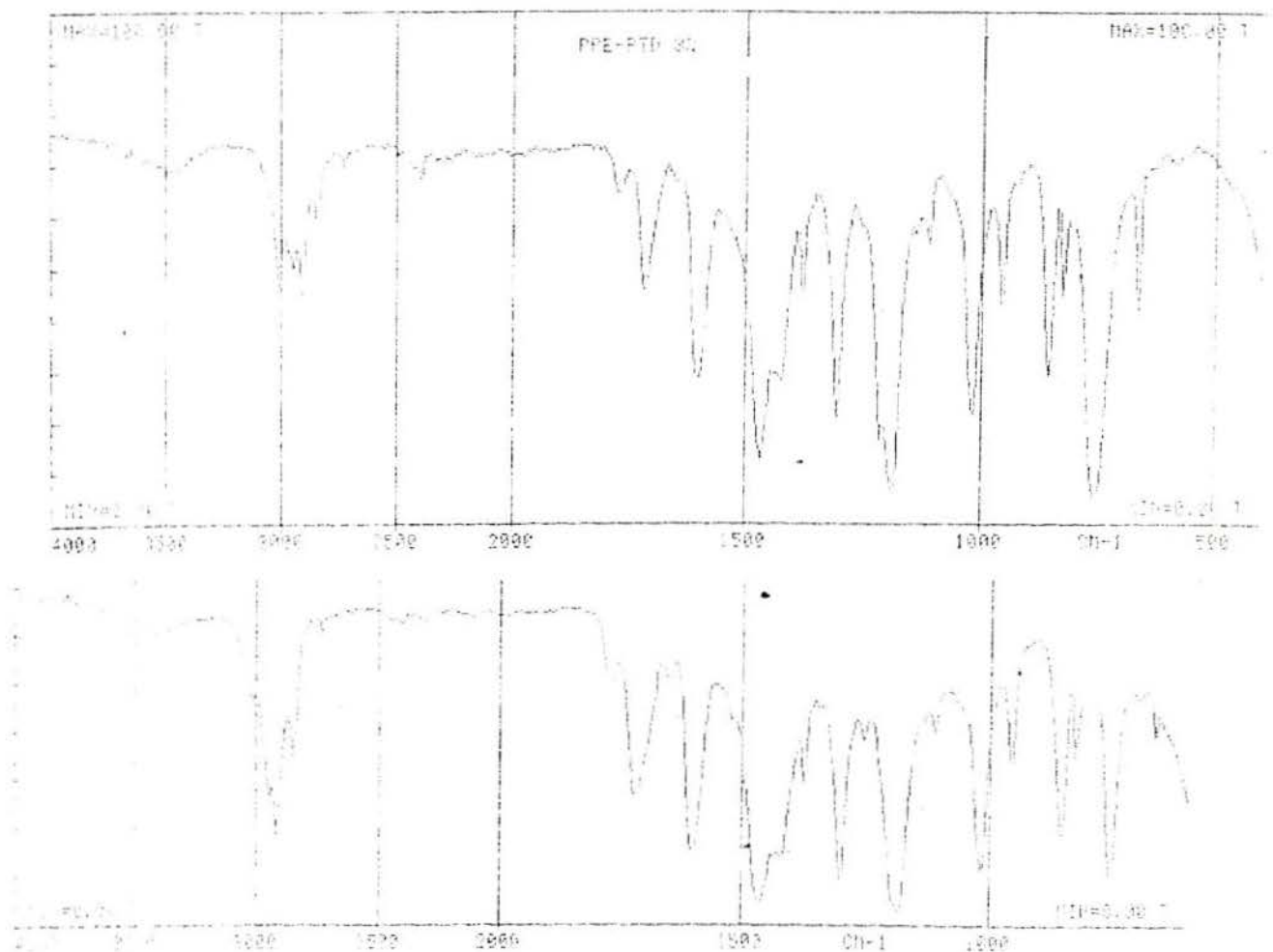


Figura 6.2 : Espectro de infravermelho do PPE-PU, filme obtido por evaporação de  $\text{CHCl}_3$ .



6.2.1.3. Espectro RMNH<sup>1</sup> do PPE

-Deslocamento Químico (ppm): 6,5 (s, 2Harom.)

2,1 (s, 6H referentes a H de metilas)

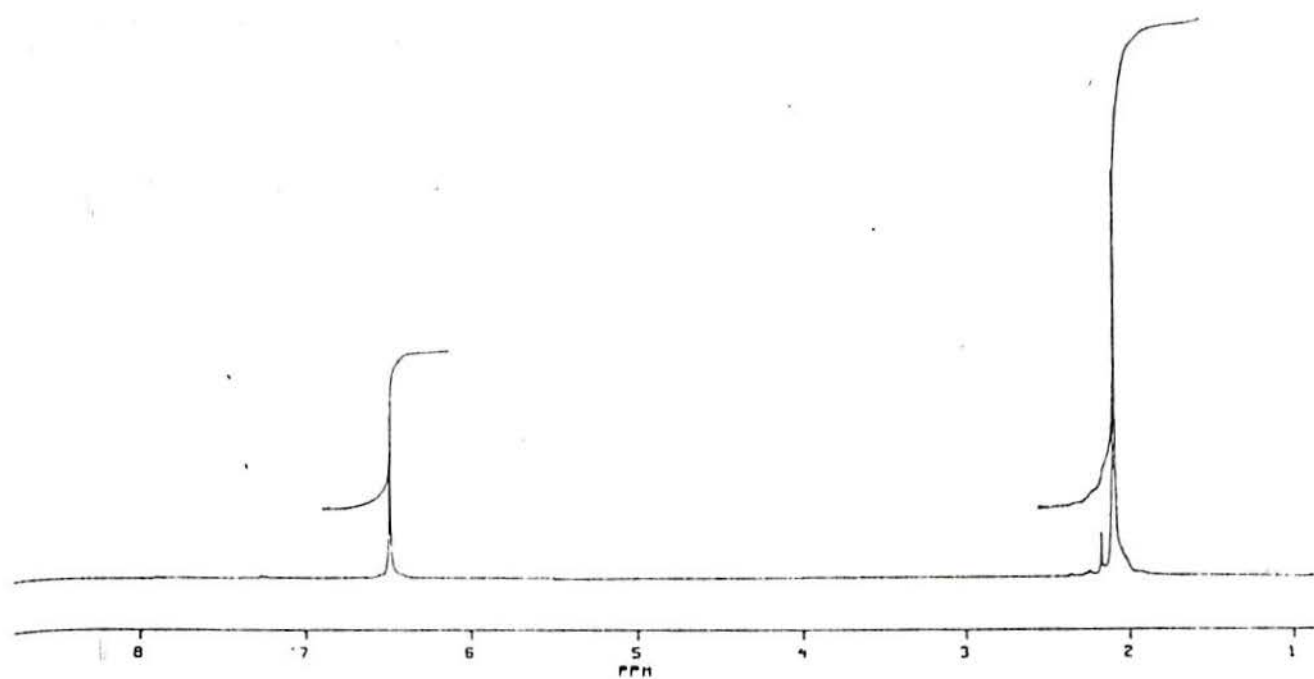


Figura 6.3. : Espectro de RMNH<sup>1</sup> do PPE em CCl<sub>4</sub>.

6.2.1.4. Espectro de RMN<sup>1</sup> da PTD

-Deslocamento Químico ( $\delta$ =ppm): 7,46-7,58 (m, 5Harom.).

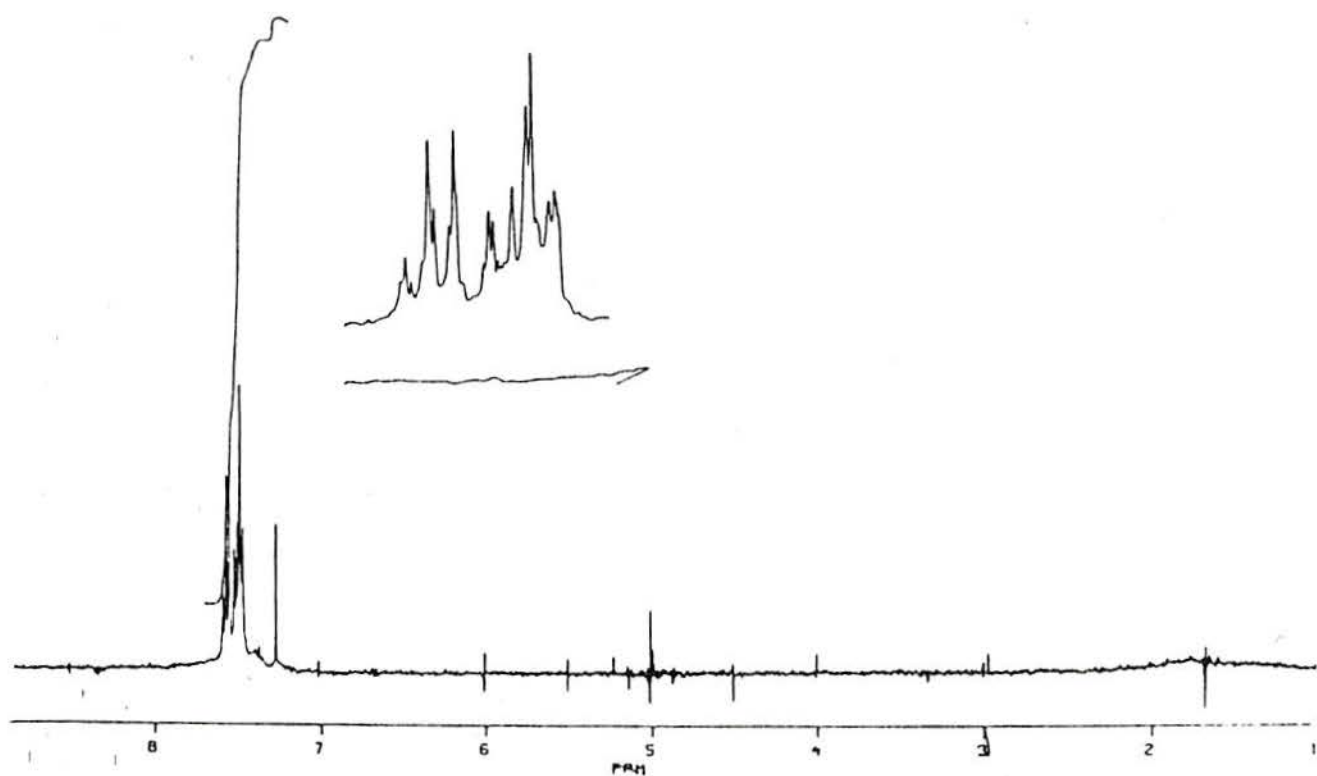


Figura 6.4 : Espectro de RMN<sup>1</sup> da Fenil-Triazolinadiona (PTD) em CDCl<sub>3</sub>.

### 6.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nos sub-ítem seguintes serão sumariamente descritos os procedimentos experimentais utilizados em cada técnica. Em caso de omissão de algum procedimento subentende-se o uso de procedimentos-padrão.

#### 6.3.1 MÉTODOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

As análises em atmosfera inerte foram realizadas sob fluxo de nitrogênio proveniente de um Dewar com a boca fechada por uma borracha à qual se adaptou uma mangueira. O fluxo era estimado pela medida do número de bolhas por minuto quando a extremidade de saída dos gases era imersa em um copo com água.

A atmosfera oxidativa foi obtida por sucção na mangueira de saída feita por uma bomba centrífuga trabalhando com vácuo de 5 polegadas. Não foi feito controle da umidade relativa do ar, mas as análises foram feitas em sala termostaticada, o que nos leva a crer que não tenha tido variações bruscas no mesmo dia.

Foram usadas amostras em duas formas: no início de nosso trabalho em forma de placas prensadas a frio, sob aproximadamente 80 kN, com massas em torno de 2,5 mg, apresentando um tom alaranjado e regiões translúcidas e opacas, e, posteriormente, na forma de flocos, obtidos após verter, lentamente, uma solução de polímero em benzeno sobre etanol, sob agitação. A massa destas últimas foi em torno de 1,5 mg. Além das considerações feitas nos ítem anteriores a troca na forma da amostra também baseou-se na suspeita de que a prensagem pudesse estar degra-

dando o material. A limitação da massa também se deve ao reduzido tamanho do prato da balança da TGA e à baixa densidade do polímero em forma de pó.

As amostras foram pré-aquecidas a  $100^{\circ}\text{C}$  por 15 min para evaporar algum resíduo de solvente ou umidade. Neste procedimento não foi notada variação de massa, provavelmente devido à baixa higroscopicidade do PPE [2].

O intervalo de temperaturas para análises dinâmicas foi de  $100$  a  $700^{\circ}\text{C}$  usando taxas de aquecimento de  $1$  a  $20^{\circ}/\text{min}$ . Para as isotérmicas partiu-se de  $50^{\circ}$  e à taxa de  $160^{\circ}/\text{min}$  foi-se até a temperatura desejada.

### 6.3.2. CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE VARREDURA

Usaram-se massas por volta de  $10$  mg para visualizar a  $T_g$  (transição vítrea) e de  $2,5$  mg para as reações de degradação. As quantidades maiores para a visualização da  $T_g$  são necessárias visto que nosso polímero apresenta uma baixa variação de  $C_p$  na transição e a visualização do sinal poderia ser dificultada pelo ruído da linha de base. Já no caso da degradação as energias envolvidas são maiores e ainda é bom evitar-se, tanto quanto possível, que haja evolução de uma grande quantidade de produtos de degradação, o que poderia prejudicar o aparelho [114]. As taxas de aquecimento usadas foram de  $10$  a  $20^{\circ}/\text{min}$ , o gás de purga usado foi nitrogênio.

### 6.3.3 TÉCNICA DE DEGRADAÇÃO EM ESTUFA

A massa de todas as amostras foi aproximadamente  $100$  mg.

Duas séries de amostras foram colocadas a 230°C na estufa FABELL: PPE purificado e PPE 5% PU. Um termômetro com bulbo de mercúrio foi adaptado ao teto da estufa, com a escala do lado de fora. Após a estabilização da temperatura colocou-se uma bandeja com vários cadinhos de porcelana, que foram sendo retirados um a um em tempos pré-determinados entre 30 min e 4 h. Os cadinhos iam para um dessecador para esfriar.

Ao abrir a estufa para retirar cada amostra a temperatura caía de 15 a 20 graus, demorando de 5 a 10 min. para retornar a temperatura de 230°C. Não foi feita circulação de ar na estufa. O volume de ar na mesma, a abertura da porta para retirada das amostras e o tempo relativamente curto de exposição nos fazem supor que a composição da atmosfera manteve-se fundamentalmente constante.

Uma única amostra de PPE purificado foi colocada por 2 h a 230°C na estufa EDG sendo adaptada uma mangueira que levava o nitrogênio proveniente da evaporação do nitrogênio líquido de uma garrafa térmica. A amostra foi deixada esfriar dentro da própria estufa, o que significa um tempo de exposição maior que 2 h. Para fins comparativos, porém, este teste terá validade. Não realizamos mais análises nestas condições em função dessa dificuldade operacional.

#### 6.3.4. TÉCNICA DE DEGRADAÇÃO EM FORNO

Para realizar análises semelhantes às da estufa, porém em atmosfera inerte, foi necessária a utilização de uma aparelhagem e sistemática especial, conforme mostra a figura 6.5 [115], que foi uma adaptação de aparelhagem usada na degradação de PPE [74]. Após evacuada e lavada com argônio três vezes, a vidraria era introduzida no forno previamente estabilizado à temperatura escolhida. As massas das amostras utilizadas foram de 100 mg, aproximadamente. Após permanecer um tempo pré-determinado, a vidraria era retirada, resfriada ao ambiente e pesada. A maior parte da amostra sublimou nas paredes do vidro, perto da amostra. O material que abandonou o compartimento inicial na forma gasosa, poste-

riormente condensado em  $N_2$  líquido, foi de quantidade desprezível.

Ao contrário da estufa, esta aparelhagem só permitia a análise de uma amostra de cada vez e exigia uma boa limpeza da vidraria entre duas análises.

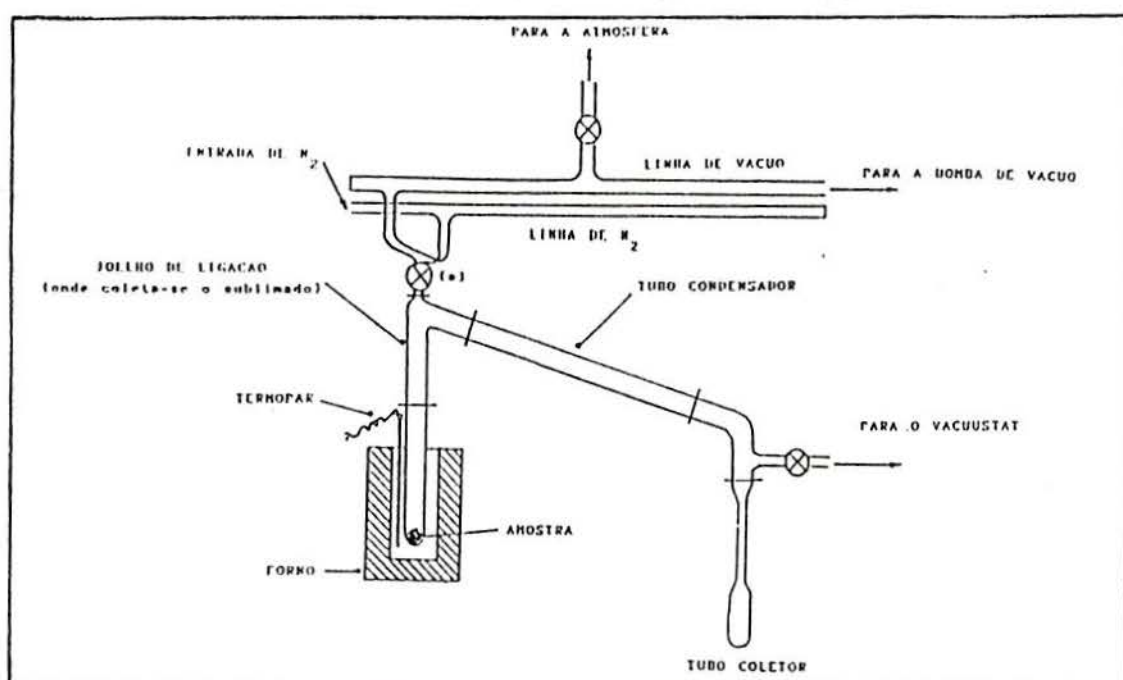


FIGURA 6.5 - Representação do forno e da vidraria

#### 6.3.5. SEPARAÇÃO SOL-GEL

Todas as amostras provenientes da estufa foram extraídas em Soxhlet durante o mesmo tempo, fixado arbitrariamente em 2,5 h, com diclorometano como solvente, sendo o resíduo sólido secado em estufa a vácuo a 60°C durante um dia antes de serem pesados. O solvente da fração solúvel foi parcialmente evaporado em um rotavapor antes de ser colocada também na estufa a vácuo.

#### 6.3.6. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

As análises no IV foram feitas com as amostras em forma de filme obtido por evaporação de clorofórmio ou diclorometano. As frações insolúveis das amostras extraídas, por não formarem filme, deram espectros de baixa resolução. Igualmente não podiam ser analisadas via pastilhas de KBr pois sua consistência similar a um elastômero impedia sua maceração. Já os resíduos carbonosos obtidos via degradação na termobalança eram quebradiços porém refletores da luz, igualmente impossíveis de analisar por IV. Esta análise restringiu-se, portanto às frações solúveis do polímero degradado em estufa e ao sublimado obtido da degradação em forno.

#### 6.3.7. CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

No GPC foram analisadas as frações solúveis das amostras

extraídas no Soxhlet, usando como solvente clorofórmio e velocidade de 1 ml/min. A calibração do aparelho foi feita usando 7 padrões de poliestireno com massas entre 1250 e 470000 g/mol e o cálculo das massas foi feito usando o programa CALCMASS.

#### 6.3.8. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO

No RMNH<sup>1</sup> VARIAN foram analisadas amostras dissolvidas em clorofórmio deuterado, usando TMS como padrão interno.



## 7. RESULTADOS

A separação dos resultados obedece ao seguinte propósito: inicialmente apresentar a variação da  $T_g$  com a percentagem de modificação, analisada por DSC, como uma forma de acrescentar dados àquilo que está descrito na literatura sobre a caracterização do sistema PPE-Grupo Urazola. A seguir, descrever os perfis das curvas dinâmicas de TGA, onde se terá uma visão geral do processo degradativo para cada tipo de amostra e condições. Posteriormente, a análise isotérmica destina-se a salientar ou estudar com mais detalhe um processo ocorrido a uma dada temperatura. Complementando, o estudo das reações que ocorrem praticamente sem variação de massa, onde o que nos interessa é observar fundamentalmente as reações de cisão e reticulação das cadeias.

### 7.1. TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DOS POLÍMEROS MODIFICADOS

O PPE purificado apresentou uma  $T_g$  de aproximadamente  $214^{\circ}\text{C}$  quando analisado no DSC a  $20^{\circ}/\text{min}$ . Os polímeros modificados tiveram  $T_g$ s menores, conforme mostra a figura 7.1. Esse efeito já fora constatado [90] e atribuído à irregularidade na forma da cadeia polimérica quando esta possui o grupo fenil urazola, volumoso e altamente polar, ligado a ela. Esta irregularidade na cadeia altamente simétrica do PPE dificulta o empacotamento das cadeias, aumentando o volume livre entre elas, permitindo que a  $T_g$  ocorra a menores temperaturas. Por outro lado, ao aumentarmos a modificação acima de 20mol% a  $T_g$  sobe discretamente. Isso se deve, provavelmente, à maior facilidade para formação de pontes de H intermoleculares através da ligação N-H presente nos anéis fenil urazola.

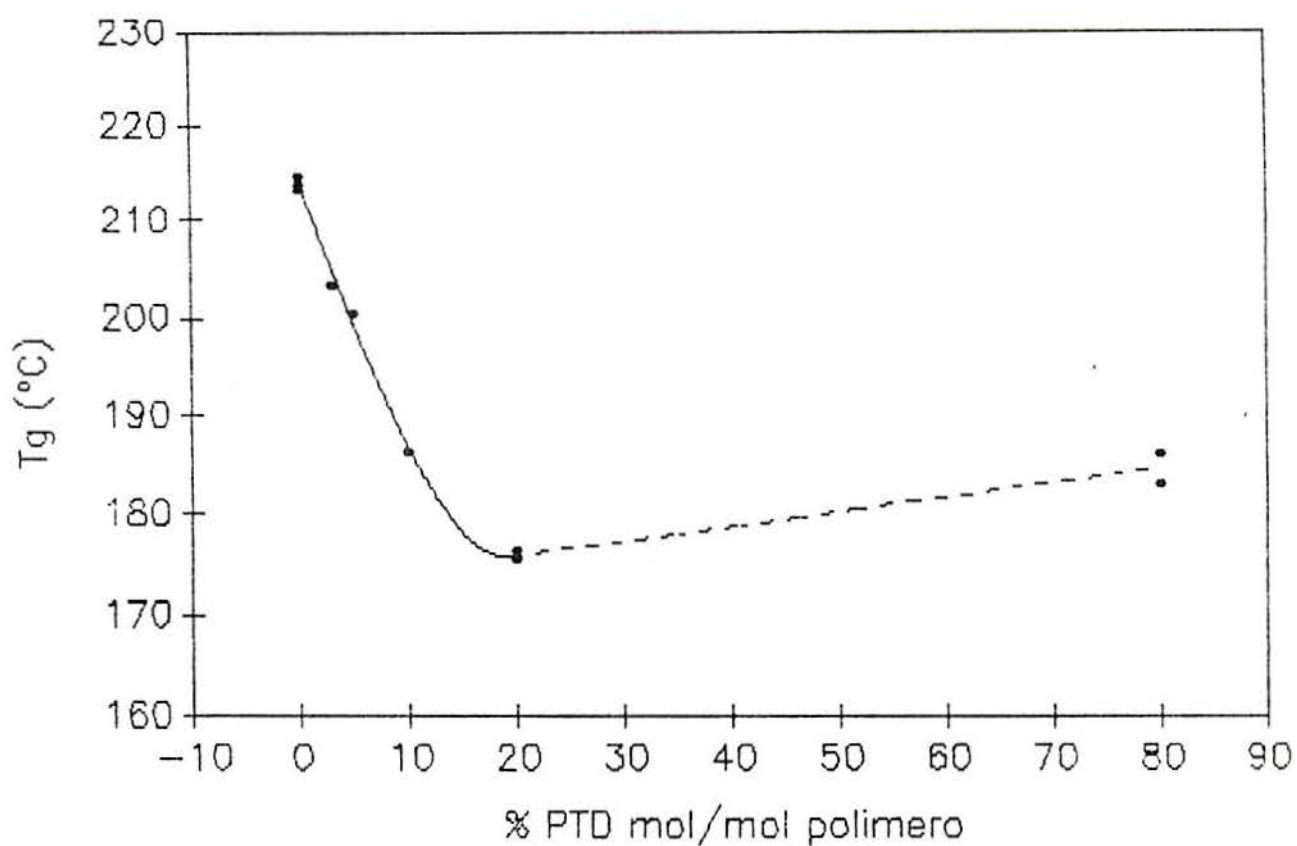


FIGURA 7.1 - Valores de Tg encontrados em função da percentagem de unidades monoméricas modificadas. Todas as determinações foram feitas em DSC a 20°C/min. A linha vazada é devida à falta de informações no intervalo considerado.

## 7.2. ANÁLISES NÃO-ISOTÉRMICAS

Uma das maiores vantagens da técnica de análise termogravimétrica dinâmica reside no fato de que uma análise atenta dos resultados de poucos ou um único experimento é capaz de fornecernos um bom conhecimento dos processos, químicos ou físicos, que envolvam perda de massa de uma amostra através de um intervalo muito grande de temperaturas. É evidente que, como salientamos nos capítulos anteriores, essa análise deve levar em conta os fatores experimentais e características provenientes da história da amostra.

Como o aparelho de TGA que utilizamos não permite a reprodução de mais de duas curvas simultaneamente, optamos por retirar alguns pontos dos gráficos originais e imprimi-los com o auxílio de um programa gráfico. Foram feitas leituras com intervalo de  $10^{\circ}\text{C}$ , com o auxílio do computador do aparelho, o que significa que uma curva de  $100^{\circ}$  a  $700^{\circ}\text{C}$  possui 60 pontos, reproduzindo com boa fidelidade a curva original.

O estado de agregação da amostra tem uma importância considerável nas curvas termogravimétricas e não se pode estimar a priori a extensão do efeito que essas características terão nos resultados [5]. Isso pode ser verificado observando as curvas (a) e (b) da figura 7.2. A curva (a) é a curva termogravimétrica de uma amostra de PPE na forma de flocos finos (pó) e de massa aproximada de 1,6 mg, a curva (b) é a de uma amostra de PPE na forma de placa prensada a frio, conforme descrito no capítulo 6, e de massa aproximada 2,3 mg, ambas foram aquecidas à velocidade de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  no intervalo de  $100$  a  $700^{\circ}\text{C}$  sob atmosfera de nitrogênio na termobalança.

As curvas (a) e (b) mostram que há uma pequena perda de massa antes do processo degradativo principal e que esta é maior na amostra em forma de flocos (a) do que na amostra prensada a frio (b).

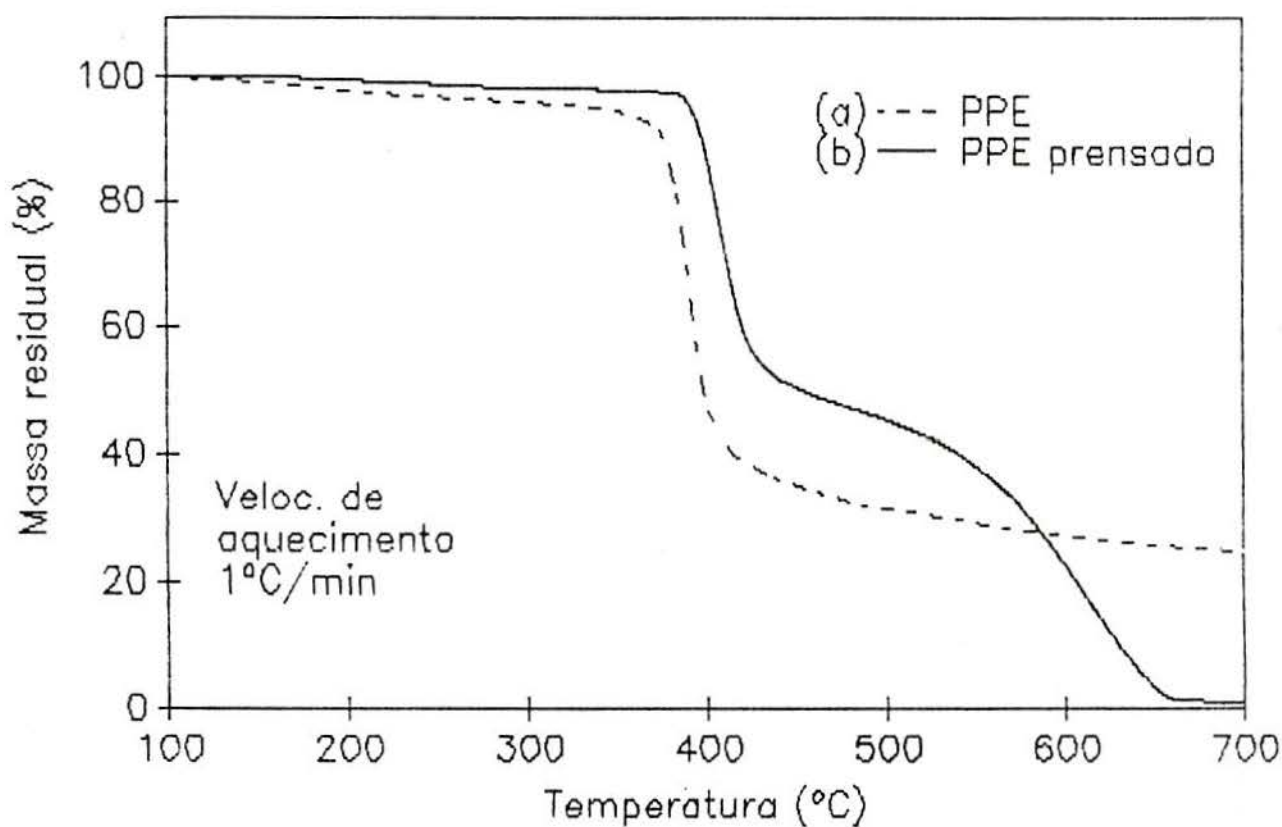


FIGURA 7.2 - Curvas Termogravimétricas do PPE a 1°C/min em atmosfera de nitrogênio, a mesma amostra de polímero foi analisada em dois diferentes estados de agregação. (a): PPE em forma de pó. (b): PPE em forma de placa (conforme descrito no Cap. 6). As figuras seguintes são relativas a amostras em forma de pó.

Como esta perda de massa não é contínua desde o início do aquecimento mas tem um período de indução até que a temperatura se aproxima da  $T_g$  (aproximadamente  $214^{\circ}\text{C}$ ), isto pode ser devido à liberação, próxima à  $T_g$  de solventes ocultos na amostra ou ainda a algum processo degradativo muito lento que envolva a liberação de pequenas moléculas. É mais provável que se trate de perda de solvente visto que a secagem completa dos materiais poliméricos é sempre muito difícil. Além disto, este polímero já foi submetido a vários ciclos de aquecimento em atmosfera inerte até  $300^{\circ}\text{C}$  em um aparelho de DSC e a reprodutibilidade do comportamento calorimétrico verificada apontou para a não existência de processos degradativos importantes [5].

Qualquer destes processos ocorrendo no interior da massa polimérica envolve a necessidade de difusão das moléculas voláteis até a superfície da amostra sólida, o que será mais demorado na amostra prensada, que possui uma densidade aparentemente consideravelmente maior.

Nas duas amostras ocorre um primeiro processo degradativo em torno de  $380^{\circ}\text{C}$ , porém ele ocorre aproximadamente  $25^{\circ}\text{C}$  antes em (a) do que em (b). A extensão desse processo é muito maior em (a), restando 40% da massa inicial após o mesmo, do que em (b), restando 55%. Esta perda de massa corresponde à degradação da cadeia principal do PPE, com predominância das reações de quebra de cadeia e evolução de vários produtos de degradação. A diferença entre o comportamento das duas amostras pode ser explicada pela necessidade de difusão dos produtos de degradação até a superfície e ainda pelo fato da amostra prensada, forçando uma maior aproximação das cadeias, favorecer as reações de reticulação, formando agregados difíceis de volatilizar, que constituem o resíduo carbonoso que só é degradado a temperaturas mais altas.

Em temperaturas levemente superiores a  $410^{\circ}\text{C}$ , as amostras da figura 7.2 iniciam um outro passo do processo degradativo, no qual há uma perda de massa mais lenta. Nesta etapa ocorre a degradação do resíduo carbonoso gerado na etapa anterior. Aqui também há grande diferença entre (a) e (b) o que se explica em parte pelas diferenças anteriores no modo de degradação, as quais originaram resíduos carbonosos de diferentes características.

As diferenças entre amostras em forma de flocos ou em forma de placas se repetem para outras velocidades e também para os polímeros modificados com PU.

A primeira conclusão que podemos tirar é bastante óbvia: as características físicas da amostra, no caso a sua densidade aparente, podem modificar a tal ponto os resultados de uma análise por TGA que sua interpretação não pode ser tão simples como muitas vezes parece. Veremos adiante que a mudança na densidade aparente trará reflexos também nos resultados da análise cinética do processo degradativo do polímero. Em vista disto foi utilizada para todas as análises por TGA um mesmo tipo de amostra. No caso, o representado pela curva (a).

A figura 7.3 mostra uma curva de PPE a  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  só que agora acompanhada de sua curva de DTGA. A derivada mostra a velocidade relativa dos processos de degradação comentados anteriormente, de onde fica clara a predominância do processo principal e a posição de sua velocidade máxima. Esta velocidade ocorre a aproximadamente  $390^{\circ}\text{C}$ , para a taxa de aquecimento de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

A título de ilustração, a figura 7.4 mostra o efeito da variação da taxa de aquecimento sobre o perfil e a posição no eixo das temperaturas de duas amostras de PPE aquecidas a  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , curva (a), e a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , curva (b). Note-se que ocorre um deslocamento da curva, de aproximadamente  $50^{\circ}\text{C}$  na direção das temperaturas maiores devido à variação da velocidade. E, ainda, a forma das curvas obtidas são ligeiramente diferentes. Pode-se observar que a perda de massa anterior ao processo degradativo principal é bem menor em (b) do que em (a). Isto, sem dúvida, se deve ao fato de que esta perda de massa é lenta, controlada por difusão. Como a amostra em (a) demorou em torno de 400 minutos para iniciar o processo principal de perda de massa enquanto que a amostra em (b) demorou apenas 40 minutos é razoável supor que, atue o mesmo mecanismo de degradação em ambas, mas não houve tempo suficiente para que os produtos da degradação atingissem a superfície da amostra em (b) na mesma proporção que o fizeram em (a).

O processo principal de degradação do polímero nas duas curvas da figura 7.4 apresenta também extensões diferentes, sendo maior

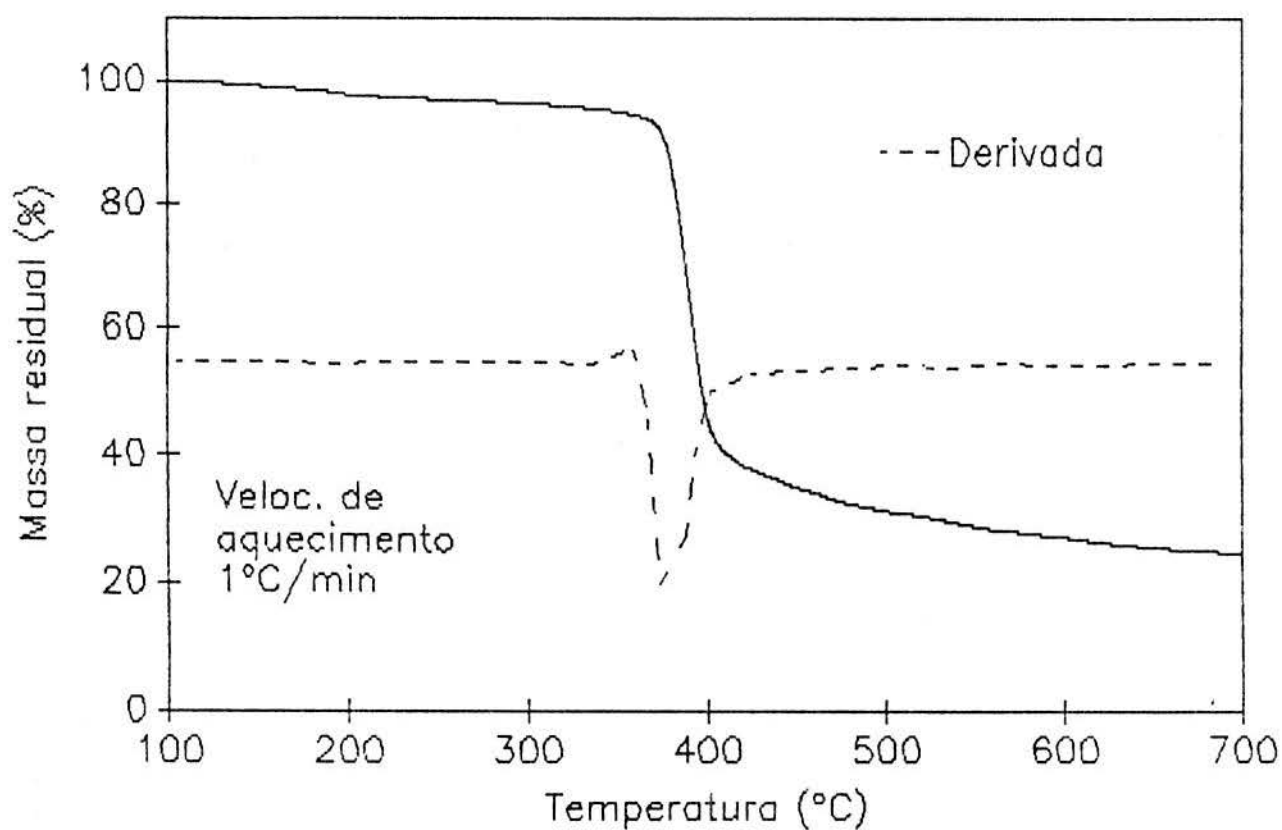


FIGURA 7.3 - Curva Termogravimétrica e derivada (DTGA) do PPE a 1°C/min em atmosfera de nitrogênio. A derivada representa diretamente a velocidade de perda de massa.

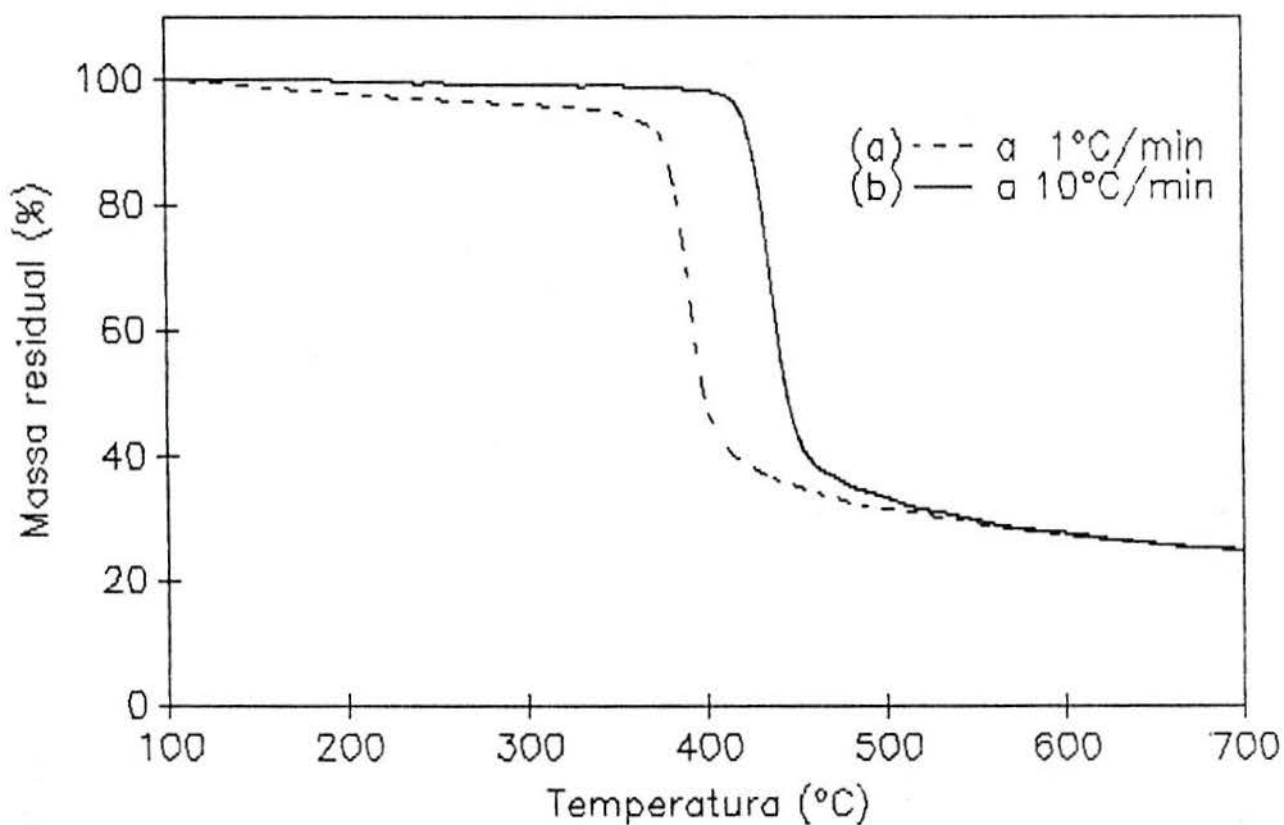


FIGURA 7.4 - Curvas Termogravimétricas do PPE em atmosfera de nitrogênio a diferentes velocidades de aquecimento. Há um claro deslocamento no eixo das temperaturas e uma leve diferença no perfil das curvas. (a): a 1°C/min. (b): a 10°C/min



a variação de massa que acompanha este processo na curva (b). Porém, ao finalizar este estágio as duas curvas se encontram, o que pode ser devido a dois motivos. O primeiro fortalece a hipótese de que a diferença inicial era devida somente ao tempo necessário para que ocorresse a difusão dos primeiros produtos da degradação e que, ao iniciar o processo degradativo principal, há destruição parcial da macroestrutura polimérica e arrastre dos produtos de degradação que se encontram ainda presos à matriz. O segundo motivo, que não exclui o primeiro, diz respeito às velocidades relativas de reticulação e cisão das cadeias. As velocidades destes dois processos seriam alteradas de maneira diferente pela variação da taxa de aquecimento, resultando em uma quantidade diferente de resíduo carbonoso ao final deste estágio de degradação. Sem conhecermos as velocidades da cisão e reticulação e como variam com a taxa de aquecimento, não podemos prever, a priori, a quantidade de resíduo carbonoso que se formará ao final da degradação.

Em resumo, a figura 7.4 mostra uma mudança no perfil da curva de TGA com a variação da taxa de aquecimento e, por isso, pode dar origem a interpretações de mudança no mecanismo de degradação embora possa ser exclusivamente devida a problemas de difusão que, em última instância, dependem de características físicas da amostra.

Do que foi dito até aqui, outra conclusão é evidente: as condições em que se processa a degradação, exclusivamente térmica, do PPE tem marcada influência das condições de aquecimento. Isto significa, por exemplo, que os diferentes produtos de degradação encontrados por Ehlers [74] e Jachowicz [80] estão descrevendo mecanismos diferentes de degradação em função das condições de aquecimento. Ou seja, podemos afirmar que para o PPE e, por analogia, para os polímeros, é muito arriscado falar-se em um mecanismo de degradação quando a análise se limita a um determinado conjunto de condições experimentais. Via de regra, porém, os trabalhos publicados nessa área não enfatizam claramente esta preocupação.

A figura 7.5 mostra que as curvas termogravimétricas do PPE modificado com PU apresentam dois estágios de perda de massa, sendo que o primeiro ocorre a temperaturas mais baixas que a de início da degradação do PPE e corresponde à degradação especificamente motivada

pela presença da PU. O aumento na percentagem de modificação leva a um aumento na massa perdida nesse primeiro estágio, conforme mostra a figura 7.5. A perda de massa nesse estágio acompanha o valor da massa de PU presente nas amostras modificadas, conforme mostra a figura 7.6. Além disso, atente-se para o fato de que a quantidade relativa de polímero original é menor em (a) do que em (b) e menor ainda do que em (c) (fig. 7.5). Isto é assim porque a massa da unidade modificante (grupo fenilurazola) é da mesma ordem de grandeza da unidade que se repete na cadeia do PPE. Assim, o PPE 100mol% modificado possui pouco mais de 50% de sua massa total composta pelo agente modificante (fig. 7.6). Apesar disso, as três curvas quase se encontram no final do processo degradativo, fato que voltaremos a tratar adiante.

A figura 7.6 mostra claramente que, apesar de uma diferença praticamente constante entre as curvas, o perfil das curvas é o mesmo. Isso sugere que é realmente devido à perda do grupo urazola que ocorre a perda de massa neste processo.

A diferença pode ser justificada por que a perda de massa foi medida como no ponto A da figura 7.7, ou seja, no encontro das retas tomadas no ponto de maior velocidade do primeiro processo e no platô entre o primeiro e o segundo.

Neste caso, em que o fim de um processo e o início do seguinte se confundem, este tipo de tomada de dados certamente contém erros. Se, por exemplo, tivéssemos tomado o ponto B (o de menor velocidade entre os dois picos) a massa encontrada seria superior à massa da urazola presente na amostra. Note-se ainda que em B a derivada é visivelmente diferente de zero. A consequência de uma ou outra tomada de pontos nos levaria a afirmar que o grupo urazola se despreendeu parcialmente da cadeia principal ou, pelo contrário, que a urazola saiu levando consigo partes da cadeia. Como não realizamos análise dos produtos liberados na degradação, não podemos descartar qualquer destas possibilidades. Da mesma maneira, pode-se pensar que neste primeiro processo degradativo sejam quebradas predominantemente as ligações C-N entre a cadeia e o grupo urazola, funcionando como uma "desmodificação" causada pela temperatura, o que resultaria em um retorno ao polímero original.

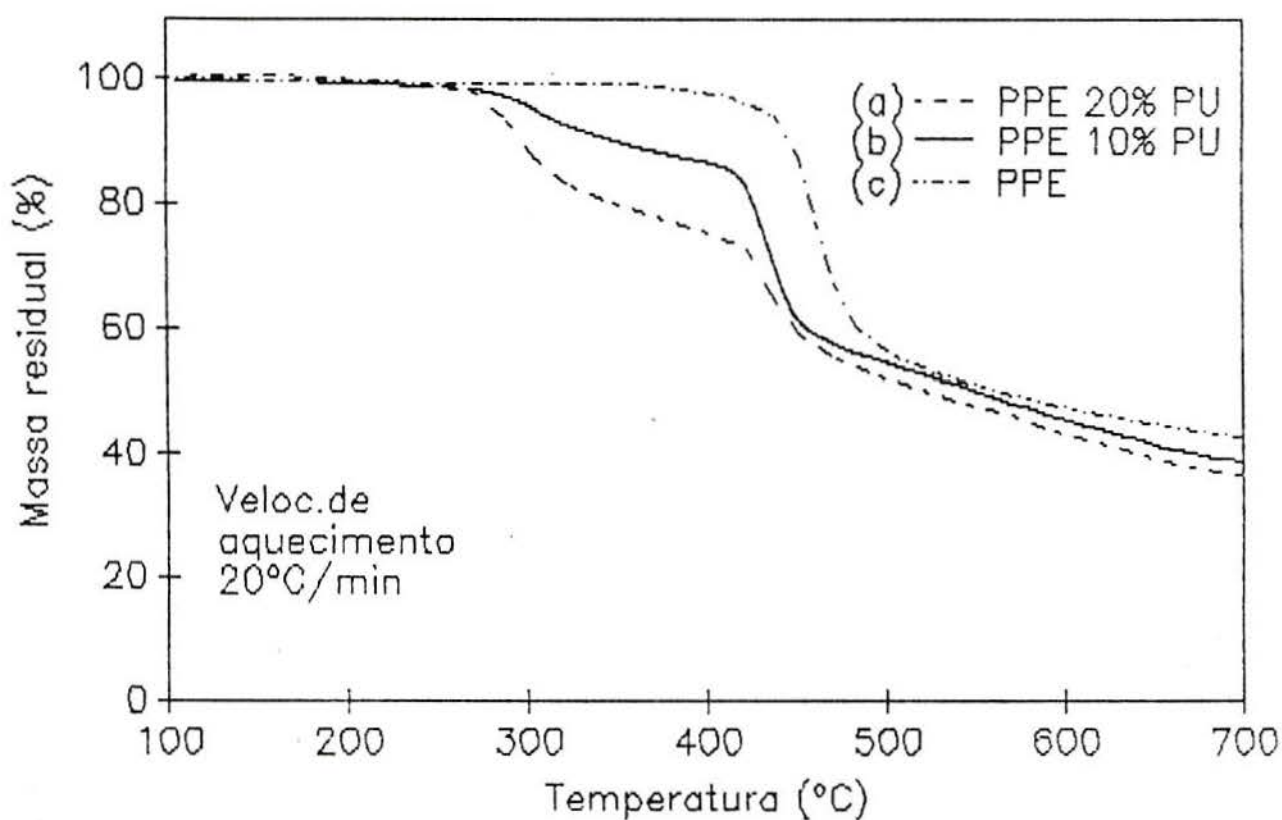


FIGURA 7.5 - Curvas Termogravimétricas do PPE, com diferentes graus de modificação, a 20°C/min em atmosfera de nitrogênio. (a): PPE 20mol% PU. (b): PPE 10mol% PU. (c): PPE sem modificação.

Perda de massa no 1º processo de degradação  
 Percentagem perdida da massa inicial  
 em função do conteúdo de PU  
 (todas as curvas a 20 °C/min em N<sub>2</sub>)

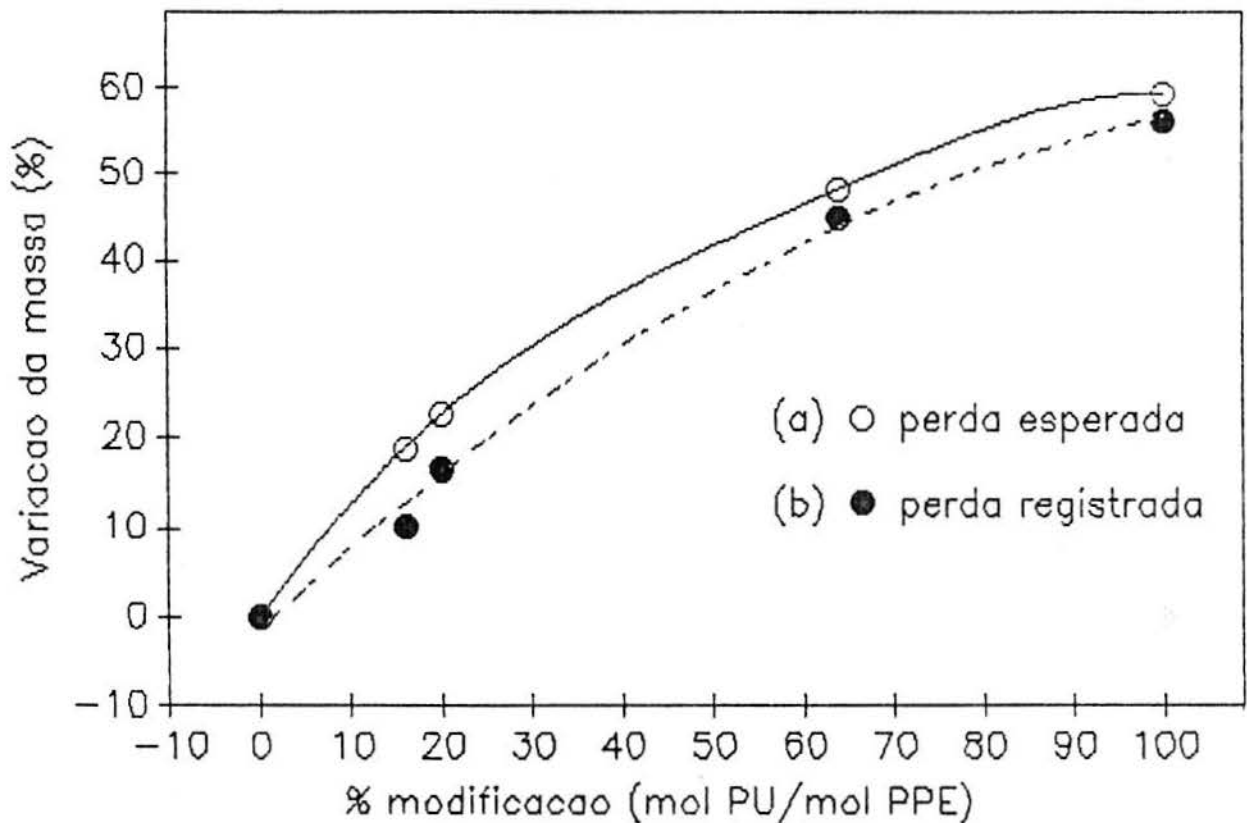


FIGURA 7.6 - Relação entre a perda de massa no primeiro processo degradativo do PPE-PU e a percentagem de modificação. (a): Perda de massa prevista (percentagem da massa dos grupos PU na massa total). (b): Perda de massa registrada (medida como o ponto A da fig 7.7).

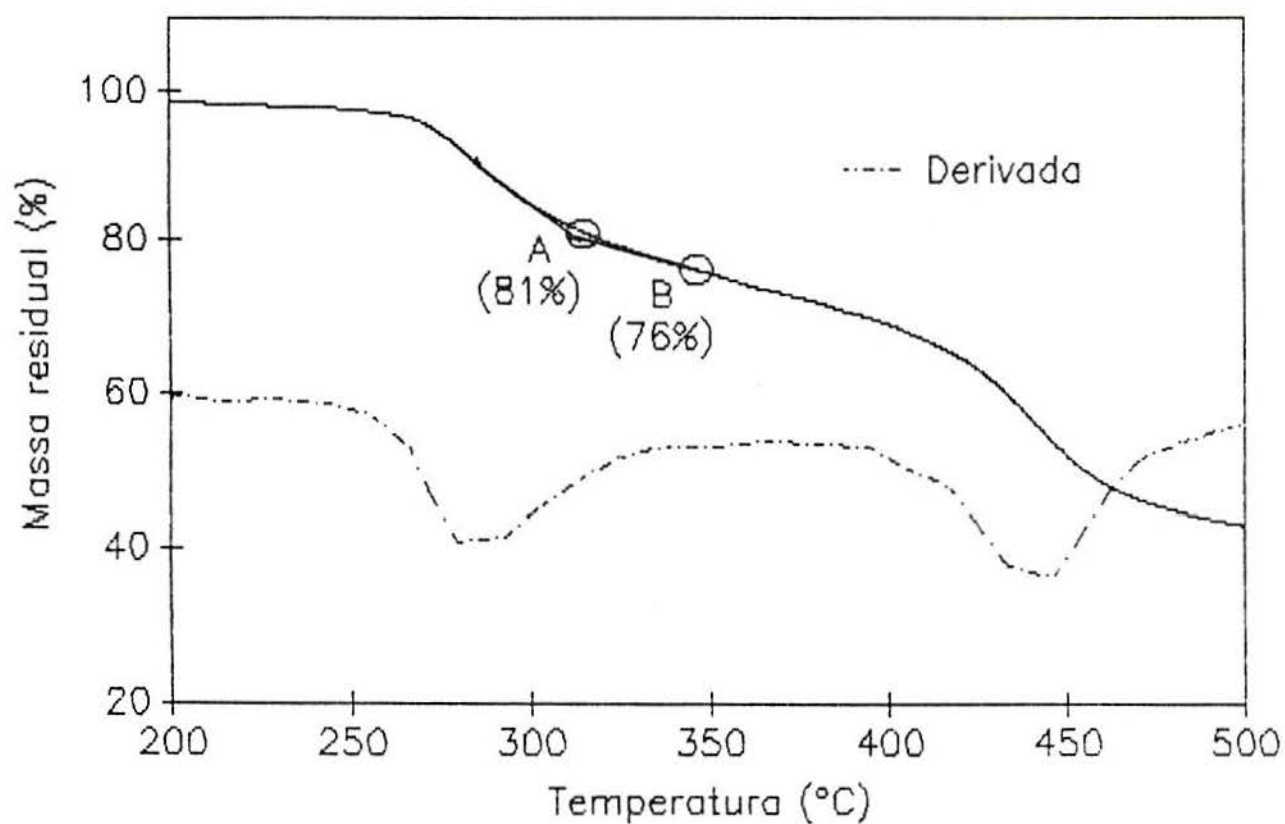


FIGURA 7.7 - Detalhe do TGA do PPE 20mol% PU. PU representa 22,5 % em peso deste polímero. Ponto (A): 19 % de perda de massa. Ponto (B): 24 % de perda de massa

De qualquer maneira é visível que o agente modificante provoca o início da perda de massa a temperaturas inferiores às do polímero original. A perda de massa posterior, da quebra da cadeia principal, começa antes de ter completamente terminado o primeiro processo e é influenciada por este.

O grupo PTD-H livre, não ligado ao polímero, foi analisado via DSC e TGA, a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . A análise via DSC, figura 7.8, mostra que funde a aproximadamente  $200^{\circ}\text{C}$  e que um outro processo endotérmico ocorre a partir de  $270^{\circ}\text{C}$ , temperatura na qual inicia a perda de massa, conforme a figura 7.9. A perda de massa do PTD-H é portanto um processo endotérmico que é seguido de um outro processo iniciando por volta de  $310^{\circ}\text{C}$ , figura 7.8, que é a temperatura em que a perda de massa praticamente termina, figura 7.9.

A análise da degradação do PPE 20mol% PU, via DSC a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , figura 7.10, mostrou a  $T_g$  do polímero a aproximadamente  $190^{\circ}\text{C}$ , que praticamente não há absorção ou liberação de energia na região da degradação motivada pela PU e um processo fortemente endotérmico iniciando a  $390^{\circ}\text{C}$ . Nesta região inicia a perda de massa pela degradação da cadeia principal do PPE. A figura mostra o segundo ciclo de aquecimento. O primeiro foi levado até  $240^{\circ}\text{C}$  e resfriado imediatamente. A escala de temperaturas usada foi de 100 a  $700^{\circ}\text{C}$  para facilitar a comparação com as demais curvas de análise térmica. A falta de sinais claros no DSC, durante a primeiro processo degradativo, pode ser devida à pequena massa da amostra, à fraca intensidade destes em comparação com os demais sinais ou, ainda, a alguma compensação de efeitos entre a quebra de ligações e volatilização (endotérmicas) e a formação de novas ligações e reticulação das cadeias do polímero (exotérmicas).

Em amostras de PPE 20mol% PU, a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em nitrogênio, figura 7.11, verificou-se que o primeiro processo de degradação, de extensão proporcional à percentagem de PU, apresenta um pico largo na DTGA com máximo a cerca de  $290^{\circ}\text{C}$ . Já o segundo pico, corresponderia à degradação da cadeia principal do PPE. Ele tem seu máximo a aproximadamente  $430^{\circ}\text{C}$ .

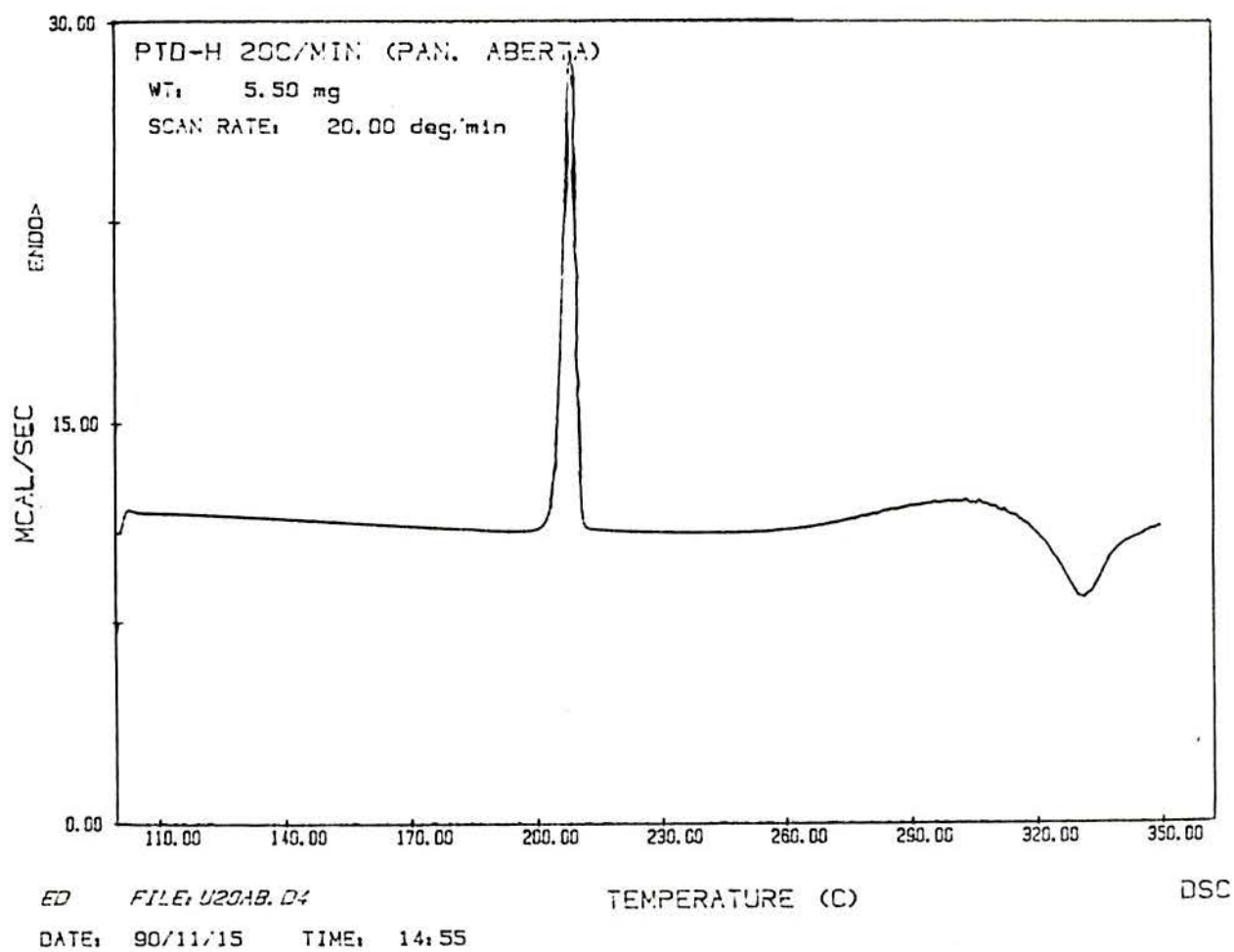


FIGURA 7.8 - Curva obtida da análise do PTD-H a 20°C/min, no DSC, em atmosfera de nitrogênio. Note-se a fusão do produto a 200°C e um processo endotérmico iniciando a 270°C.

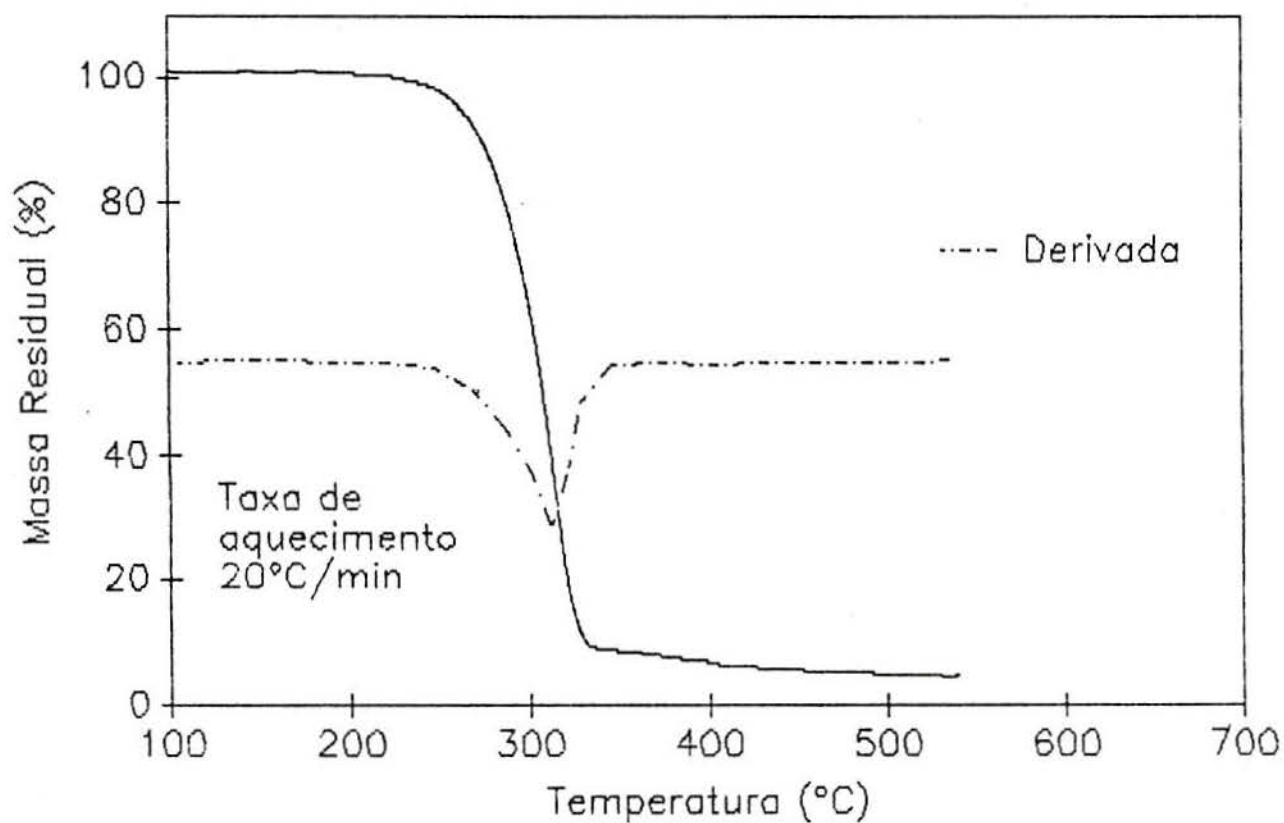


FIGURA 7.9 - Curva Termogravimétrica e derivada (DTGA) do PTD-H a 20°C/min em atmosfera de nitrogênio. Na temperatura de 320°C quase toda a massa original desapareceu.



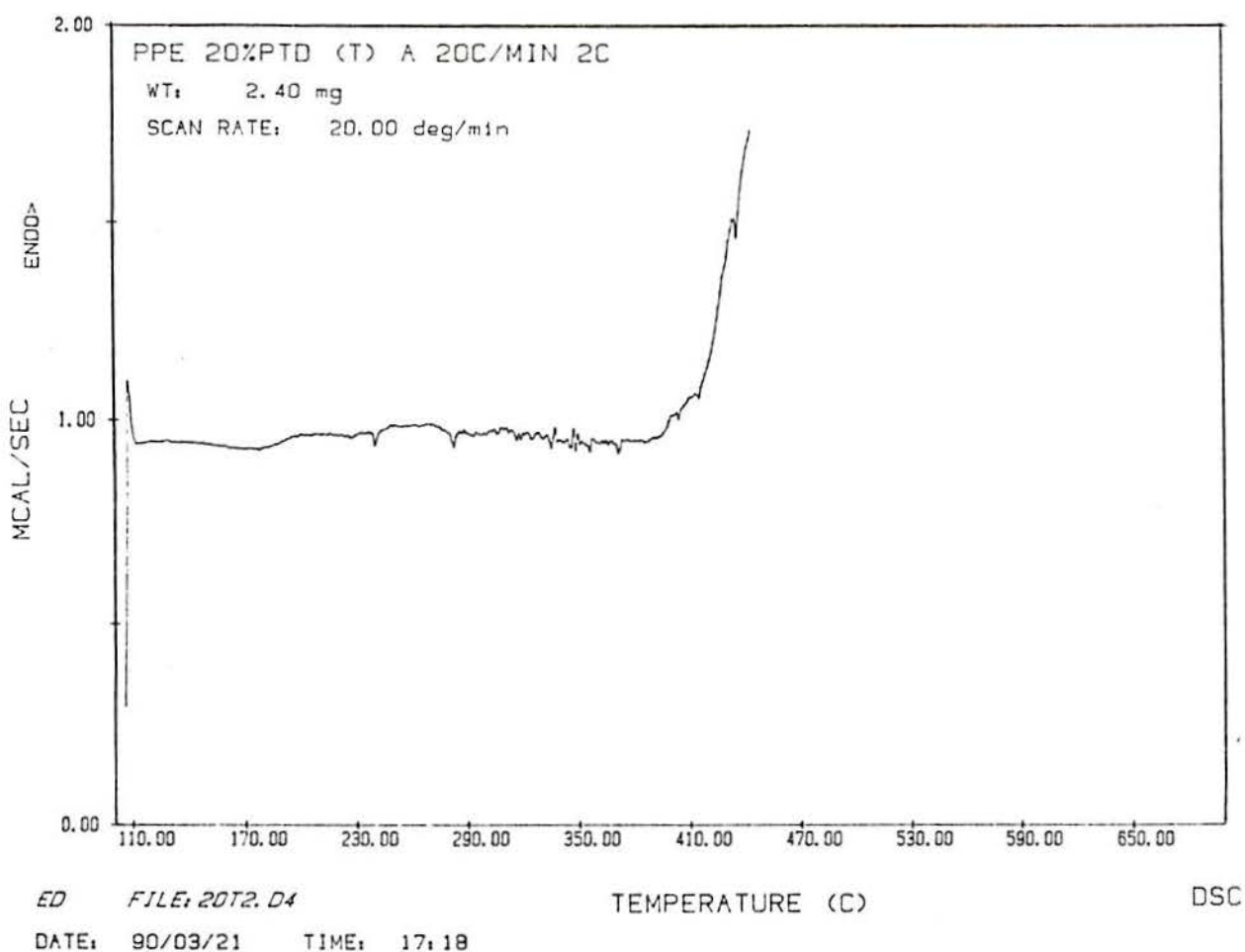


FIGURA 7.10 - Curva obtida da análise de PPE 20mol% PU a 20°C/min no DSC em atmosfera de nitrogênio. Note-se a Tg por volta de 190°C e a temperatura de início da degradação por volta de 390°C. A curva mostra o segundo ciclo de aquecimento. O primeiro foi até a temperatura de 240°C e resfriado imediatamente.

Na figura 7.11, o pico na DTGA do segundo estágio de degradação, que corresponde à degradação da cadeia principal do PPE, não tem a mesma forma simétrica do pico da degradação do PPE original da figura 7.3 e é muito mais largo que este. Na figura 7.11, que reproduz a curva (a) da fig. 7.5, o segundo estágio pode ser considerado como iniciando quando resta 70% da massa inicial. Há que levar-se em conta uma certa arbitrariedade nesta afirmação pois o que esta curva mostra é que o final do primeiro processo e o início do segundo ocorrem simultaneamente. Se se trata exclusivamente da degradação da cadeia de PPE remanescente então a perda de massa está na região de temperaturas prevista mas vê-se que o perfil da curva é muito mais suave e resulta em uma maior quantidade de resíduo a 700°C do que o polímero original.

O fato de que o segundo estágio de degradação nos polímeros modificados inicia antes de terminar o primeiro pode indicar que existem nessas amostras cadeias de PPE de pequenas dimensões pois estas volatilizariam com mais facilidade. Para comprovar este efeito a figura 7.12, mostra um polímero de  $M_w = 3600$  g/mol (média de 30 unidades monoméricas por cadeia) com um único pico na DTGA e a menores temperaturas que o PPE padrão ( $M_w = 40000$  g/mol) utilizado nas demais análises.

A quantidade de massa perdida neste intervalo de temperatura é proporcionalmente menor nos polímeros modificados do que no original. Se tomarmos o início do segundo estágio como sendo também 100% chegamos à conclusão que o PPE 20mol% PU da figura 7.11 perdeu menos que 50% de sua massa até 700°C no referido processo (de 70 para 35% da massa inicial). O PPE original chegou à mesma temperatura tendo perdido mais de 50% de sua massa original (45% da massa inicial a 700°C (fig. 7.5 (c))). Ou seja, nos polímeros modificados restou uma maior quantidade de resíduo do processo degradativo correspondente à degradação da cadeia original. Ambos TGA foram realizados a 20°C/min, possibilitando a comparação.

O perfil observado, mais suave, bem como a maior quantidade de resíduo remanescente é provavelmente devido à existência de reticulação. Como mostra a figura 7.13, a reticulação suaviza bastante o perfil da curva de TGA. A amostra da figura é uma das degradadas em ar na estufa a 230°C por 4h. Esta amostra é a fração insolúvel, obtida

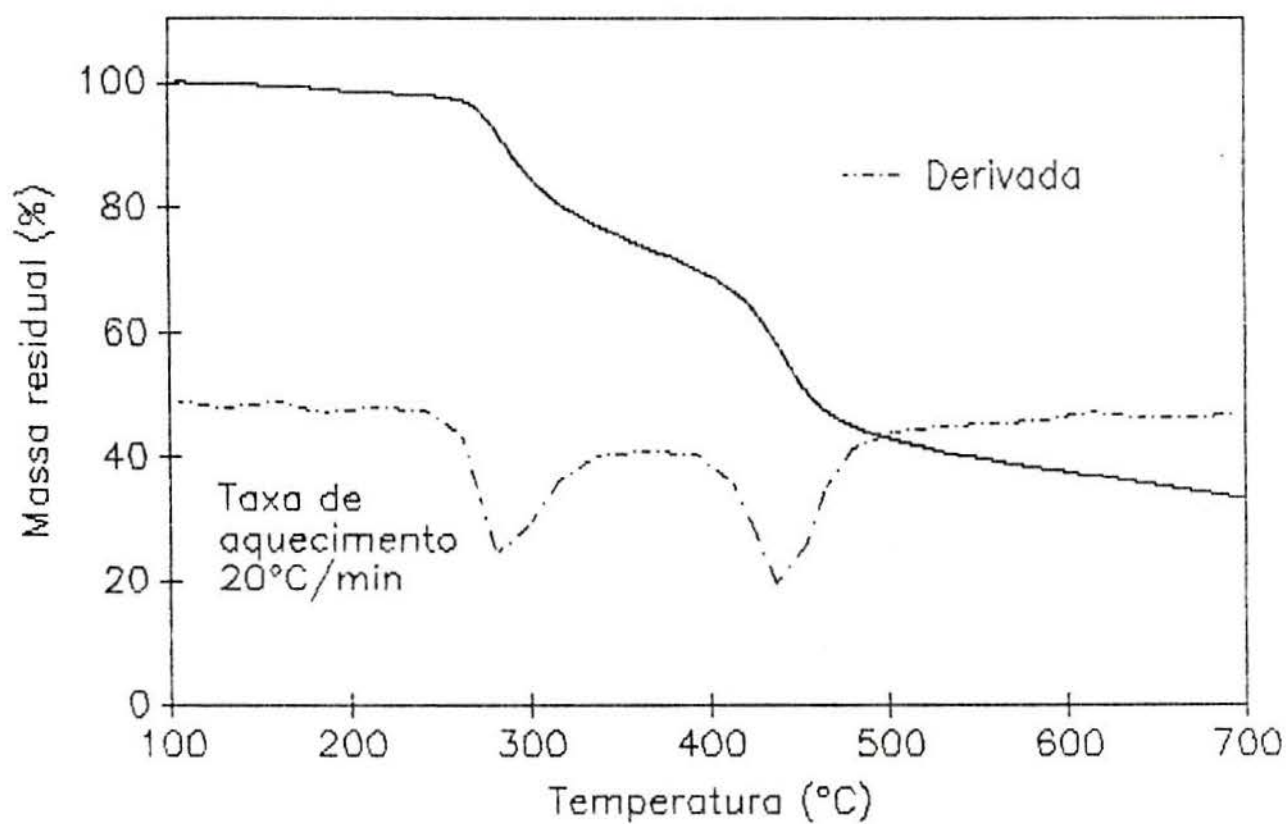


FIGURA 7.11 - Curva Termogravimétrica e derivada (DTGA) do PPE 20mol% PU a 20°C/min em atmosfera de nitrogênio.

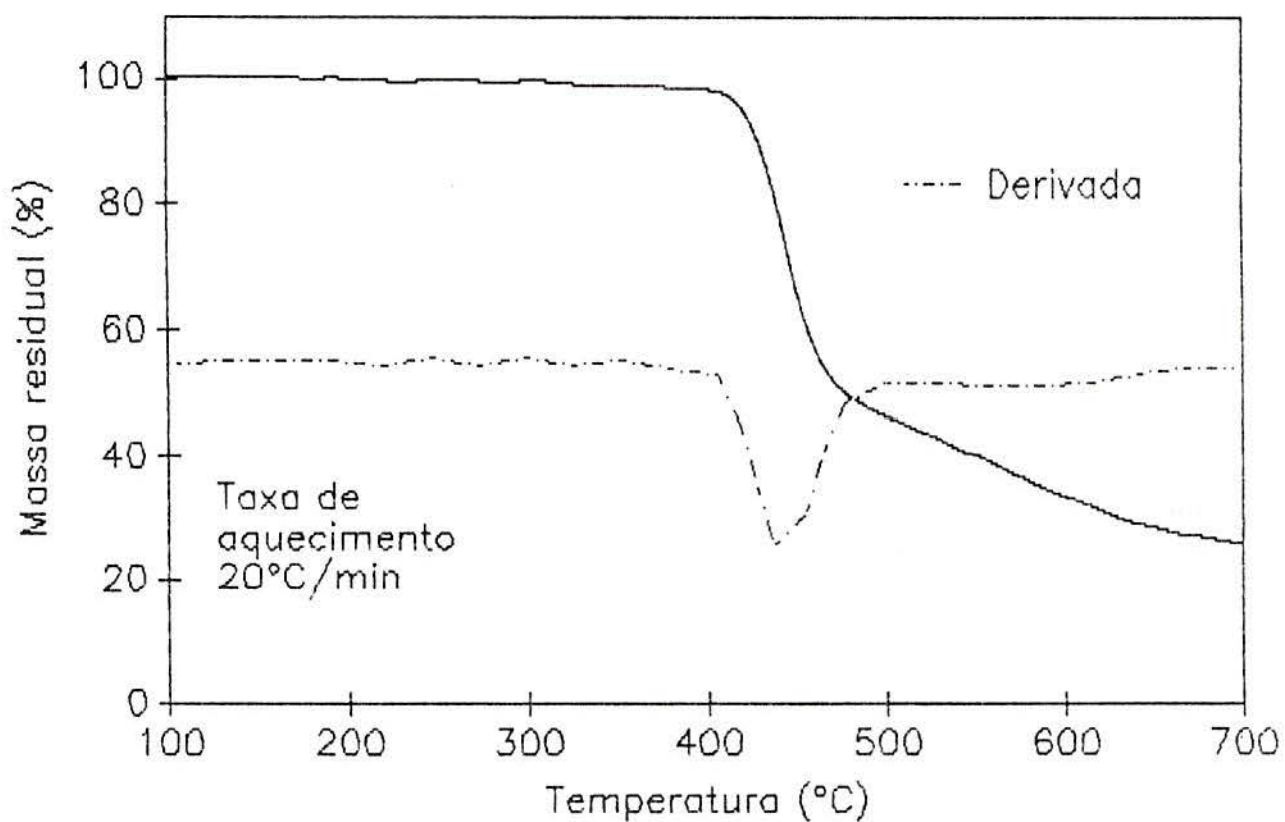


FIGURA 7.12 - Curva Termogravimétrica do PPE de baixo peso molecular,  $M_w = 3600$  g/mol, a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de nitrogênio. A forma da curva é similar à do PPE de maior massa. As temperaturas onde ocorre o processo de perda de massa, porém, são menores.

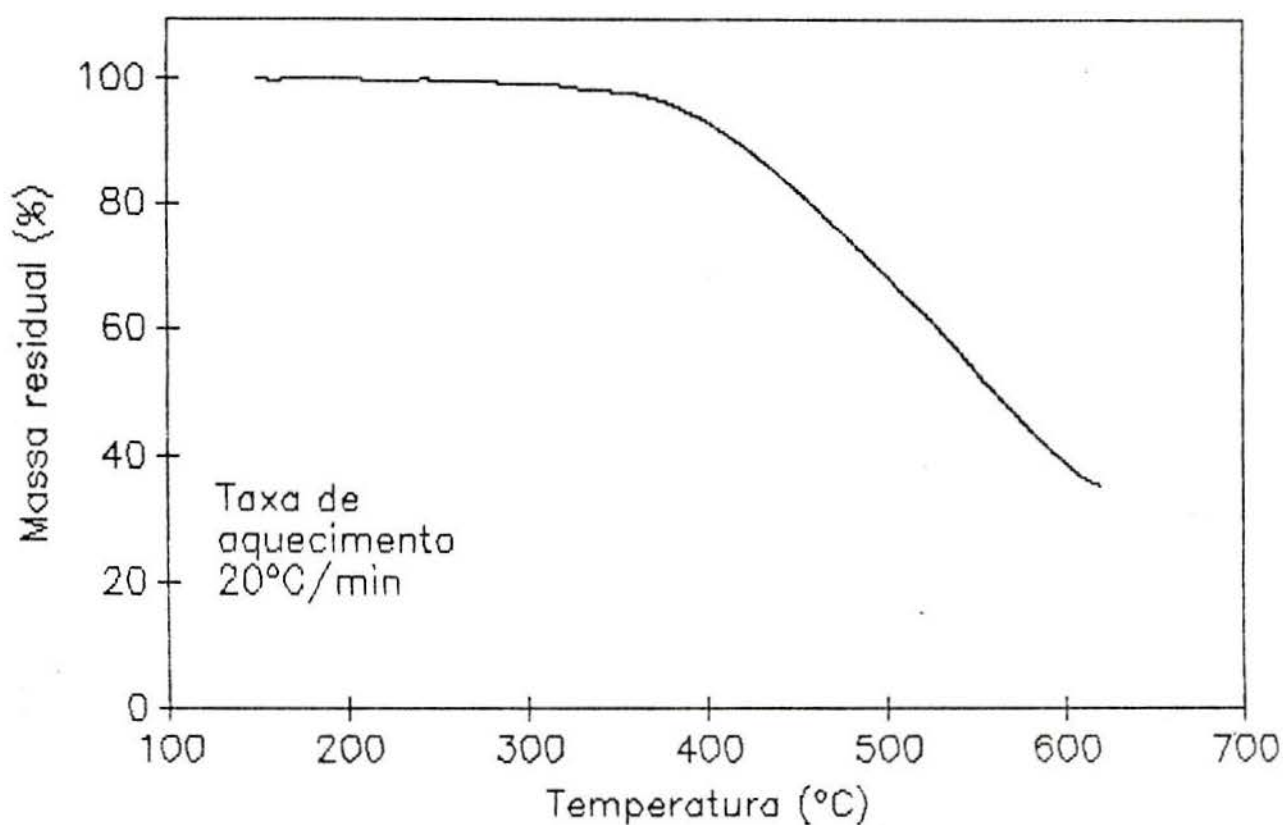


FIGURA 7.13 - Curva Termogravimétrica a 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio, da fração gel do PPE degradado em estufa por 4 horas a 230°C em ar atmosférico. O processo de obtenção desta amostra está descrito nos pontos 6.3.3 e 6.3.5.

como descrito no capítulo 6. O início da degradação continua próximo aos 400°C, onde o PPE não degradado inicia sua perda de massa. A perda de massa posterior, porém, parece sugerir que há maior dificuldade do que nas amostra original para liberação de fragmentos voláteis, visto que o entrelaçamento entre cadeias exige um maior número de ruptura de ligações para cada fragmento que abandona o material em degradação.

O perfil das curvas de TGA realizadas em atmosfera oxidativa (em ar) tem marcada diferença em relação àquelas realizadas em atmosfera inerte, figura 7.14. A temperaturas inferiores às da degradação da cadeia principal do PPE, ocorre ganho de massa devido à absorção de oxigênio. Para o PPE purificado a 1°C/min isto começa a aproximadamente 215°C. O ganho de massa que alcança um máximo de 3% nestas condições, é interrompido quando a perda de massa devido à degradação se torna determinante, o que ocorre já em 290°C. As duas etapas da degradação são agora diferenciadas apenas por uma leve mudança na inclinação na curva de TGA. A DTGA exibe um único pico, largo, no qual a primeira etapa é um ombro do mesmo. A inclinação nas curvas de TGA em ar é mais suave, porém chega primeiro à massa zero do que as realizadas em atmosfera inerte.

O motivo do perfil suave é, como acabamos de ver, devido à reticulação que, como já foi verificada por outros autores (Cap. 3), é muito mais intensa para o PPE em presença de ar do que em atmosfera inerte. A presença de oxigênio também aumenta a cisão das cadeias gerando com facilidade a altas temperaturas produtos como CO e CO<sub>2</sub> terminando por consumir todo o material carbonáceo antes mesmo de 500°C.

As amostras modificadas tem o início da perda de massa praticamente no mesmo intervalo de temperatura em que há absorção de oxigênio. Essa combinação faz com que, por exemplo, a amostra de PPE 3mol% PU em ar, curva (a) da figura 7.15, tenha um aumento de massa menor que o PPE em ar, curva (b), mantendo sua massa praticamente constante até o início do segundo processo de degradação. Esta combinação de dois processos simultâneos que envolvem variação de massa podem dar a impressão de não estar ocorrendo degradação do material. Neste caso específico, nosso material está sujeito simultaneamente a dois mecanismos de alteração de suas características.

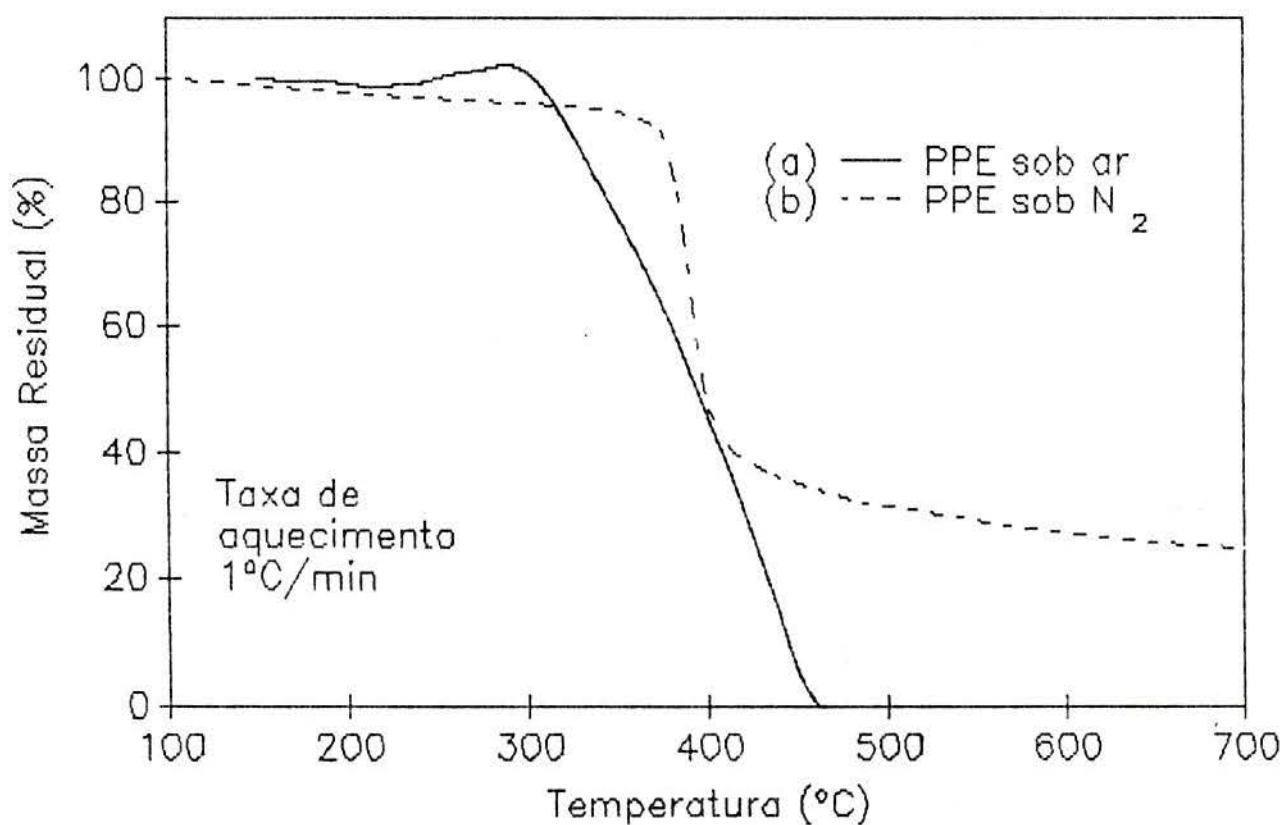


FIGURA 7.14 - Curvas Termogravimétricas do PPE a 1°C/min em atmosfera oxidativa (ar) e atmosfera inerte. (a): em atmosfera de ar. (b): em atmosfera de nitrogênio

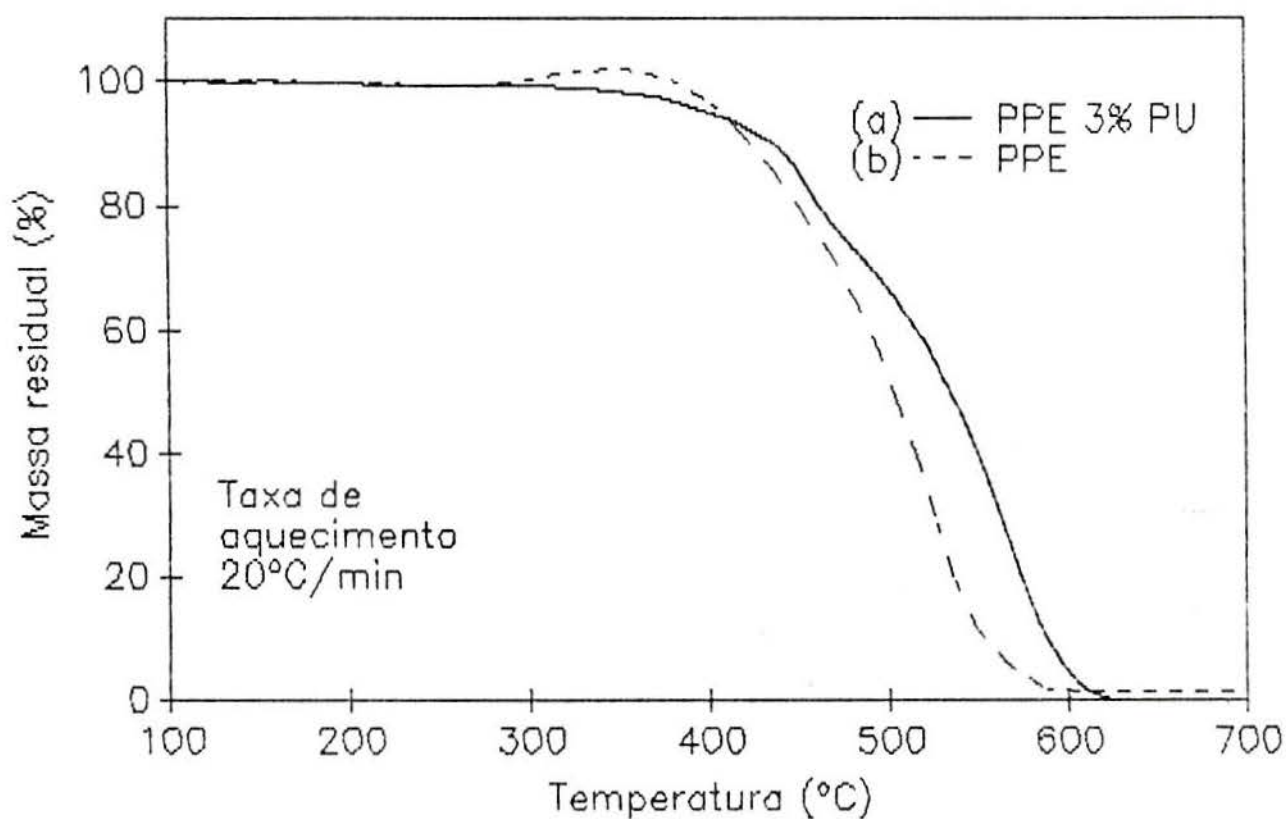


FIGURA 7.15 - Curvas Termogravimétricas do PPE e do PPE 3mol% PU a 20°C/min em atmosfera oxidativa (ar). (a): PPE 3mol% PU. (b): PPE. Embora as curvas sugiram que (a) resiste melhor a altas temperaturas, está ocorrendo uma compensação de massas absorvidas e liberadas provocada por dois processos degradativos simultâneos.



### 7.3. ANÁLISES ISOTÉRMICAS

Foi feita a análise do PPE purificado a 230°C em ar. Após 1h30min registrou-se apenas 1% de ganho de massa. Já a 300°C houve ganho de massa durante 32 min, atingindo um máximo de 3,5%. Desse momento em diante houve perda de massa e, após mais 54 min (86 min do início) a amostra voltou ao valor inicial de massa. Logo que alcançou os 300°C sua cor ficou preta e aos 86 min era um sólido preto quebradiço.

Também na temperatura de 300°C, porém em atmosfera inerte, foi observada perda de massa praticamente linear, atingindo 1,2% após 86 min e 2% após 2h.

Como vimos no Cap. 2, pequenas energias são necessárias para o início da degradação térmica oxidativa. O ganho de massa inicial pode ser atribuído à formação de hidroperóxidos. Estes podem sofrer reações subsequentes, também com pequena necessidade de energia, que promovam a reticulação e a quebra das cadeias poliméricas. A formação de compostos de baixo peso molecular que volatilizem a baixas temperaturas é consequência deste processo e explica a perda de massa ocorrida no segundo momento. Dessa forma, fica claro que o perfil da oxidação do PPE é característico da oxidação térmica, com um ganho de massa inicial e posterior estabilização da massa da amostra [116].

A temperatura de 230°C foi escolhida para iniciar as análises na estufa por apresentar variação de massa pequena apesar de próxima do primeiro processo de perda de massa dos polímeros modificados. Esperava-se, inclusive, que não houvesse perda de massa devida ao primeiro processo degradativo dos PPE modificados, ou seja, que os grupos urazola se mantivessem ligados ao anel.

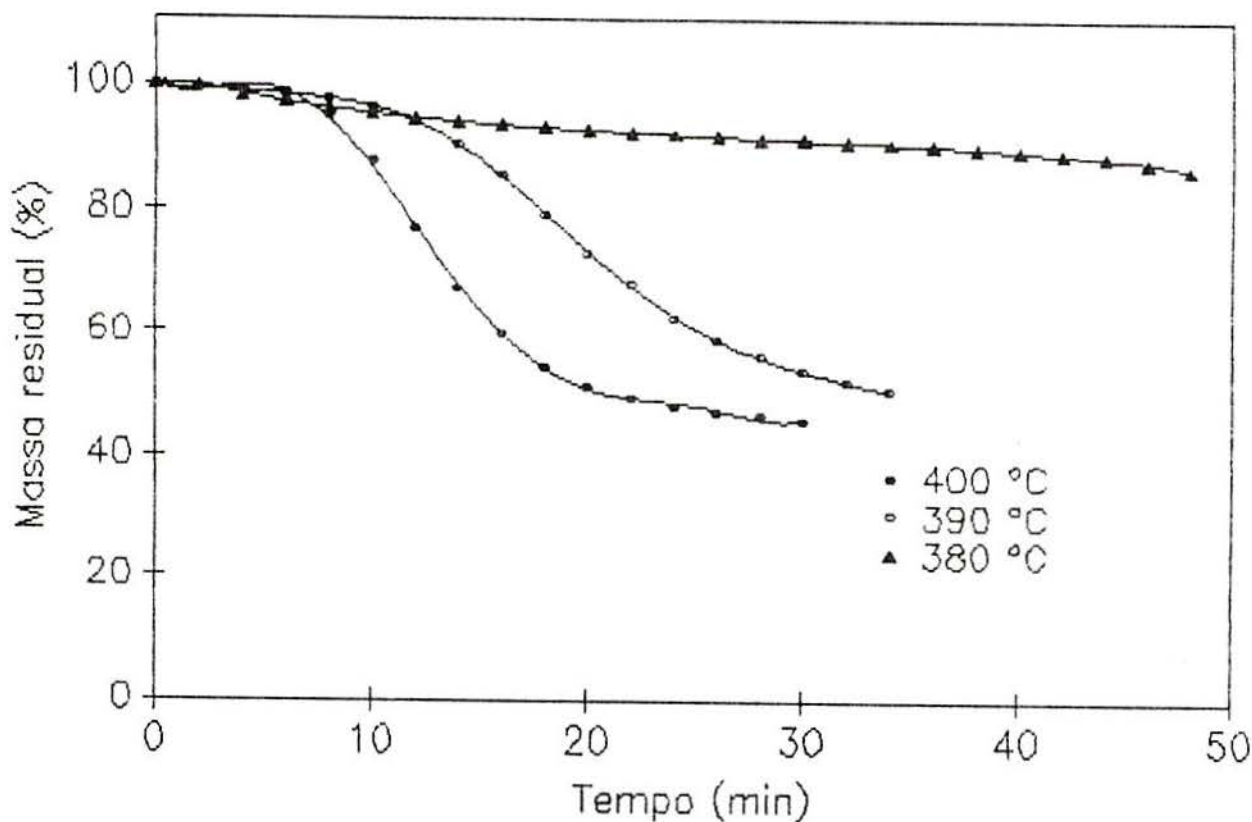
Já o processo da degradação da cadeia principal do PPE, que ocorre a temperaturas maiores, foi analisado isotermicamente, sob

atmosfera de nitrogênio, na faixa de 380 a 400°C, para amostras de PPE, 1mol% PU e 5mol% PU. Os resultados mostraram curvas de ITGA em que a velocidade de perda de massa aumenta com o aumento da temperatura, mas o perfil da velocidade com a variação do tempo não foi igual para todas as amostras, conforme mostram as figuras 7.16, 7.17 e 7.18. Nestas três figuras mostramos na parte superior as curvas de ITGA a diferentes temperaturas e abaixo suas derivadas, DTGA. Os pontos destes gráficos foram tomados a cada 2 min de análise.

Vê-se, na 7.16, que para o PPE a velocidade de degradação passa por um máximo entre 10 e 20 min para as temperaturas maiores. Já para a temperatura de 380°C, o máximo aparece para conversões próximas de zero. Isto parece mostrar que o polímero exibe uma mudança qualitativa de comportamento dentro desta faixa de temperatura e que, portanto, parâmetros cinéticos obtidos a partir destes dados devem ser relativizados no seu significado. As curvas mostradas em 7.17, para o PPE 1mol% PU reforçam a diferença de comportamento que a mudança de poucos graus de temperatura na faixa citada provoca no polímero.

Já a figura 7.18, mostra a ocorrência de dois processos degradativos separados para o PPE 5mol% PU, através de dois picos na derivada. O primeiro, a tempos próximos a 2 min e correspondendo a conversões próximas de 5%, corresponde à degradação motivada especificamente pela presença do grupo fenil urazolil, que, pelas análises dinâmicas foi visto iniciar-se acima de 230°C. É evidente, então, que esse processo começou antes de se atingir a temperatura pré-programada. A dificuldade em designar com propriedade o que seria o tempo zero em uma análise isotérmica constitui um erro inerente ao método isotérmico e aqui ele se torna evidente. Nós usamos como tempo zero o do início do aquecimento, sob pena de cortarmos dos nossos curva termogravimétricas uma parte significativa das reações. O segundo processo, na figura 7.18, se caracteriza por um pico largo na DTGA e é, por analogia ao que foi visto na análise dinâmica, correspondente à degradação da cadeia principal do polímero.

Para esta amostra a forma das curvas varia pela aproximação dos dois picos com o aumento da temperatura de análise, chegando o segundo a constituir-se quase em um ombro do primeiro para a



Derivadas das curvas isotermicas de PPE  
a diferentes temperaturas

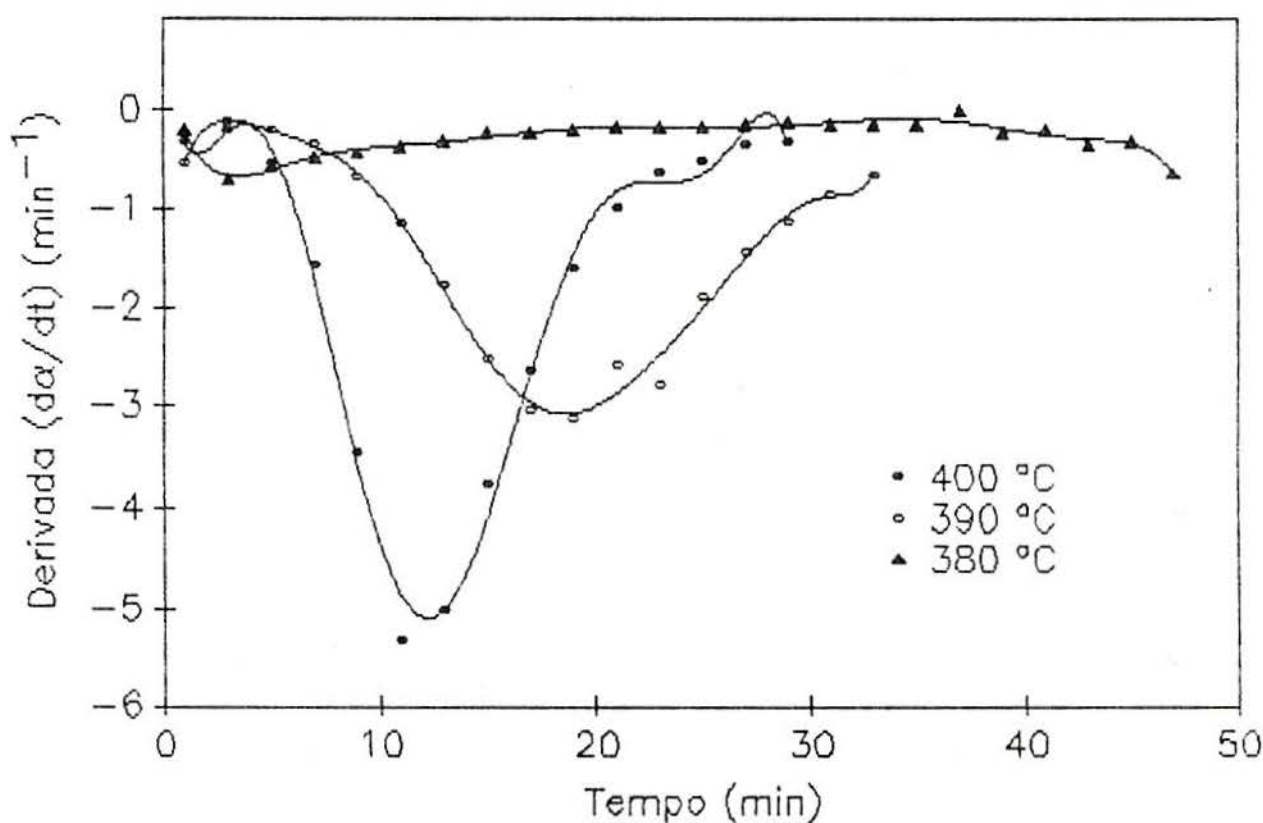
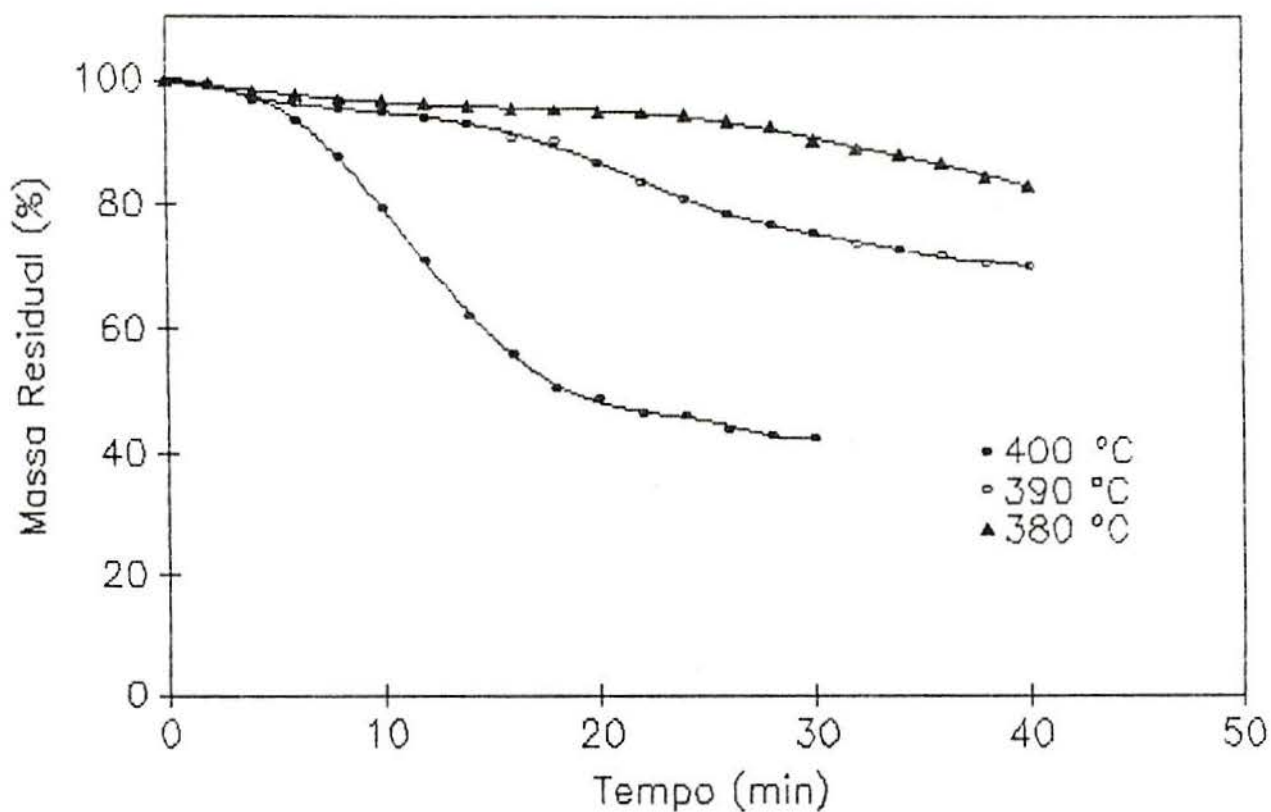


FIGURA 7.16 - ITGA (acima) e DTGA (abaixo) de PPE, sob  $\text{N}_2$ .



Derivadas das curvas isotermicas de PPE 1% PU a diferentes temperaturas

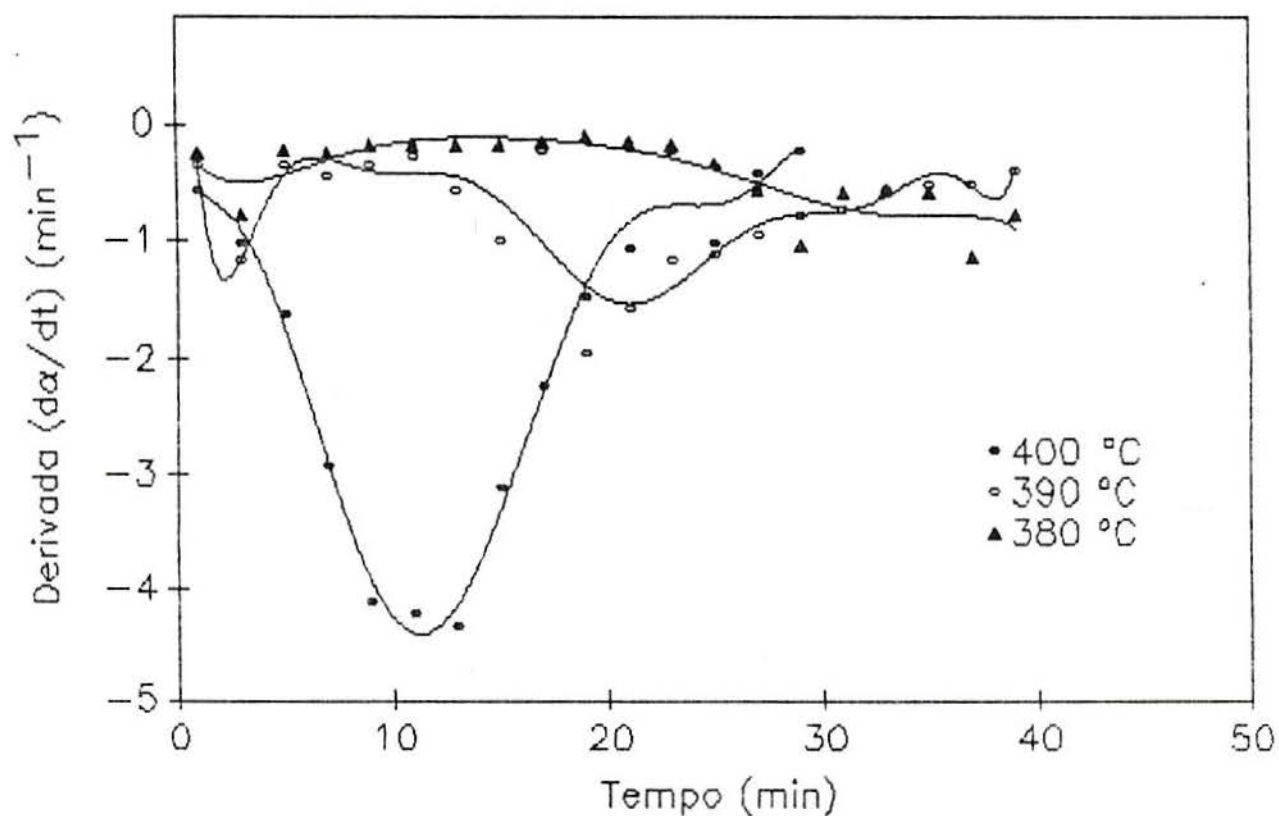
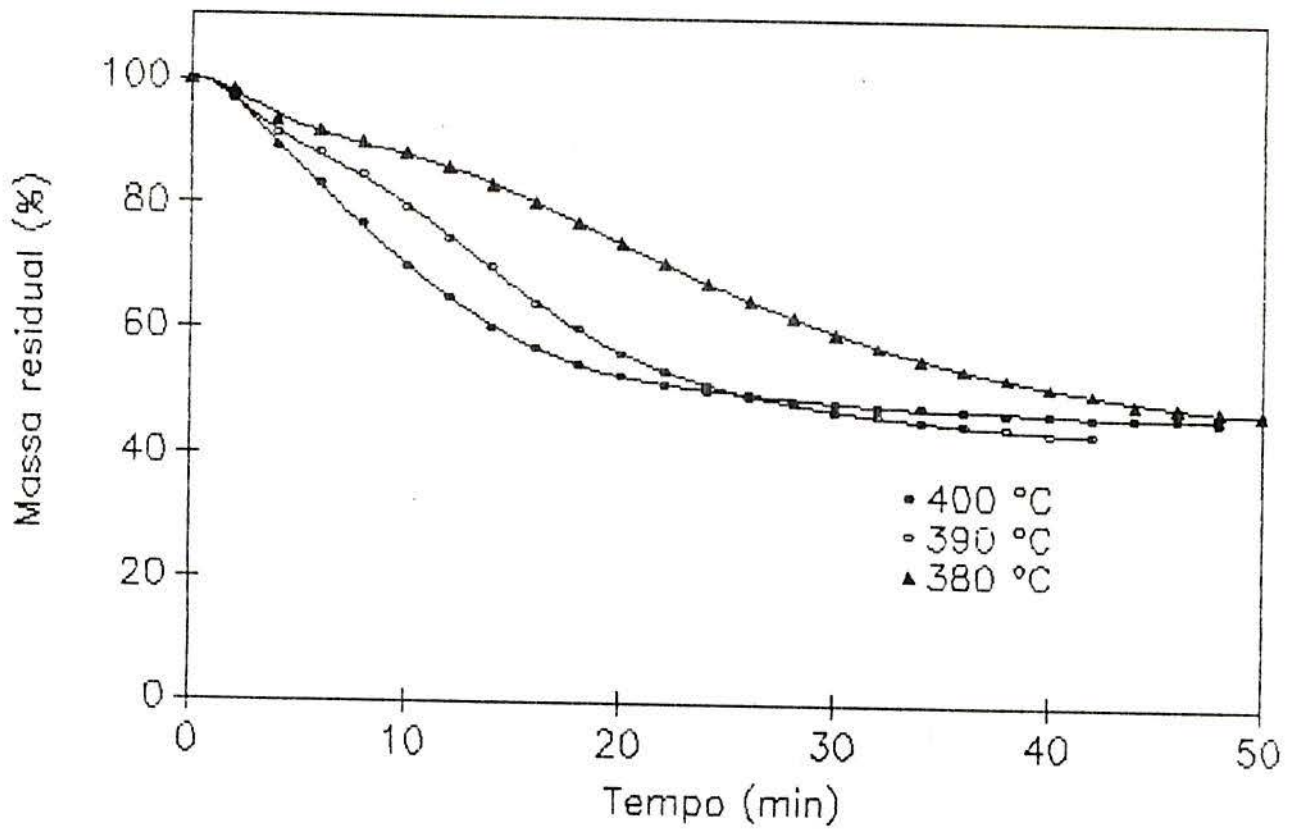


FIGURA 7.17 - ITGA (acima) e DTGA (abaixo) de PPE 1mol% PU, sob N<sub>2</sub>.



Derivadas das curvas isotermicas do PPE 5% PU  
a diferentes temperaturas

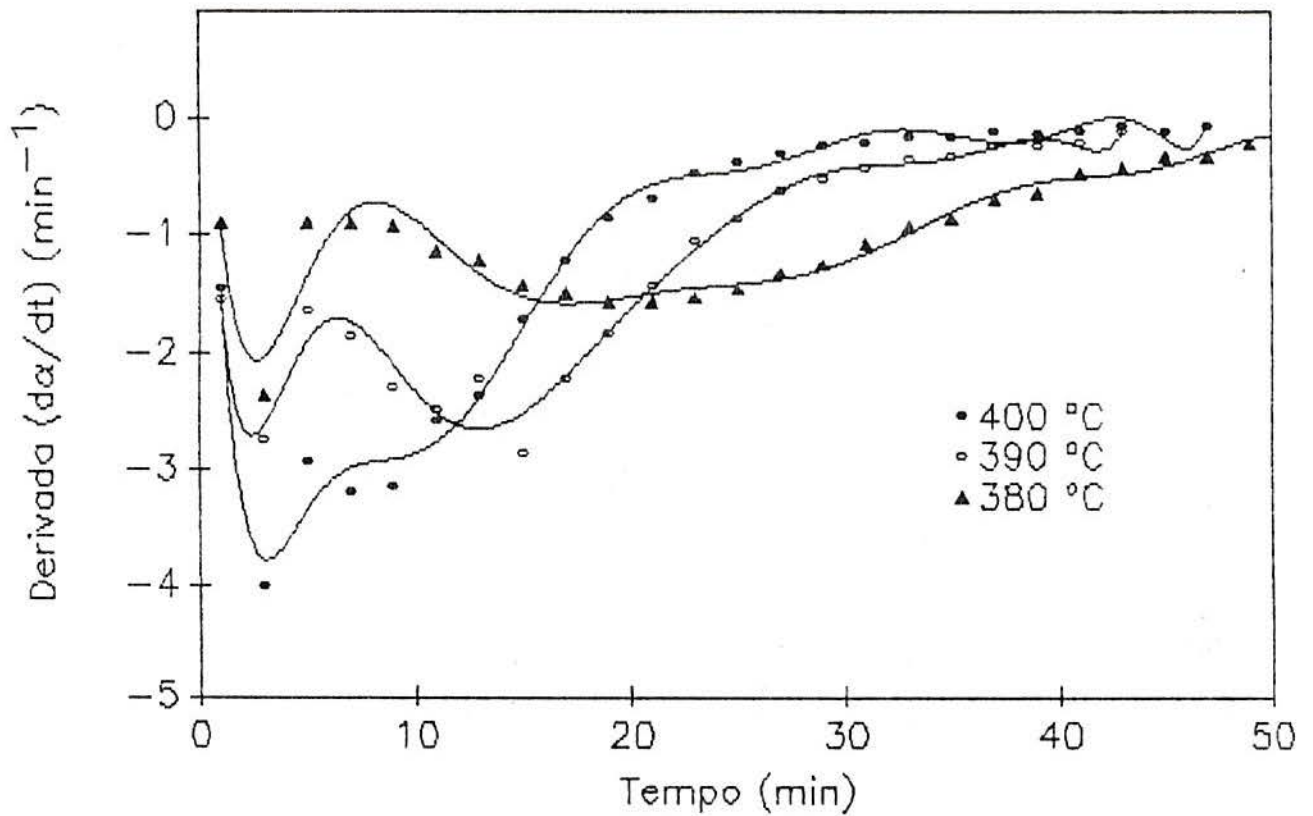


FIGURA 7.18 - ITGA (acima) e DTGA (abaixo) de PPE 5mol% PU, sob  $N_2$ .

temperatura de 400°C. Evidencia-se que a presença do grupo PU provoca, nesta faixa de temperatura, uma perda de massa mais rápida e iniciando a uma menor temperatura.

O motivo da escolha do referido intervalo de temperatura foi obter curva termogravimétricas isotérmicas onde pudesse ser visualizada uma variação considerável de massa num intervalo de tempo que permitisse a realização de um maior número de análises. No intervalo considerado, de 380 a 400°C, as curvas termogravimétricas se aproximavam da velocidade zero em tempos de aproximadamente 40 min.

#### 7.4. DEGRADAÇÃO EM ESTUFA

Duas séries de amostras, PPE purificado e PPE 5mol% PU foram mantidas em estufa com circulação natural de ar por tempos que variaram de 30 min a 4h. A análise da reticulação de ambas amostras pode ser vista na figura 7.19. Pode-se observar uma menor percentagem de gel para as amostras modificadas, talvez devido ao fato de que a esta temperatura, ainda próxima à Tg, a mobilidade das cadeias não é muito grande e, com isso, a reticulação estará determinada pela proximidade entre as mesmas. Como foi citado anteriormente, o grupo fenil urazolil é responsável por um maior afastamento entre as cadeias e seria o responsável por esse comportamento. A fração gel da amostra 9 (4 horas na estufa a 230°C) do PPE foi submetida posteriormente a análise via TGA, figura 7.13.

Na temperatura de 230°C foi observada para ambas amostras um comportamento de ganho de massa similar e concordante com os dados de TGA isotérmico. A Análise Elementar de amostra de PPE 5mol% PU mantida por 4h nestas condições mostrou que não houve perda de nitrogênio, ou seja, o grupo urazola manteve-se ligado ao polímero.

### Variacao da percentagem de gel com o tempo de aquecimento

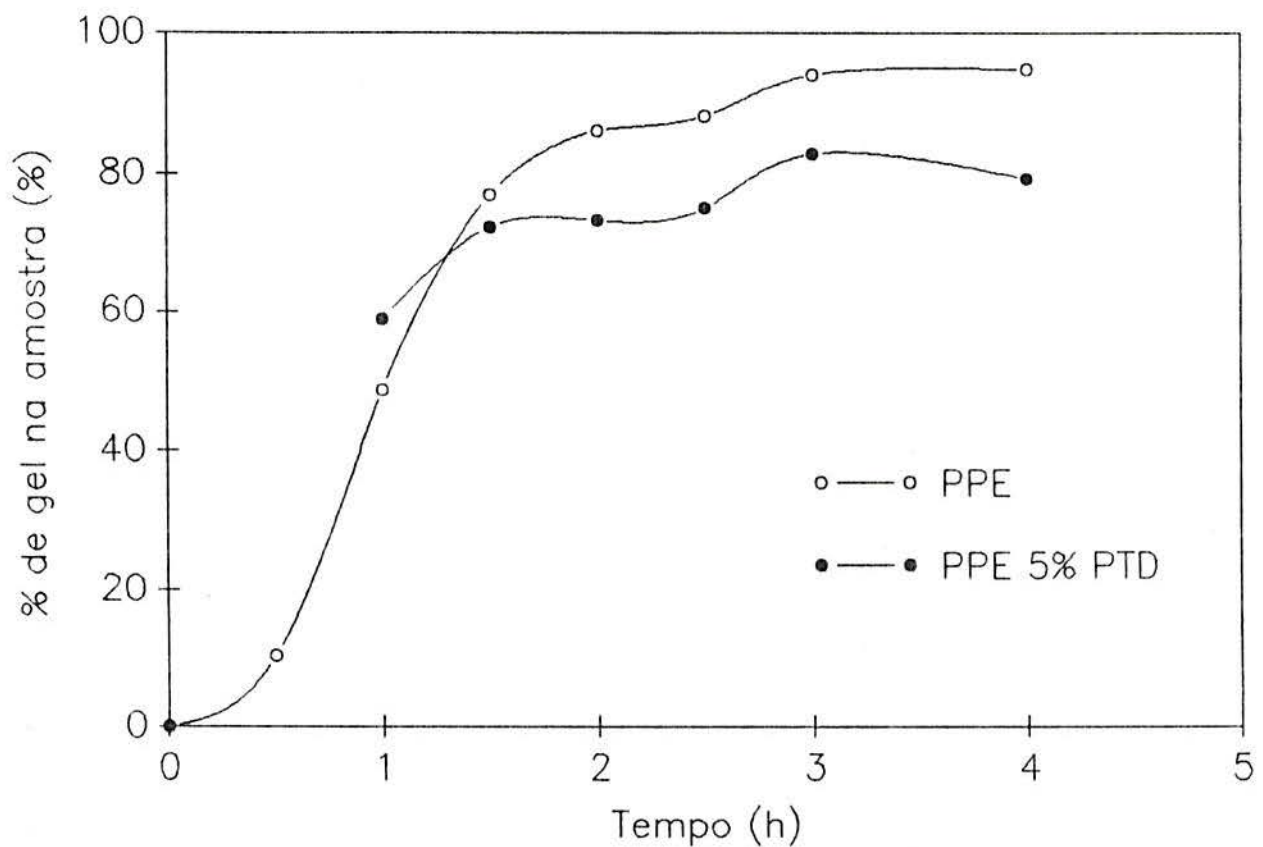


FIGURA 7.19 - Variaçãõ da percentagem da fraçãõ insolúvel (gel) nas amostras de PPE e PPE 5mol% PU em funçãõ do tempo de degradaçãõ a 230°C, em ar.

## 7.5. ANÁLISE POR GPC

As amostras de PPE purificado e PPE 5mol% PU que foram submetidas a degradação na estufa foram extraídas em Soxhlet e a fração solúvel submetida a análise em GPC. As duas famílias de curvas obtidas foram normalizadas e plotadas nos gráficos das figuras 7.20 e 7.21. Vê-se que entre ambas há uma clara diferença de comportamento. Enquanto que na família do PPE purificado é clara a tendência ao alargamento e deslocamento dos picos para massas mais baixas, na do PPE 5mol% PU nota-se que a distribuição de pesos moleculares muda muito mais suavemente para menor e que o alargamento dos picos também não é tão pronunciado quanto no polímero original. Esta tendência associada à variação do conteúdo de gel, conforme mostrado na figura 7.19, configura um efeito termoprotetor no PPE causado pelo grupo fenil urazolil ligado à cadeia do polímero. Este efeito consistiria na diminuição da velocidade das reações de reticulação e de cisão da cadeia principal, causando um decréscimo no conteúdo de gel e um menor alargamento dos picos do GPC.

O perfil da variação do conteúdo de gel do PPE, mostrado na figura 7.19, é similar ao que já fora encontrado por Davis [78], com um rápido aumento inicial e posterior estabilização em valores inferiores a 100%, demonstrando concorrência entre as reações de cisão e reticulação do polímero durante a degradação.

A figura 7.22, por sua vez, mostra o comportamento das massas moleculares da fração solúvel dos dois polímeros com o avanço da degradação oxidativa. A comparação nos mostra que o PPE modificado teve um comportamento melhor, ou seja, a manutenção das massas moleculares mais próximas às originais, que o PPE nestas condições.

A título de comparação foram degradadas duas amostras sob nitrogênio por duas horas. PPE 20mol% PU, a 200°C, e PPE a 230°C. Ambas foram igualmente extraídas em Soxhlet. A figura 7.23 mostra que sob N<sub>2</sub> há pouca quebra de cadeia, mas há alguma reticulação que se verifica pelo deslocamento dos picos e seu alargamento. Esta reticulação sob



atmosfera inerte já foi descrita por Hudec [<sup>89</sup>] e atribuída à condensação de OH terminais. Acrescentamos que, ocorrendo rearranjo de Fries, como também já constatado por Jachowicz [<sup>80</sup>], vários grupos hidroxila estarão disponíveis e podem ser os responsáveis pela reticulação. Neste caso, se confirmaria a hipótese de Conley [<sup>76</sup>] de reticulação via uma ligação éter, e se explicaria a observação de vários autores de que as ligações éter se mantêm no resíduo da degradação.

PPE Pirolizado em ar a 230°C

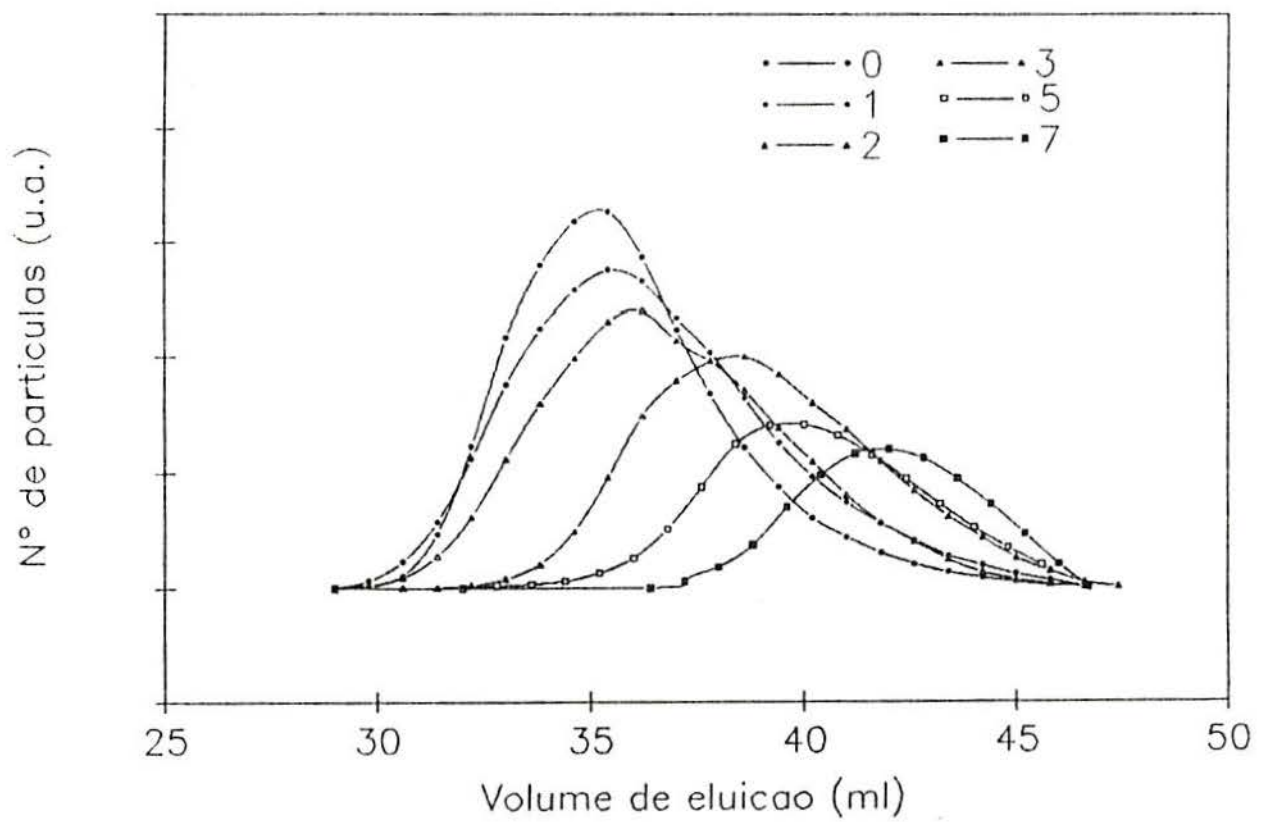


FIGURA 7.20 - Tempos de aquecimento: curva (0) = não aquecida; (1) = 30min; (2) = 1h; (3) = 1h30min; (5) = 2h30min; (7) = 4h

PPE 5% PU degradado em ar a 230°C

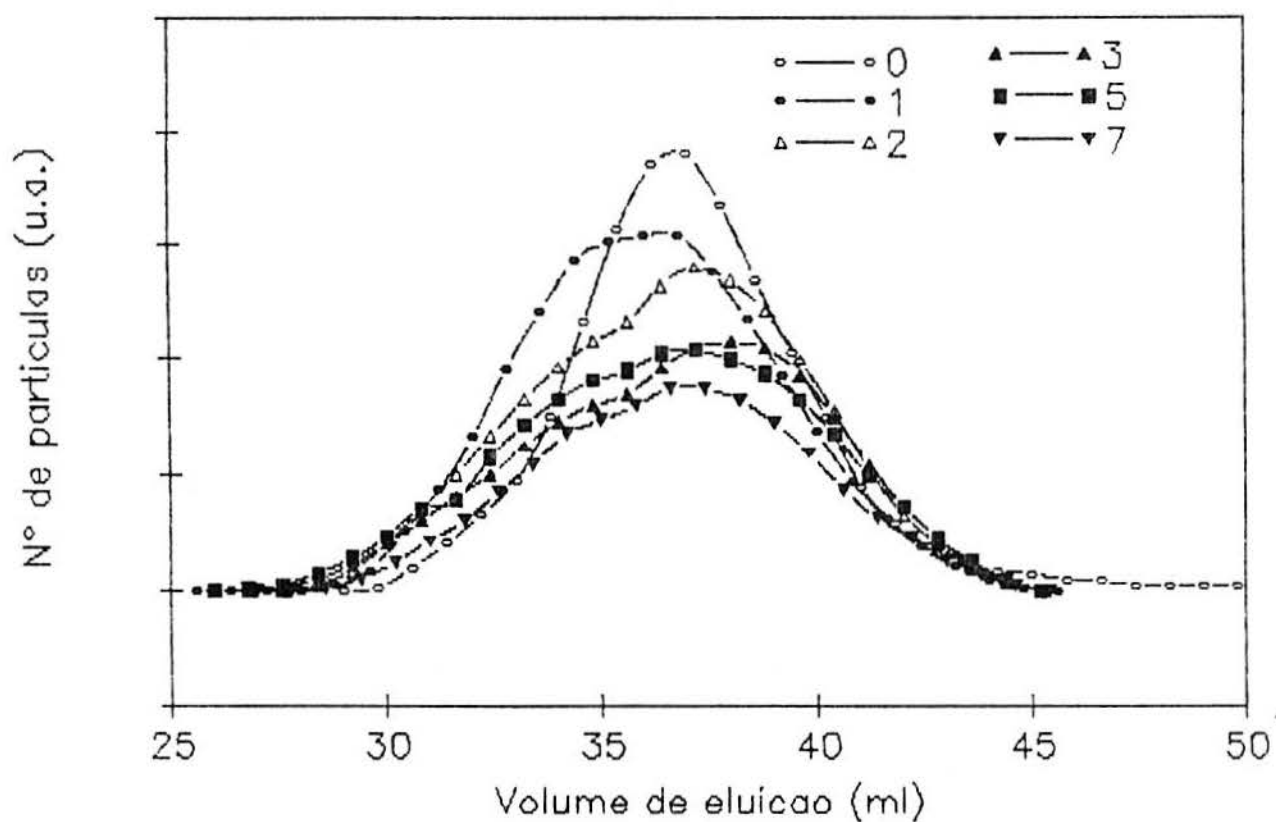
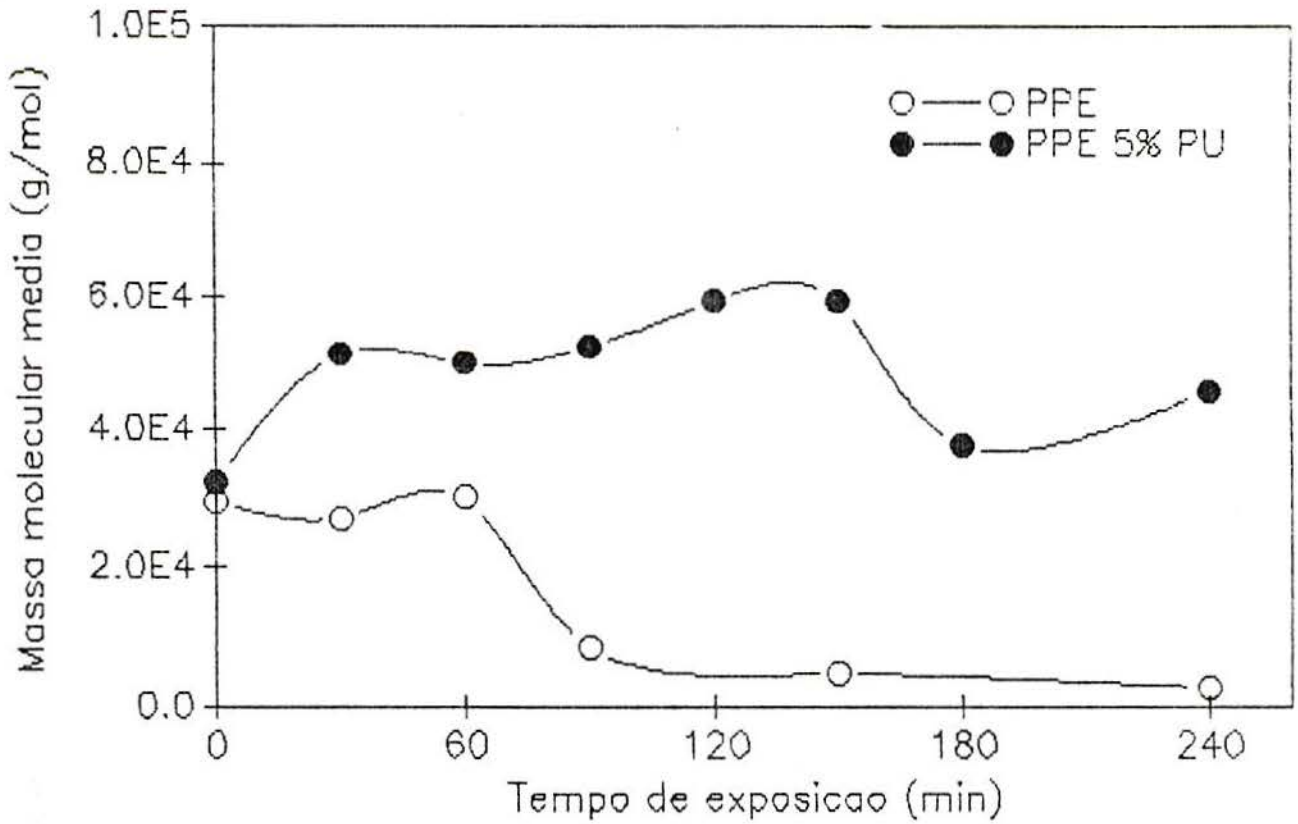


FIGURA 7.21 - Tempos de aquecimento: curva (0) = não aquecida; (1) = 30min; (2) = 1h; (3) = 1h30min; (5) = 2h30min; (7) = 4h

em funcao do tempo a 230°C em ar



Variacao do Mn

em funcao do tempo a 230°C em ar

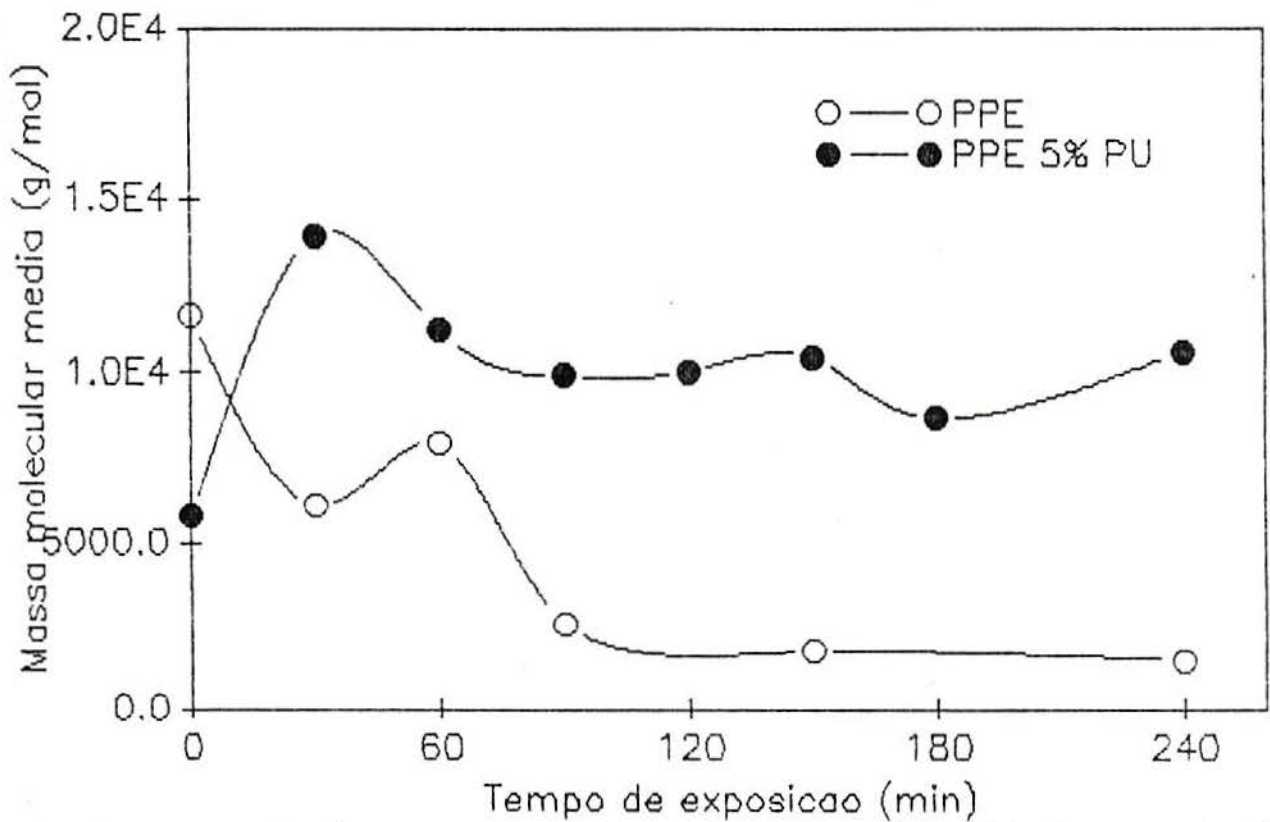


FIGURA 7.22 - Variação da massa molecular da fração solúvel em função do tempo de aquecimento. Em cima, variação da Mw, em baixo, da Mn.

PPE e PPE 20% PU pirolizados  
em atmosfera inerte

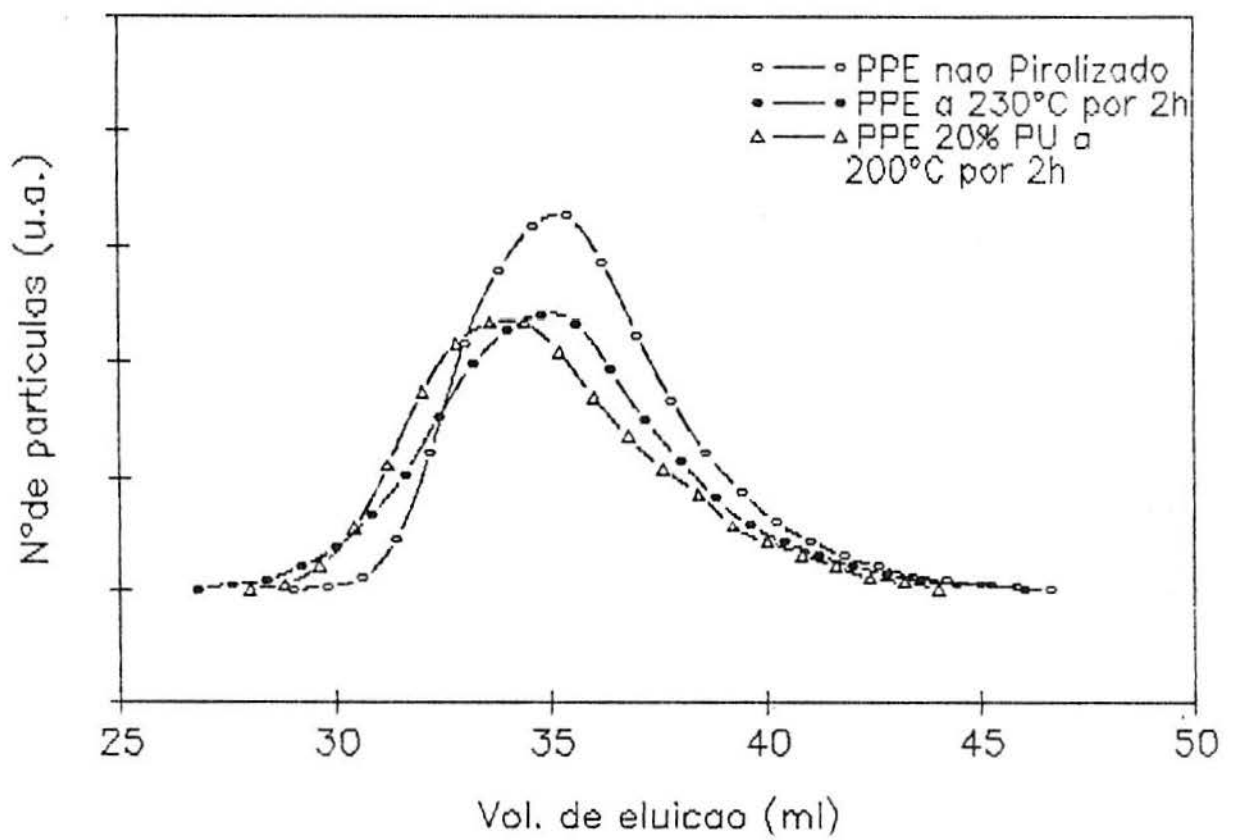


FIGURA 7.23 - Distribuição das massas moleculares de polímeros degradados em atmosfera de nitrogênio.

## 7.5. MÉTODO DE CHARLESBY E PINNER

As duas séries de amostras submetidas a aquecimento em estufa tiveram a expressão derivada da sua fração solúvel, conforme a eq. (5.23), plotada contra o inverso do tempo de aquecimento, para obter o fator  $p_0/q_0$  que corresponde à relação entre as velocidades relativas de cisão e reticulação no polímero.

Conforme mostra a figura 7.24, apesar de não termos obtido uma boa linearidade temos que ambas amostras foram submetidas aos mesmos procedimentos experimentais e nota-se que a amostra modificada apresenta um fator  $p_0/q_0$  maior que a amostra não-modificada. Isso significa que no polímero modificado há uma predominância relativa das reações que envolvem cisão de cadeia em relação às que envolvem reticulação quando comparada com o polímero não-modificado. Desta forma, as conclusões apontadas na seção 7.5. de que o grupo fenil urazolil exerce um efeito termoprotetor no polímero na temperatura em estudo, são complementadas pela informação de que isto se faz reduzindo principalmente as reações de reticulação que ocorriam no polímero original.

O valor encontrado por Hudec ( $0,7 \pm 1$ ) para o PPE é bastante diferente do nosso. O fato de que os tempos de exposição que ele usou foram de até 400 h fez com que sua curva de  $S + \sqrt{S}$  vs.  $t$  se ajustasse a esse valor. Se, porém, usarmos os seus três primeiros pontos o valor de  $p/q$  também será negativo.

Valores de  $p/q$  negativos não tem significado físico por si só. O nosso estudo, porém, ao analisar comparativamente dois sistemas poliméricos tem condições de obter conclusões confiáveis sobre o seu comportamento relativo.

### Grafico de Charlesby–Pinner

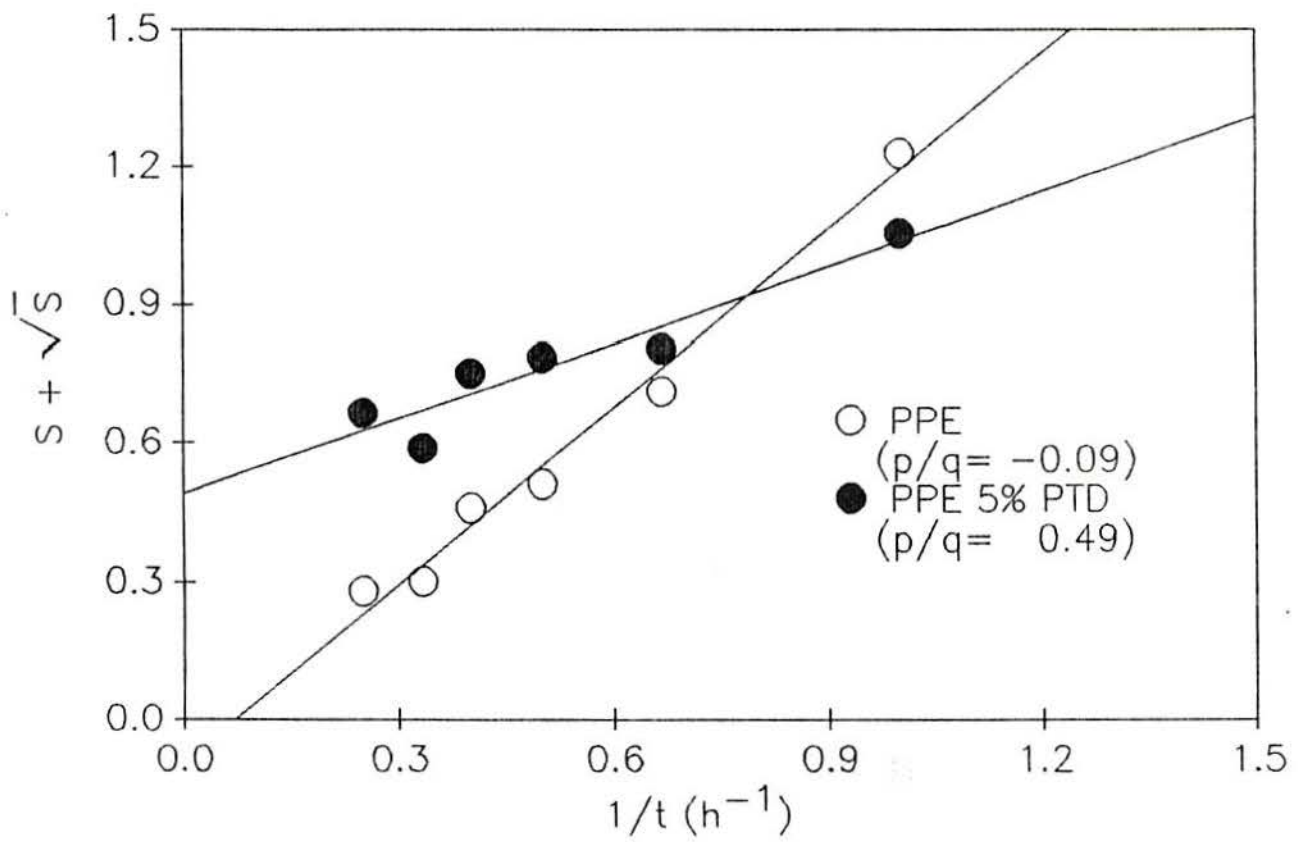


FIGURA (7.24) - O valor de  $p/q$  é obtido da intersecção com o eixo das abcissas

## 7.7. ANÁLISE CINÉTICA

As análises de TGA dinâmicas foram submetidas a análise cinética pelo método de Ozawa [108], com as velocidades de aquecimento variando entre 1 e 20 °C/min e usando pontos isoconversionais de  $\alpha=0,60$  a  $0,90$ , conforme mostrado nas figuras 7.25 a 7.29. Estes gráficos dão como inclinação o valor de  $E_a/R$  e, como foi dito nos pontos anteriores, tem grande valia na visualização das variações do mecanismo de degradação com as diferentes taxas de aquecimento e/ou fração convertida.

Nota-se para o PPE purificado uma boa linearidade para todo o intervalo de conversão, o que demonstra a manutenção do modo de degradação mesmo após um relativo avanço da mesma. Este gráfico é fruto da média dos valores encontrados para cinco determinações, desprezando os pontos discordantes. Já o 1mol% foi obtido a partir de duas repetições e apenas uma para os demais. É bom lembrar que com  $\alpha=0,90$  o primeiro estágio da degradação das amostras modificadas já ocorreu mas, no caso do PPE 20mol% PU, este primeiro estágio se processa entre  $\alpha=1$  e  $\alpha=0,75$ , aproximadamente. Efetivamente, neste intervalo de  $\alpha$  para o PPE 20mol% PU, figuras 7.28 e 7.29, as curvas apresentam menor variação entre si e daí por diante o mecanismo se torna muito mais complexo. A figura 7.29 é um detalhe da 7.28 só que colocada na mesma escala que as anteriores para facilitar a comparação.

Apresentamos a seguinte tabela de dados cinéticos obtidos para várias amostras. Apresentamos somente os valores das  $E_a$ s calculadas como a inclinação dos gráficos mostrados mais adiante e outros não mostrados graficamente. Usamos somente alguns valores de  $\alpha$  ( $\alpha = 0,9, 0,8$  e  $0,7$ ) para não sobrecarregá-la de informações.



Amostra	Atmosfera	Ea calculada (KJ/Mol)	$\alpha$	Método
PPE	N <sub>2</sub>	174,3	0,9	OZAWA
		178,5	0,8	
		179,3	0,7	
PPE	AR	97,0	0,9	OZAWA
		92,8	0,8	
		94,0	0,7	
PPE	N <sub>2</sub>	148,8	0,95	FRIEDMANN
		175,1	0,90	
PPE 1% PU	N <sub>2</sub>	206,5	0,9	OZAWA
		194,4	0,8	
		178,5	0,7	
PPE 1% PU (prensada)	N <sub>2</sub>	175,1	0,9	OZAWA
		186,4	0,8	
		194,4	0,7	
PPE 1% PU	AR	116,6	0,9	OZAWA
		109,5	0,8	
		114,1	0,7	
PPE 2mol% PU	N <sub>2</sub>	203,6	0,9	OZAWA
		183,5	0,8	
		184,3	0,7	
PPE 20% PU	N <sub>2</sub>	182,2	0,9	OZAWA
		97,8	0,8	
		166,0	0,7	

Tabela 7.1. Valores dos parâmetros cinéticos de várias amostras em diferentes condições. Os valores de Ea apresentados para cada  $\alpha$  são fruto da média das inclinações obtidas conforme as figuras 7.25 a 7.29.

Os valores calculados para Ea desta maneira apontam para um valor em torno de 176 kcal/mol para o PPE purificado. Já para os polímeros modificados com 1 e 2mol% de PU nota-se um leve aumento - de aproximadamente 10% - se se considerar a média das Ea representadas por cada segmento de reta de um dado  $\alpha$ . Porém, como esta inclinação está variando com  $\alpha$  e com  $\beta$ , a sua interpretação não pode ser desvinculada da

observação destas mudanças. Para o PPE 20mol% a  $E_a$  para o  $\alpha = 0,9$  é similar às  $E_a$  do PPE. Porém, para outros valores de  $\alpha$  a variação é grande e notadamente a partir de  $\alpha=0,75$  é muito complicado falar-se em uma  $E_a$  simples, pois vemos na fig 7.28 que esta varia com  $\alpha$  e  $\beta$ .

O aumento observado da  $E_a$  para o 1 e 2mol% pode ser explicado em termos das suposições feitas nos pontos anteriores. A temperaturas mais baixas as reações de quebra de cadeia são menos importantes que as de reticulação. E, para alguns sistemas poliméricos foi constatado que a velocidade destas reações tem variações diferentes com a temperatura [55]. Assim, quando um polímero é submetido a uma programação de temperatura linear, a quantidade de reticulação que a amostra terá ao atingir a temperatura em que a quebra de cadeia se torna a reação dominante dependerá da própria taxa de aquecimento a que este foi submetido para chegar nessa temperatura. Energias de ativação mais altas podem ser associadas a maiores densidades de reticulação.

As  $E_a$  de amostras degradadas em ar são sensivelmente mais baixas que as obtidas em atmosfera inerte, como era de se esperar. Nota-se que a amostra PPE 1mol% PU apresenta também um leve aumento nestes valores e pode ser explicado pelo mesmo motivo anterior.

Outros métodos de análise cinética foram testados para nossos dados porém, os resultados obtidos foram muito discrepantes entre si e entre os encontrados pelo método de Ozawa. Um exemplo disto são os valores obtidos para PPE e PPE 5mol% PU pelo método de Friedmann. Pretendemos continuar a testar nossos dados em alguns modelos de  $f(\alpha)$  apesar de termos visto nesta análise que uma função simples não descreverá o comportamento variável deste sistema.

PPE em N<sub>2</sub>  
curvas isoconversionais

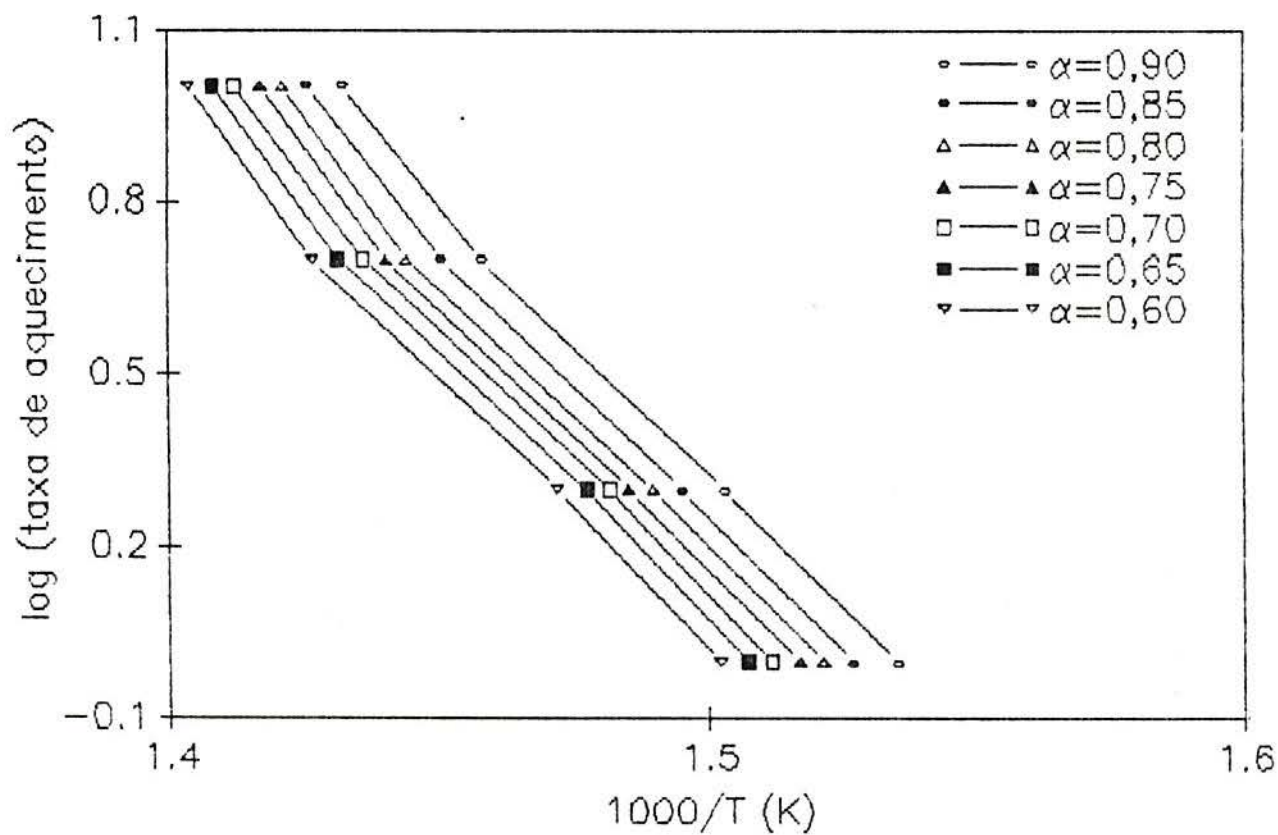


FIGURA 7.25 - Análise cinética pelo método de Ozawa do PPE. Taxas de aquecimento de 1, 2, 5, e 10<sup>o</sup>C/min.

PPE 1% PU em N<sub>2</sub>  
curvas isoconversionais

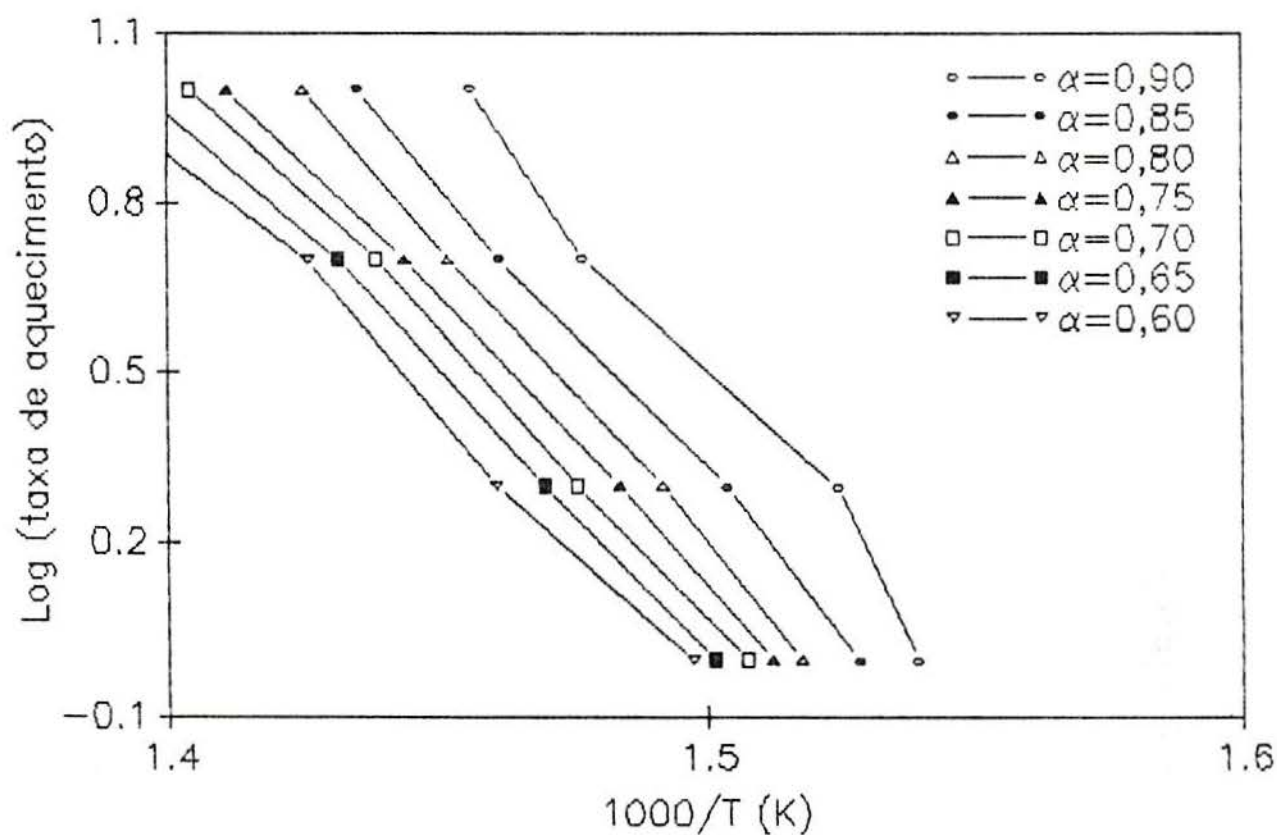


FIGURA 7.26 - Análise cinética pelo método de Ozawa do PPE 1mol% PU. Taxas de aquecimento de 1, 2, 5, e 10<sup>o</sup>C/min.

PPE 2% PU em N<sub>2</sub>  
curvas isoconversionais

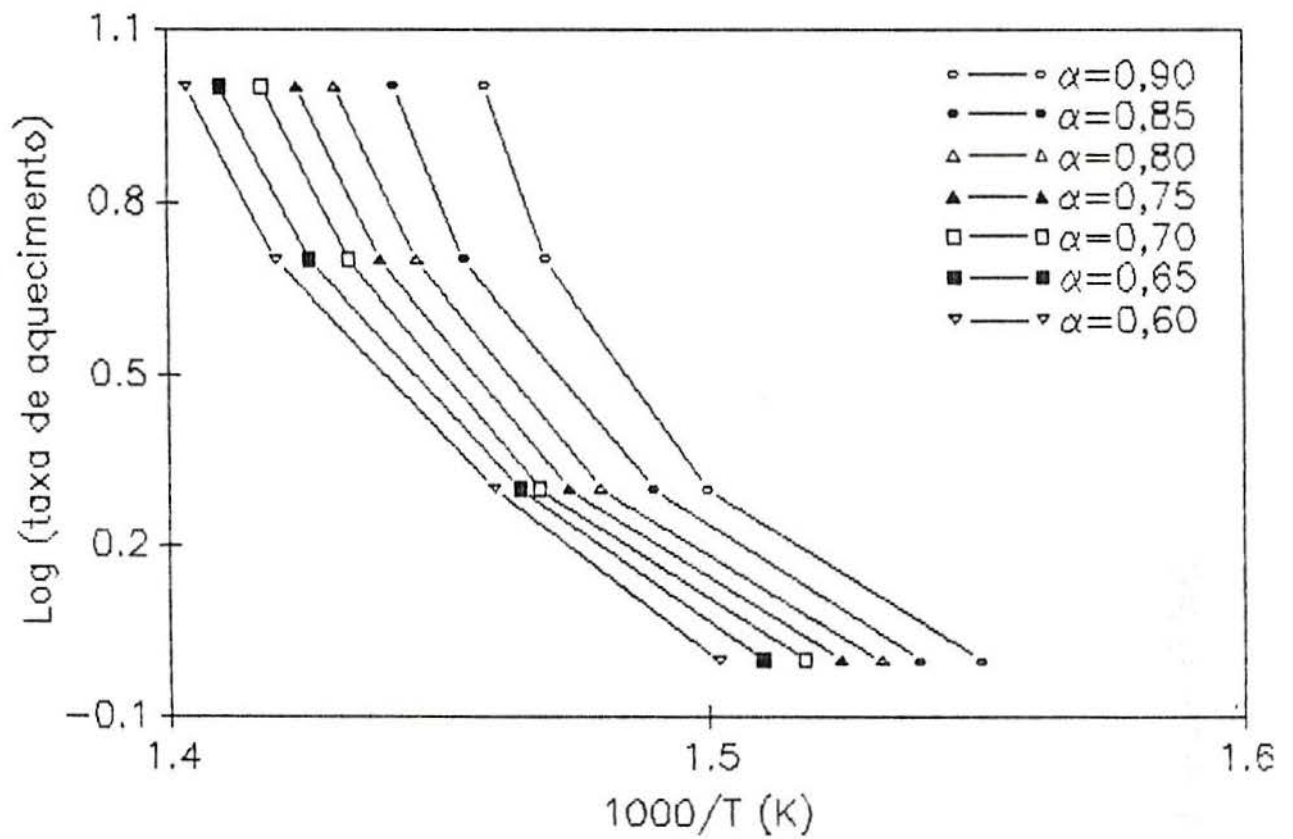


FIGURA 7.27 - Análise cinética pelo método de Ozawa do PPE 2mol% PU. Taxas de aquecimento de 1, 2, 5, e 10°C/min.

PPE 20% PU em N<sub>2</sub>  
curvas isoconversionais

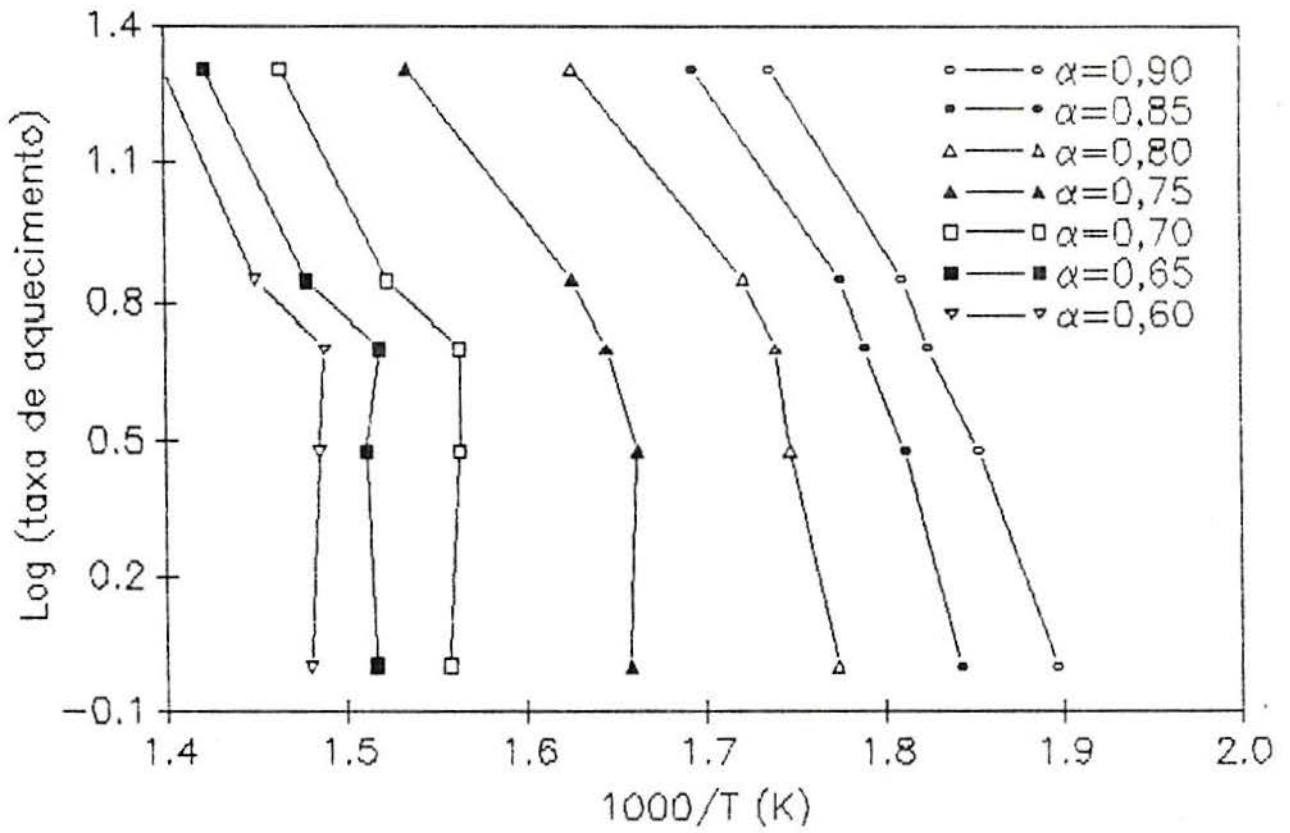


FIGURA 7.28 - Análise cinética pelo método de Ozawa do PPE 20mol% PU. Taxas de aquecimento de 1, 3, 5, 7 e 20°C/min.

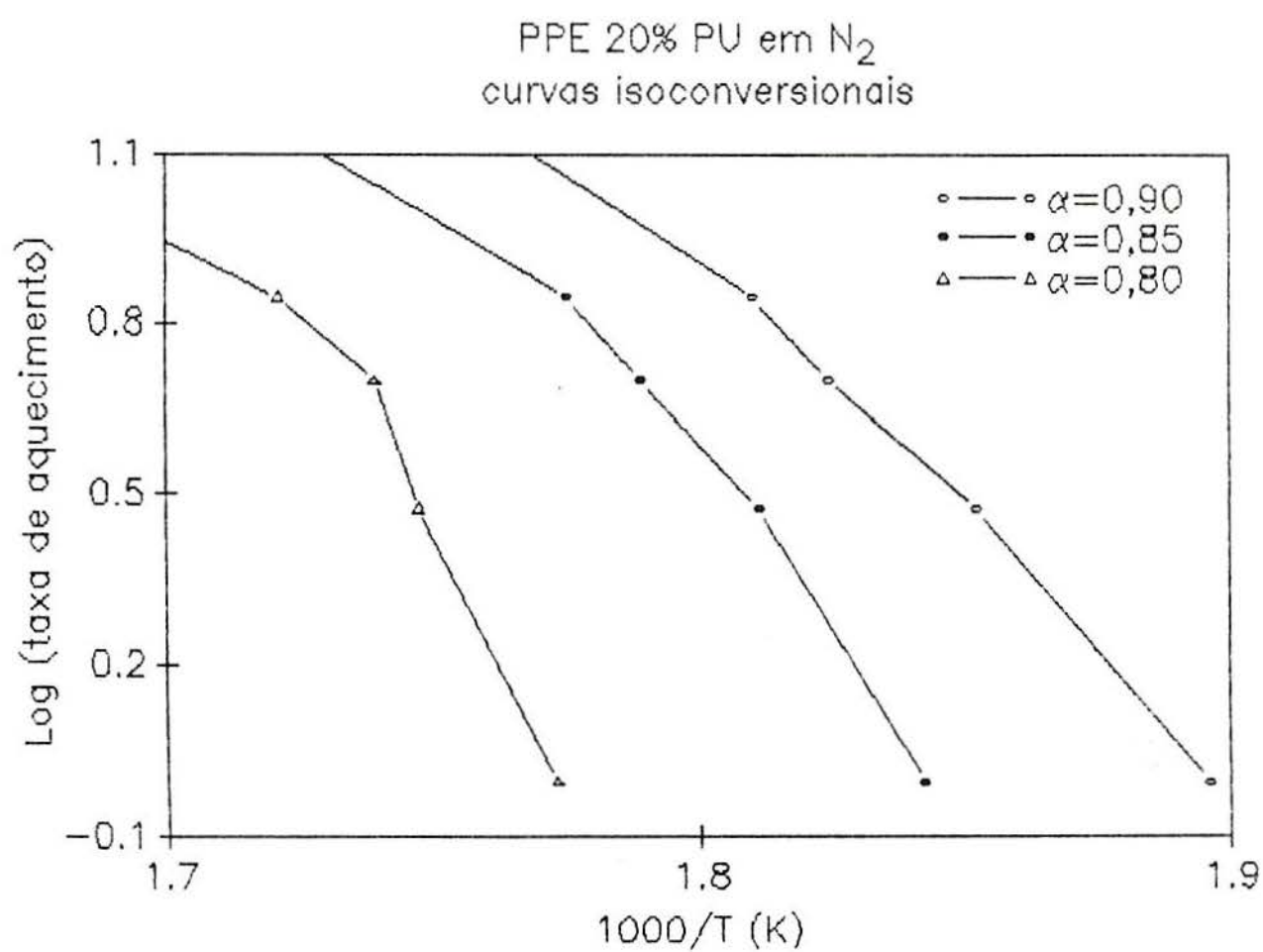


FIGURA 7.29 - Análise cinética pelo método de Ozawa do PPE 20mol% PU. Detalhe da figura 7.28. Taxas de aquecimento de 1, 3, 5, 7 e 20°C/min.

## 8. CONCLUSÕES

Reescreveremos aqui as conclusões que foram sendo apresentadas ao longo do texto, quais sejam:

1 - As características físicas de uma amostra polimérica tem uma importância considerável nas curvas de TGA. Verificamos que a compactação produz efeitos que não podem ser quantificados a priori como o retardamento da difusão dos produtos de degradação.

2 - A variação da taxa de aquecimento provoca também mudanças na forma das curvas de TGA do PPE. As velocidades de aquecimento maiores nos processos difusivos ganham maior importância relativa. Podem ocorrer, inclusive, mudanças nas reações predominantes da degradação se a variação da taxa for grande.

3 - O PPE modificado com PU apresenta dois processos de perda de massa. A temperaturas inferiores às da degradação do PPE ocorre um processo de perda de massa inexistente no PPE e que produz uma perda proporcional à massa de PU presente. O segundo processo corresponde à degradação do PPE remanescente.

4 - A saída do grupo urazola provoca alterações nas cadeias de PPE. A degradação da cadeia principal dos polímeros modificados ocorre a temperaturas levemente inferiores às do PPE, tem um perfil de TGA mais suave e tem uma perda de massa menor. Isto aponta para a existência de reações de quebra de cadeia e reticulação paralelas à perda dos grupos urazola, responsáveis por estas alterações. Isto é reforçado pela não existência de sinais endo ou exotérmicos no PPE modificado quando este passa pela região de perda dos grupos urazola. A degradação em nitrogênio, com evolução de voláteis é geralmente um processo endotérmico. Aparentemente este efeito é compensado por reações de cisão e reticulação, geralmente exotérmico.



5 - Em atmosfera de ar ocorrem, às mesmas temperaturas de perda dos grupos urazola, reações de incorporação de oxigênio à cadeia do PPE. Como resultado, a fig. 7.15(a) mostra que o PPE 3mol% PU aparentemente é mais estável que o PPE quando o que ocorre aqui é uma compensação de variações de massa de dois processos degradativos independentes.

6 - Análises isotérmicas de polímeros modificados levantaram o problema de designar o que seria o tempo zero em uma análise isotérmica, visto que uma boa parte das reações de degradação ocorreu antes de atingir-se a temperatura de estudo, mesmo aquecendo as amostras a 160 C/min. Além disso, a mudança no perfil das curvas com a variação da T aponta para a possibilidade de mudança do processo limitante da velocidade da reação, com o que, parâmetros cinéticos que obtenham uma única  $E_a$  para este caso não devem refletir a realidade.

7 - A modificação do PPE com PU provocou decréscimo na formação de gel quando o polímero é submetido a aquecimento, em ar, abaixo das temperaturas de início de perda de massa. As massas moleculares da fração solúvel do PPE, nestas condições, decrescem com o aumento do tempo de degradação. Já as do PPE modificado com PU se mantêm. Isto indica que a modificação retarda a formação de ligações cruzadas entre cadeias durante a degradação.

8 - A análise pelo método de Charlesby Pinner indica que a proporção entre as reações de cisão de cadeias e reticulação é maior no PPE modificado, indicando uma menor participação relativa das reações de reticulação das cadeias. Este efeito é atribuído ao afastamento das cadeias provocado pelo grupo urazola, dificultando a reticulação. As reações de quebra de cadeia aparentemente também diminuem, pois se se mantivessem observaríamos um decréscimo no peso molecular numeral,  $M_n$ , pela maior participação dos pequenos fragmentos.

9 - Sob atmosfera inerte há pouca quebra de cadeia a temperaturas próximas de 100°C. A reticulação provavelmente devida à condensação de OH, é muito similar em ambas as matérias.

10 - A análise cinética dos dados de TGA mostrou que,

comparativamente, os polímeros levemente modificados resultaram em  $E_a$  das reações de degradação mais elevadas que os polímeros originais, seja em atmosfera inerte ou de ar. Atribuímos isto a que a saída destes provoca reticulação no polímero, dificultando a perda de massa nos processos posteriores de degradação. Já nos polímeros com modificações maiores, 20mol% por exemplo, o primeiro processo degradativo pode ter seus parâmetros cinéticos calculados e notou-se que houve, neste processo, diminuição das  $E_a$  e maior variação.

ii - A análise cinética permite identificar também que no PPE praticamente não há variação dos valores de  $E_a$  com a variação da taxa de aquecimento e com o  $\alpha$  nos intervalos considerados. Já nos polímeros modificados as variações existem tanto em relação a  $\alpha$  quanto a  $\beta$ .

### 8.1. Sugestões de futuros trabalhos

Este trabalho tem várias possibilidades de continuidade, principalmente por tratar-se de uma área de estudo que se iniciou há muito pouco tempo na UFRGS e tem, como nós procuramos demonstrar, uma importância grande para a Ciência e Tecnologia de materiais poliméricos.

Entre elas citamos:

- A utilização de outros grupos R no anel urazola para otimizar o efeito termoprotetivo verificado para a PU pela variação do tamanho do grupo e de sua densidade eletrônica.

- A verificação do comportamento de PPE modificado em misturas com outros polímeros, notadamente o PS pela importância tecnológica, para verificar se o efeito se estende às misturas.

- A utilização de outros métodos matemáticos, além dos usados aqui, para a obtenção dos parâmetros cinéticos da degradação do PPE e do PPE modificado, com dois objetivos: O primeiro seria verificar

quais métodos são válidos de ser aplicados para a degradação do PPE e o segundo seria obter uma descrição da  $f(\alpha)$ , ou seja, apontar para a determinação do mecanismo da degradação do PPE modificado, notadamente do primeiro processo, e, com isso identificar o ponto fraco da modificação.

- Com as técnicas de análise descritas aqui e outras, estudar a degradação de outros polímeros, comerciais e, principalmente, desenvolvidos pelos grupos de pesquisa em polímeros, com o objetivo de caracterizar suas propriedades.

Cabe salientar que as duas primeiras "sugestões" já estão em andamento na forma de trabalhos de pesquisa do Laboratório de Materiais Poliméricos Multifásicos, sob a orientação do Prof. Dr. Marco Araújo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CLAGETT, D., Engineering Plastics in KROSCWITZ, J.I. ed., *Polymers: An Enciclopedic Sourcebook of Engineering Properties*, John Wiley & Sons, New York, 1987, p.206.
- 2 AYCOCK, D., ABOLINS, V., WHITE, D.M., Poly(phenil eter) em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2<sup>a</sup> ed., John Willey & Sons, New York, 1988, Vol. 13, p. 1
- 3 KRAUSE, S. em D.R. PAUL & NEWMAN, (eds.), *Polymers Blends I*, Academic Press Inc., Orland, 1978, p. 6
- 4 FACTOR, A., HEINSOHN, G.E., VOGT, L.H., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 7, 205 (1969)
- 5 STADLER, R., ARAUJO, M.A., *Makromol. Chem.*, 189, 2169 (1988)
- 6 CONLEY, R.T., GAUDIANA, R.A. em CONLEY, R.T. (ed.) *Thermal Stability of Polymers*, Vol. 1, Marcel Dekker Inc., New york, 1970, p. 347
- 7 KARASZ, F.E., BAIR, H.E., O'REILLY, J.M., *J. Polym. Sci. Part A-2*, 6, 1141 (1968)
- 8 HEIJBOER, J., *J. Polym. Sci Part C*, 16, 3755 (1968)
- 9 KARASZ, F.E. O'REILLY, J.M., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 3, 561 (1965)
- 10 CHENG, S.Z.D., *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symposium*, 43, 315 (1989)

- 11 SHULTZ, A.R., McCULLOUGH, J. *Polym. Sci. Part A-2*, 10, 307 e 311 (1972)
- 12 VAN EMMERIK, P.T., SMOLDERS, C.A., *J. Polym. Sci. Part C*, 39, 311 (1972)
- 13 KOENHEN, D.M., SMOLDERS, C.A., GORDON, M., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 61, 93 (1977)
- 14 BENECKI, W., TURSKA, E., *Acta Polym.*, 36 (3), 179 (1985)
- 15 KOENHEN, D.M., BAKKER, A., BROENS, L., VAN DEN BERG, J.W., SMOLDERS, C.A., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 22 (12), 2145 (1984)
- 16 FRIED, J.R., KARASZ, F.E., MacKNIGHT, W.J., *Macromolecules*, 11, 150 (1978)
- 17 U.S. Pat. 3.383.435 (14/05/69) CIZEK, E.P. (para General Electric Co.)
- 18 MARCH, J., *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure*, 3<sup>a</sup> ed., John Willey & Sons, New York, 1985
- 19 HAY, A.S., BLANCHARD, H.S., ENDRES, G.F., EUSTANCE, J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 6335 (1959)
- 20 STAFFIN, G.D., PRICE, C.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3632 (1960)
- 21 PERCEC, V., SHAFFER, T.D., *J. Polym. Sci. Part C - Polym. Lett. Ed.*, 24, 439 (1986)
- 22 Boletim da ABPol, pg 15 (1990)
- 23 MAHAJAN, S.S., SARWADE, B.D., WADGAONKAR, P.P., *Polymer Bulletin*, 20, 153 (1988)
- 24 PERCEC, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 191 (1987)
- 25 KAMBOUR, R. P., BENDLER, J. T., BOPP, R.C., *Macromolecules*, 16, 753 (1983)

- 26 CABASSO, I., JAGUR-GRODZINSKI, J., VOFSI, D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 1969 (1974)
- 27 PEREC, V., *Makromol. Chem.*, 185, 2336 (1984)
- 28 PUGH, ., COLEEN, ., PEREC, V., *Macromolecules*, 19, 65 (1986)
- 29 HUANG, Y., CONG, G., MACNIGHT, W.J., *Macromolecules*, 19, 2267 (1986)
- 30 STADLER, R., ARAUJO, M. A., KUHRAU, M., RÖSCH, J., *Makromol. Chem.*, 190, 1433 (1989)
- 31 MALLAKPOUR, S.E., *J. of Chem. Ed.*, 69, 238 (1992)
- 32 BARCELLOS, I.O., *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química / UFRGS, 1991.
- 33 BARCELLOS, I.O., BASTIANEL, M., De ARAÚJO, M.A., *Resumos da 13<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 00-79 (1990)
- 34 ARAUJO, M.A., STADLER, R., CANTOW, J.H., *Polymer*, 19, 2235 (1988)
- 35 MALLAKPOUR, S.E., BUTLER, G.B., *Polym. Preprints*, 27(1) 111, (1986)
- 36 LEONG, K.W., BUTLER, G.B., *J. Macromol. Sci. Chem.*, A14, 267 (1980)
- 37 CHEN, T.C.S., BUTLER, G.B., *J. Macromol. Sci. Chem.*, A16, 757 (1981)
- 38 BANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., *Polymer Handbook*, Wiley Interscience, New York, 1975.
- 39 PREST, W.M., PORTER, R.S., *J. Polym. Sci. Part A2*, 1639 (1982)
- 40 GRASSIE, N., SCOTT, G., *Polymer Degradation & Stabilization*, Cambridge University Press, New York, 1985.
- 41 CARLSSON, D.J., WILES, D.M., *Degradation em Encyclopedia of Polymer*

- Science and Engineering, 2<sup>a</sup> ed., John Willey & Sons, New York, 1988, Vol. 4, p. 630
- 42 ADAMS, J.H., GOODRICH, J.E., J. Polym. Sci. Part A-1, 8, 1269 (1970)
- 43 ALBERTSSON, A.C., BARENSTEDT, C., KARLSSON, S., Polym. Degr. Stab., 37, 163 (1992)
- 44 ALBERTSSON, A.C., KARLSSON, S., Makromol. Chem. Macromol. Symp., 48/49, 395 (1991)
- 45 WRIGHT, W.W., Thermal Degradation of Polyimides, in GRASSIE, N. (ed.), Dev. Polym. Degr., 3, 1 (1981)
- 46 SEYMOUR, R.B., CARRAHER, C.E., Polymer Chemistry, an Introduction, Marcel Dekker Inc., New York, 1981.
- 47 DAVID, C., Thermal Degradation of Polymers em BANFORD, C.H., TIPPER, C.F.H., (eds.) Comprehensive Chemical Kinetics - Degradation of Polymers, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1975, Vol 14
- 48 BILLMEYER, F. W., Ciencia de los Polímeros, Cap. 9, Ed Reverté S.A., Barcelona, 1978.
- 49 DAINTON, F.S., IVIN, K.J., Trans. Farad. Soc., 46, 331 (1950)
- 50 PRYOR, W. A., Introdução ao Estudo dos Radicais Livres, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1970.
- 51 KAMINSKY, W., Makromol. Chem.- Macromol. Symp., 48/49, 381 (1991)
- 52 SEEGER, M., BARRAL, E.M., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1515 (1975)
- 53 CAMERON, G.G., KANE, D.R., Makromol. Chem., 109, 194 (1967)
- 54 CAMERON, G.G., DAVIE, F., KANE, D.R., Makromol. Chem., 135, 137 (1970)

- 55 CAMERON, G.G., DAVIE, F., *Makromol. Chem.*, 149, 169 (1971)
- 56 BEVILACQUA, E.M., *J. Polym. Sci. Part C*, 24, 285 (1968)
- 57 CHARLESBY, A., PINNER, S.H., *Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A.*, 249, 367 (1959)
- 58 BRAUN, D., in GRASSIE, N. (ed.), *Dev. Polym. Degradation*, 3, 101 (1981)
- 59 STARNES, W.H., in GRASSIE, N. (ed.) *Dev. Polym. Degradation*, 3, 135 (1981)
- 60 FLYNN, J.H., *J. Thermal Anal.*, 34, 367 (1988)
- 61 HERGENROTHER, P.M., *Heat-Resistant Polymers* in KROSCWITZ, J.I. (ed.), *Polymers: An Encyclopedic Sourcebook of Engineering Properties*, John Wiley & Sons, New York, 1987, p. 427
- 62 NIKI, E., KAMIYA, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48, 3226 (1975)
- 63 SEARS, K., DARBY, J.R., *SPE Journal*, 18, 671 (1962)
- 64 ADAMS, J.H., *J. Polym. Sci. Part A-1*, 8, 1077 (1970)
- 65 REMPP, P., MERRIL, E.W., *Polymer Synthesis*, Hüthig & Wepf, Heidelberg, 1986, Cap. 9.
- 66 FITZGERALD, E.B., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Dev.*, 1, 254 (1962)
- 67 GVOZDIC, N., BASHEER, R., MEHTA, M., DOLE, M., *J. Phys. Chem.*, 85, 1563 (1981)
- 68 PAPALÉO, R.M., *Dissertação de Mestrado*, Inst. de Física / UFRGS, 1990.
- 69 BAUMHARDT, R., De PAOLI, M.A., *V International Macromolecular Colloquium - Abstracts*, Gramado, 1992, pp. 65 e 157
- 70 *Thermally Stable Polymers* em *Encyclopedia of Physical Science and*



- 71 EHLERS, G.F.L., FISCH, K.R., *Appl. Polym. Symp.*, 8, 171 (1969)
- 72 CHANDRA, R., *Recent Advances in the Synthesis, Degradation and Stabilization of Poly(Phenylene Oxides) em Polymers and Polymerization*, 8(1), 469 (1982)
- 73 COX, J.N., WRIGHT, B.A., WRIGHT, W.W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 513 (1965) conforme citado nas refs. 72 e 84
- 74 EHLERS, G.F.L., FISCH, K.R., POWEL, W.R., *J. Polym. Sci.: Part A-1*, 7, 2931 (1969)
- 75 FACTOR, A., *J. Polym. Sci.: Part A-1*, 7, 363, (1969)
- 76 CONLEY, R.T., *J. Macromol. Sci. (Chem.)*, A1(1), 81 (1967)
- 77 KELLEHER, P.G., JASSIE, L.B., GESNER, B.D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 137 (1967)
- 78 DAVIS, A., *Makromol. Chem.*, 132, 23 (1970)
- 79 JERUSSI, R.A., *J. Polym. Sci.: Part A-1*, 9, 2009 (1971)
- 80 JACHOWICZ, J., KRYZEWSKI, M., KOWALSKY, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 2891 (1978)
- 81 JACHOWICZ, J., KRYZEWSKI, M., *Polymer*, 19, 93 (1978)
- 82 JACHOWICZ, J., KRYZEWSKI, M., SOBOL, A., *Polymer*, 20, 995 (1979)
- 83 HUDEC, P., SLÁMA, Z., ŠTĚPÁNKOVÁ, *Makromol. Chem.*, 180, 351 (1979)
- 84 MAHAJAN, S.S., SARWADE, B.D., GUNJIKAR, V.G., *Polym. Degr. Stab.*, 26, 51 (1989)
- 85 FREEMAN, E.S., CARROL, B., *J. Phys. Chem.*, 62, 394 (1958)

- 86 FLYNN, J.A., Thermal Analysis in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering - Supplement Volume, 2<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1989, p. 690.
- 87 DOLLIMORE, D., Anal. Chem., 62(12), 44R (1990)
- 88 FLYNN, J.H., WALL, L.A., J. Res. Nat. Bur. Stds., 70A, 487 (1966)
- 89 IONASHIRO, N., Química Nova, 14(4), 27 (1992)
- 90 DOLLIMORE, D., Anal. Chem., 64(12), 149R (1992)
- 91 ANDRADE, M.A.G., Dissertação de Mestrado, Instituto de Química / UFRGS, 1991.
- 92 PERKIN-ELMER / DSC-4 - Manual do Fabricante
- 93 FLYNN, J.H., DUNLOP, L.A. Thermochim. Acta, 105, 215 (1986)
- 94 FLYNN, J.H., BROWN, M., Thermochim. Acta, 110, 101 (1987)
- 95 BROWN, M., Introduction to Thermal Analysis, Chapman and Hall, London, 1988, 211 pp.
- 96 GARN, P.D., CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, 3, 62 (1972)
- 97 GOMES, W., Nature, 192, 865 (1961), conforme citado na ref. 96
- 98 HAUFFE, K., Reactions in and on Solid State Materials, Springer-Verlag, Berlin, 1955, conforme citado na ref. 96
- 99 DICKENS, B., FLYNN, J.H., em CARVER, C.D. (ed.) Polymer Characterization, Spectroscopic, Chromatographic and Physical Instrumental Methods, ACS Advances in Chemistry Series, n<sup>o</sup> 203, Am. Chem. Soc., Washington, 1983, Cap. 12.

- 100 FLYNN, J.H., FLORIN, R.E., Degradation and Pyrolysis Mechanism, em LIEBMAN, S.A., LEVY, E.J., Pyrolysis and GC in Polymer Analysis, Marcel Dekker, New York, 1985, pp. 558, Cap. 4
- 101 FLYNN, J.H., em TURI, E.A., (ed.) Thermal Analysis in Polymer Characterization, Heyden, London, 1981, pp. 43-59.
- 102 FLYNN, J.H., Thermogravimetric Analysis and Differential Thermal Analysis em JELLINEK, H.H.G., (ed.) Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers, Elsevier, Amsterdam, 1978, Cap. 12
- 103 CAMERON, G.G., FORTUNE, J.D., Europ. Polym. J., 4, 333 (1968).
- 104 FLYNN, J.H., Polym. Lett., 5, 191 (1967)
- 105 OZAWA, T. J. Thermal Anal., 7, 601 (1975).
- 106 FRIEDMANN, H.L., J. Polym. Sci., C6, 183 (1965)
- 107 DOYLE, C.D., J. Appl. Polym. Sci., 6, 639, (1962)
- 108 OZAWA, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 1881 (1965)
- 109 ANSI/ASTM E698 -79, Standard Test Method for ARRHENIUS KINETICS CONSTANTS FOR THERMALLY UNSTABLE MATERIALS
- 110 FLYNN, J.H., em Thermal Methods in Polymer Analysis, (SHALABY, S.W., ed.) The Franklin University Press, Philadelphia, 1978, p.163.
- 111 FLYNN, J. H., DICKENS, B., Thermochim. Acta., 15, 1 (1976)
- 112 DICKENS, B., J. Polym. Sci. (Polym. Chem.) 20, 1065 (1982)
- 113 EVNER, J., SEEGER, M., CANTOW, H. J., Angew. Chem. (Internat. Ed.), 10, 346 (1971).
- 114 BARRAL, E.M., JOHNSON, J.F., Thermal Characterization Techniques, em SLADE, JENKINS, (eds.), Techniques and Methods of Polymer Evaluation,

v.2, Marcel Dekker Inc., New York, 1970.

115 DOVAL, P.R., ARAUJO, M.A., Relatório CNPq - BIC, Julho (1991)

116 RANBY, B., RABEK, J.F., The General Mechanism of Oxidative Degradation of Polymers, em Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, John Wiley & Sons, London, 1975, Cap. 3.