

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DO ENVELHECIMENTO TERMO – OXIDATIVO
DO ELASTÔMERO DE POLICLOROPRENO

ELTON LUIS GASPAROTTO DENARDIN

QUÍMICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Rio grande do Sul para a obtenção do título de Mestre em Química

Fevereiro - 2000

541.1:541.64

D391e

NS 273556

INSTITUTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março/1998 e fevereiro/2000, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e no Instituto Tecnológico do Laboratório Central de Pesquisa e Desenvolvimento (LACTEC) (Curitiba - PR), sob a orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios e co-orientação do Dr. Paulo Roberto Janissek inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Elton Luís Gasparotto Denardin

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Química.

Banca Examinadora:

- ♣ Prof. Dr. Dimitrios Samios (orientador)
Instituto de Química - UFRGS
- ♣ Dr. Gabriel Pinto de Souza
LACTEC – PR.
- ♣ Prof. Dr. Valter Stefani
Instituto de Química - UFRGS
- ♣ Prof^a. Dra. Marly A. Maldaner Jacobi
Instituto de Química - UFRGS

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Partes deste trabalho foram apresentados nos seguintes eventos científicos:

- Denardin, E.L.G.; Janissek, P.R.; Samios, D.; “Kinetics Studies of the Chloroprene Rubber Degradation Process using Multiple Scanning Methods” . VIII International Macromolecular Colloquium, Canela, setembro, 1998, abstracts, P-113.
- Denardin, E.L.G.; Janissek, P.R.; Souza, G.P. de; Samios, D.; “Análise do Envelhecimento Termo-oxidativo do Elastômero de Cloropreno Utilizando a Técnica de Análise Termogravimétrica: Influência da Atmosfera na Análise dos Processos degradativos ” . VI SEMEL –Seminário de Materiais no Setor Elétrico e 13º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Curitiba, dezembro, 1998.

Artigo referente ao trabalho de mestrado:

- Elton L.G. Denardin, Paulo R. Janissek, Gabriel P. de Souza, Dimitrios Samios , “Thermal Degradation Processes of Aged Chloroprene Rubber Studied by Thermogravimetric Analysis”, J. Therm. Anal. Cal. (submetido).

Artigo elaborado durante o mestrado, referente a aplicação da termogravimetria:

- Valter Stefani, Beatriz Cabezón, Elton L.G. Denardin, Dimitrios Samios, Tomás Torres, “Triazolephthalocyanine *versus* Phthalocyanine Nickel (II) and Cooper (II) Complexes: a Thermogravimetric (TG) Stability Study , J. Mat. Chem. (submetido)

INSTITUTO DE QUÍMICA,
ELETROQUÍMICA

À URSULA, por todos os momentos vividos juntos!!!

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Dimitrios Samios, meus sinceros agradecimentos pela orientação, interesse e incentivo durante a realização deste trabalho.
- Ao Dr. Paulo R. Janissek, pela co-orientação, apoio, compreensão e principalmente pela inicialização dentro da área de pesquisa.
- Aos colegas do Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular, pela amizade e troca de idéias neste trabalho.
- Ao Dr. Gabriel P. de Souza pelas orientações na utilização da técnica de termogravimetria (TG) e pelas medidas por ele efetuadas.
- Ao LACTEC – Instituto Tecnológico do Laboratório Central de Pesquisa e Desenvolvimento, pela viabilização dos equipamentos de termogravimetria e dureza Shore A.
- À minha mãe Nilse, que sempre deu força nas horas mais difíceis, carinho e principalmente, amor.
- Ao meu irmão Ivanir, pelo companheirismo e pela grande amizade existente entre nós.
- A todos aqueles que, de uma forma ou outra, colaboraram para que este trabalho fosse realizado.
- À CAPES, pela ajuda financeira.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

A – fator pré-exponencial da equação de Arrhenius

a_T – fator de deslocamento

CHN - Análise elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio)

CR - Borracha de policloropreno

DTG - Derivada da curva termogravimétrica

E_a – energia de ativação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)

k – constante da velocidade

m – perda de massa parcial

M_T – perda de massa total

n – ordem de reação

N_r – número do processo de perda de massa

r – coeficiente de correlação

R – constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$)

R_{max} – velocidade de degradação máxima (dm/dT) ($\%/^{\circ}\text{C}$) de cada processo de perda de massa

t – tempo

$t_{1/2}$ - tempo de semilargura

T – temperatura absoluta (Kelvin)

TG – Termogravimetria ou Análise Termogravimétrica

T_{ppm} - temperatura da porcentagem de perda de massa do processo

T_{ref} – temperatura de referência utilizada para o cálculo do fator de deslocamento a_T

T_{max} – temperatura máxima da velocidade de degradação máxima de cada processo de perda de massa

TTT – princípio da superposição transformação tempo-temperatura

α - grau de conversão (m/M_T)

$\frac{d\alpha}{dt}$ - velocidade de conversão do processo de perda de massa

Γ - variação da temperatura de degradação que está relacionada com o valor da semilargura à meia altura do pico da curva derivada

ϕ - velocidade de aquecimento (dT/dt)

ÍNDICE GERAL

PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	III
AGRADECIMENTOS.....	V
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
ÍNDICE DE TABELAS.....	XII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
1. APRESENTAÇÃO.....	1
2. INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1 Elastômero de Policloropreno.....	4
2.2 Envelhecimento e degradação termo-oxidativa.....	6
2.3. Métodos cinéticos.....	7
2.3.1. Método de Barrett ¹⁵	9
2.3.2. Método de Kissinger ¹²	10
2.3.3. Método de Osawa ¹³	12
2.3.4. Método de Samios ¹⁴	12
2.3.5. Princípio da superposição tempo-temperatura ^{20, 27, 28}	13
2.4. Dureza'.....	16
2.5. Análise Termogravimétrica (TG) ^{7, 8,}	20
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	25
3.1. Amostra.....	25
3.2. Preparação dos corpos de prova.....	25
3.3. Métodos Analíticos.....	26
3.3.1. Medidas de dureza Shore A.....	26
3.3.2. Análise Termogravimétrica (TG).....	28

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1. Estudo do envelhecimento termo-oxidativo através de medidas de dureza Shore A	29
4.2. Análise da perda de massa em estufa	31
4.3. Estudo do envelhecimento termo-oxidativo através da análise termogravimétrica (TG)	32
4.3.1. Análise das curvas TG utilizando atmosfera de nitrogênio.....	32
4.3.2. Análise das curvas TG utilizando atmosfera de ar	37
4.3.3. Influência da velocidade de aquecimento (ϕ) nas curva TG.....	40
4.4. Métodos cinéticos.....	41
4.4.1. Aplicação dos métodos matemáticos de Kissinger, Osawa e Samios.....	45
4.4.2. Aplicação do modelo matemático de Barrett.....	47
4.4.3. Aplicação da norma ASTM-E-1641-94 (anexo 3) no estudo da relação entre a porcentagem de perda de massa e a energia de ativação.....	50
4.4.4. Aplicação do princípio da superposição tempo-temperatura (TTT).....	54
5. CONCLUSÃO	60
6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Aparelho de medida de Dureza Shore A (com calibrador) (A) e indutor usado no aparelho (B).....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 2: Gráfico dos modos de TG: (a) TG isotérmica, (b) TG Quasi-isotérmica, (c) TG dinâmica ($\phi = (dT/dt) = \text{constante}$).</i>	<i>20</i>
<i>Figura 3: Curva termogravimétrica ou curva TG</i>	<i>21</i>
<i>Figura 4: Comparação entre curvas de perda de massa: a) TG e b) DTG.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 5: Termobalança TG 209 Netzsch de Análise Termogravimétrica (TG).</i>	<i>28</i>
<i>Figura 6: Medidas de dureza Shore A do elastômero de CR envelhecido nas temperaturas de 80, 110 e 140 °C para diferentes tempos de envelhecimento.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 7: Força aplicada nas medidas de dureza Shore A, conforme equação $F=0,555 + 0,075 H_A$, para o CR.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 8: Perda de massa em estufa do elastômero de policloropreno submetido ao envelhecimento termo-oxidativo para diferentes tempos e temperaturas.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 9: Curvas de TG (—) e DTG (—) para o CR não envelhecido utilizando-se as seguintes condições: $\phi = 2 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, atmosfera: nitrogênio.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 10: Curva de DTG para o elastômero de cloropreno não envelhecido após ajuste matemático das curvas utilizando-se as seguintes condições: $\phi = 2 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, atmosfera: nitrogênio.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 11: Curva TG do elastômero de policloropreno vulcanizado (mistura desconhecida) obtido na literatura, com $\phi = 20 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 12: Curvas de DTG do CR envelhecido a temperatura de 110 °C durante 800 horas com velocidade de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ e atmosfera de nitrogênio.</i>	<i>36</i>

<i>Figura 13: Gráfico da perda de massa total do CR utilizando-se a técnica TG com atmosfera de nitrogênio e $\phi= 2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento.</i>	37
<i>Figura 14: Análise termogravimétrica do CR original (—) e envelhecido a $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t=120$ horas (—) em atmosfera de ar e $\phi= 2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Curvas termogravimétricas (gráfico A) e derivadas (gráfico B)</i>	38
<i>Figura 15: Curva DTG do elastômero CR envelhecido a $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t=120$ horas em análise utilizando atmosfera de ar e $\phi= 2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ após ajuste matemático das curvas.</i>	39
<i>Figura 16: Curvas TG para o CR envelhecido a $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t=120$ horas, atmosfera de nitrogênio e diferentes velocidades de aquecimento(ϕ).</i>	40
<i>Figura 17: Curvas TG para o CR envelhecido a $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t=120$ horas, atmosfera de ar e diferentes velocidades de aquecimento(ϕ).</i>	41
<i>Figura 18: Perda de massa do CR em estufa. Envelhecimento termo-oxidativo. Diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento.</i>	54
<i>Figura 19: Curva mestra obtida através do princípio da superposição tempo-temperatura(TTT) para a perda de massa obtida em estufa</i>	55
<i>Figura 20: Energia de ativação obtida após regressão linear, através do princípio da superposição tempo-temperatura (TTT) para a perda de massa em estufa</i>	55
<i>Figura 21: Perda de massa total do CR após análise via TG em atmosfera de nitrogênio e $\phi= 2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, para diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento.</i>	57
<i>Figura 22: Curva mestra do Princípio da Superposição Tempo-Temperatura (TTT) para perda de massa via TG</i>	58
<i>Figura 23: Energia de ativação obtida após regressão linear, através do Princípio da Superposição Tempo-Temperatura para perda de massa obtida via TG.</i>	58

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela I: Caracterização do CR.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabela II :Temperaturas e tempos de envelhecimento do CR.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabela III: Temperaturas e tempos de envelhecimento do CR para medidas de dureza Shore A.</i>	<i>58</i>
<i>Tabela IV: Perda de massa do CR em estufa.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabela V: Dados experimentais para determinação dos parâmetros cinéticos, obtidos através das curvas TG para atmosfera de ar. Envelhecimento em estufa: T=140 °C e t=120 h.</i>	<i>58</i>
<i>Tabela VI: : Dados experimentais para determinação dos parâmetros cinéticos, obtidos através das curvas TG para atmosfera de nitrogênio. Envelhecimento em estufa: T=140 °C e t=120 h.</i>	<i>58</i>
<i>Tabela VII: Métodos usados na análise cinética não-isotérmica (função linear: $y=mx+c$).</i>	<i>58</i>
<i>Tabela VIII: Energia de ativação do CR envelhecido a T= 140 °C e t=120 horas, utilizando os métodos de Kissinger, Osawa e Samios para atmosfera de ar.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabela IX: Energia de ativação do CR envelhecido a T= 140 °C e t=120 horas, utilizando os métodos de Kissinger, Osawa e Samios para atmosfera de nitrogênio</i>	<i>58</i>
<i>Tabela X: Energia de ativação e fator pré-exponencial do CR original e envelhecido a T= 140 °C e t=120 horas, $\phi = 2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando o método não isotérmico de Barrett para atmosfera de ar.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabela XI: Energia de ativação e fator pré-exponencial do CR original e envelhecido a T= 140 °C e t=120 horas, $\phi = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ utilizando o método não-isotérmico de Barrett para atmosfera de nitrogênio</i>	<i>58</i>
<i>Tabela XII: Norma ASTM-E-1641-94 aplicada na análise de porcentagem perda de massa versus Ea (função linear: $y=mx+c$).</i>	<i>58</i>

Tabela XIII: Energia de ativação versus porcentagem de perda de massa do CR envelhecido a $T=140^{\circ}\text{C}$ e $t=120$ horas via TG, utilizando atmosfera de ar.....52

Tabela XIV: Energia de ativação versus porcentagem de perda de massa do CR envelhecido a $T=140^{\circ}\text{C}$ e $t=120$ horas via TG, utilizando atmosfera de nitrogênio.....53

RESUMO

Abordamos neste trabalho o estudo da degradação termo-oxidativa do elastômero de policloropreno vulcanizado (CR) comercial submetido a diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento. Este estudo foi acompanhado através da técnica de medida de dureza Shore A e também pela análise termogravimétrica (TG).

As medidas de dureza Shore A serviram para evidenciar mudanças no comportamento mecânico apresentado pelo material envelhecido em relação ao original (não envelhecido), através de alterações nos valores medidos para o CR original.

O estudo termogravimétrico objetivou analisar os processos de perda de massa existentes no material tanto original como envelhecido.

Os resultados da análise termogravimétrica foram avaliados por métodos não-isotérmicos de múltiplas varreduras (Kissinger, Osawa e Samios) e de simples Varredura (Barrett) a fim de obter os parâmetros cinéticos: energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação. Também a aplicação do Princípio da Superposição Tempo-Temperatura (TTT) foi utilizada nos dados obtidos por termogravimetria.

Os resultados observados permitem afirmar que: ocorre aumento de dureza Shore A com aumento da temperatura e tempo de envelhecimento. Na análise por termogravimetria utilizando atmosfera de ar são observados 5 processos de perda de massa no CR original e 6 processos de perda de massa para o CR envelhecido e aumento da energia de ativação com o aumento da temperatura de degradação do processo. O método de Barrett demonstra para o CR envelhecido, quando da análise TG em atmosfera de ar, existência de 2 grupos de processos de perda de massa sendo o primeiro degradativo e o segundo de queima. Na análise via TG, utilizando atmosfera de nitrogênio, são observados 3 processos de perda de massa para o CR original e 4 processos de perda de massa para o CR envelhecimento. Nesta atmosfera, através do método de Barrett, também são observados os dois grupos de processos de perda de massa.

ABSTRACT

Thermo-oxidative degradation of commercial vulcanized Polychloroprene Rubber (CR) was studied by Shore A Hardness measurements and Thermogravimetric Analysis (TG). The material was submitted at different ageing temperatures and times. Shore A hardness measurements were used to observe alteration in behaviour of the aged material in relation to original through modification of original CR values. A Thermogravimetric Analysis was used in order to analyse the mass loss process that occurred in the original and aged polychloroprene rubber.

The results thermogravimetric were evaluated by non-isothermal methods of multiple heating rate (Kissinger, Osawa and Samios) and single heating rate (Barrett) in order to obtain kinetics parameters as activation energy, pre-exponential factor and reaction order. The superposition time-temperature (TTT) was used.

The obtained results allowed to conclude that an increase of Shore A hardness occur as function of aging temperatures and times. In TG analysis using air atmosphere was observed 5 mass loss process in thre original CR and 6 to the aged CR and an increase of activation energy as a function of degradation process temperature. Barrett method shown to the aged CR, using air atmosphere in the TG analysis, 2 groups of mass loss. The 1st is degradative and 2nd burning. In TG analysis using N₂ atmosphere was observed 3 mass loss processes to the original CR and 4 to the aged CR. In this atmosphere, through Barrett methods, also are observed the two groups of mass loss processes. Increasing the heating rate (ϕ) in the TG analysis, the mass loss process show a shift to higher temperatures.

1. APRESENTAÇÃO

O Policloropreno [CR] foi descoberto em 1930 por Carothers e Collins¹ que deram este nome em analogia ao isopreno (2-metil-1,3-butadieno), sendo a primeira borracha sintética produzida comercialmente nos EUA dois anos após (1932) com o nome de Du Prene, posteriormente Neoprene, pela E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.

Policloropreno [CR] é um elastômero muito versátil, tendo uma combinação de propriedades que o capacitam a uma variedade de aplicações. Vulcanizado exhibe grande resistência à tração, deformação e abrasão. Possui também grande resistência a óleos, solventes, aquecimento, oxigênio, ozônio, calor e chama. Como exemplos de aplicações podemos citar o setor automotivo (correias, mangueiras), o setor elétrico (cobertura de fios e cabos), o setor de engenharia (tubos, janelas, portas) entre outros.

Apesar da sua resistência a diversos agentes, o CR pode ser submetido a processos de envelhecimento, nos quais as propriedades do material mudam em função do tempo. Usualmente estas mudanças são adversas, podendo ocorrer devido a vários fatores como desgaste, calor, meio oxidante, etc.

Os mais importantes tipos de energia que causam a degradação polimérica^{2, 3, 4} são: o calor, a energia mecânica e a radiação. Entre as diversas formas de degradação pode-se destacar a térmica, termo-oxidativa, mecânica, fotoquímica, degradação química ou combinações delas.

A importância da degradação está sujeita ao uso do material. Para polímeros, a degradação é freqüentemente associada a quebra da cadeia, diminuição do peso molecular e aumento da reticulação. Normalmente, a degradação envolve a modificação química do polímero em seu ambiente, modificação que na maioria das vezes diminui a performance do material polimérico.

Técnicas^{5, 6} capazes de detectar processos degradativos que ocorrem no material, ou que venham a fornecer informações úteis no esclarecimento de alterações físico-químicas sofridas em materiais poliméricos provocadas pela degradação, tem sido incansavelmente pesquisadas. Entre as diversas técnicas estão a análise térmica

dinâmico-mecânica (DMTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), e a análise termogravimétrica (TG)^{7,8,9}.

No estudo da degradação sofrida pelo CR, a análise termogravimétrica (TG) foi utilizada como técnica principal. Sua utilidade está em poder medir as alterações sofridas através da análise da perda de massa do material frente ao envelhecimento. A análise termogravimétrica fornece meios de caracterizar e analisar muitos materiais como: argilas¹⁰, óxidos metálicos, polímeros¹¹, etc., sendo possível utilizá-los para determinar o nível de pureza ou auxiliar na identificação de contaminantes e impurezas existentes no material.

A necessidade de compreender e identificar processos de degradação que ocorram em materiais poliméricos tem, atualmente, levado muitos pesquisadores a investirem seu tempo em pesquisas nesta área. A grande versatilidade do CR, principalmente no setor elétrico levou-nos a estudar o seu comportamento frente a degradação. A compreensão do comportamento degradativo sofrido pelo CR, pode fornecer dados que auxiliem na melhoria da qualidade do material.

O envelhecimento termo-oxidativo no elastômero de Policloropreno foi investigado utilizando-se duas técnicas de análise: Dureza Shore A e Análise Termogravimétrica (TG). A primeira, apresentou indicativos de modificações que pudessem estar ocorrendo no material submetido ao envelhecimento termo-oxidativo mediante alterações do valor da medida de dureza Shore A apresentado pelo material não envelhecido (original). A Segunda, forneceu informações sobre os processos de perda de massa e as conseqüentes alterações causadas pelo envelhecimento.

Com os dados obtidos através da análise termogravimétrica, utilizou-se os métodos matemáticos dinâmicos apresentados por Kissinger¹², Osawa¹³, Samios¹⁴, Barrett¹⁵ e norma ASTM-E-1641-93¹⁶ para calcular os parâmetros cinéticos dos processos de perda de massa existentes no elastômero de Policloropreno. O método da superposição tempo-temperatura (TTT)^{17, 18}, também foi aplicado ao CR envelhecido e na porcentagem de perda de massa em estufa.

O estudo do envelhecimento termo-oxidativo do elastômero de policloropreno (CR), partindo-se do material comercial teve como principais objetivos:

- a) Observar alterações no material após o envelhecimento termo-oxidativo.
- b) Utilizar as técnicas de: i) medidas de dureza Shore A, para caracterizar o material e ii) Termogravimetria (TG), para acompanhar os processos de perda de massa
- c) Acompanhar a perda de massa do elastômero por termogravimetria através dos processos existentes antes e após o envelhecimento do material.
- d) Observar o surgimento ou desaparecimento de processos existentes durante o envelhecimento termo-oxidativo.
- e) Observar as influências exercidas pelas atmosferas de ar e nitrogênio utilizadas na análise termogravimétrica.
- f) Utilizar os métodos matemáticos não-isotérmicos como Kissinger, Osawa, Samios, Barrett e norma ASTM-E-1641-94 para calcular os parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial) e suas relações com a porcentagem de perda de massa do material.
- g) Avaliar a aplicabilidade do princípio da superposição tempo-temperatura (TTT) no processo de envelhecimento através da termogravimetria e perda de massa em estufa.

2. INTRODUÇÃO TEÓRICA

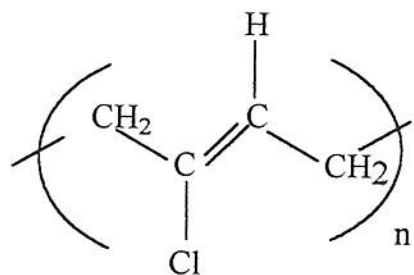
2.1 Elastômero de Policloropreno^{19, 20, 21, 22}

Policloropreno (2 – cloro – 1,3 – butadieno) foi o primeiro elastômero comercial de sucesso, cuja abreviatura internacional é CR (Chloroprene Rubber). Sua fabricação industrial foi iniciada em 1932 por Du Pont de Nemours, nos Estados Unidos com o nome comercial de Duprène, sendo posteriormente alterado para Neoprene (em português, Neopreno). Quase que simultaneamente, começou a ser produzido industrialmente na ex-URSS com o nome de Sovprene (inicialmente) e posteriormente Nairit. Além destes, também existem outros países, tais como a Alemanha (Perbunan C ou Baypren), França, Japão e México, entre outros.

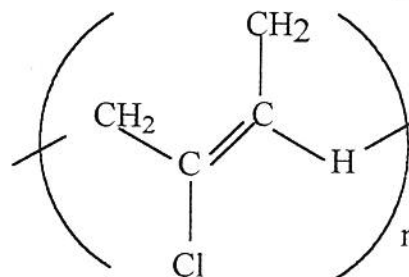
O elastômero de Policloropreno é fabricado através da polimerização por emulsão. A polimerização do cloropreno é muito rápida, devendo-se tomar precauções especiais, com baixos graus de conversão do monômero em polímero, da ordem de 30%, pois o mesmo torna-se muito reticulado, dificultando seu manuseio. Para evitar este fenômeno e poder alcançar graus maiores de conversão e pesos moleculares mais altos, utilizam-se substâncias capazes de modificar este comportamento. A primeira técnica adotada foi a incorporação de enxofre no policloropreno. No processo de síntese o enxofre atua como agente de transferência de cadeia. Este policloropreno (chamado tipo G) apresenta uma distribuição muito ampla de pesos moleculares, desde 20.000 até 950.000, com valores médios de 100.000. Posteriormente, utilizaram-se os chamados agentes modificadores da cadeia, principalmente mercaptanas, empregados também na síntese de outros polímeros através da polimerização por emulsão. Este policloropreno (chamado tipo W ou T) apresenta uma distribuição mais estreita e uniforme de peso molecular, tipicamente entre 180.000 e 200.000.

O policloropreno apresenta como unidades repetitivas da cadeia as formas 1,2; 3,4; cis-1,4 e trans-1,4, sendo que, preferencialmente ocorre a forma trans-1,4 (conforme figura abaixo).

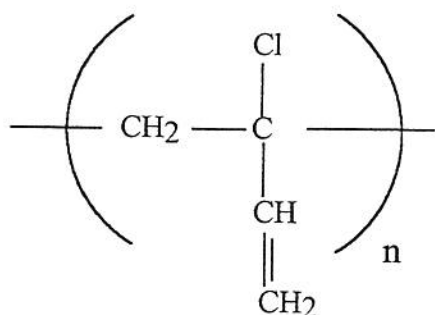
Monômeros



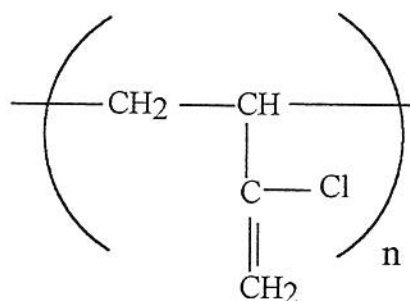
1,4 -trans



1,4-cis



1,2



3,4

O elastômero de policloropreno possui uma variedade de propriedades desejáveis. Tem excelentes propriedades mecânicas inclusive na ausência de cargas de reforço. Sua elasticidade é inferior a borracha natural em vulcanizados de dureza baixa, porém superiores a partir de dureza 60 Shore A. Apresenta boa resistência ao calor e ao ozônio. Devido a polaridade que confere o átomo de cloro, tem boa resistência a solventes hidrocarbonetos e óleos. Tem boa resistência ao fogo, não propagando a combustão e extinguindo-se a chama no material após sua retirada do fogo.

Suas aplicações são muito diversas, como exemplos podemos citar o setor automotivo (correias, mangueiras), o setor elétrico (cobertura de fios e cabos), o setor de engenharia (tubos, janelas, portas, amortecedor vibracional) entre outros.

2.2 Envelhecimento e degradação termo-oxidativa

Macromoléculas são compostos de unidades monoméricas que estão unidas umas as outras por ligações químicas. As unidades monoméricas contêm ligações químicas que formam a cadeia principal da macromolécula, unindo vários átomos ou grupos laterais a ela. Grupos laterais, se estão presentes, contêm ligações químicas adicionais. Todas estas ligações podem ser sítios reativos na degradação polimérica e várias fontes de energia podem fornecer energia necessária para quebrar as ligações.

O envelhecimento é um processo pelo qual as propriedades do material mudam em função do tempo, usualmente estas mudanças são adversas. Para materiais poliméricos, o envelhecimento pode ocorrer devido a vários fatores como desgaste, calor, meio oxidante, etc.

A aparente extensão da importância da degradação está sujeita ao uso do material. Para polímeros, a degradação é freqüentemente associada a quebra da cadeia e diminuição da massa molecular. Normalmente, a degradação envolve a modificação química do polímero em seu ambiente, modificação que muitas vezes, diminui a performance do material polimérico.

Os mais importantes tipos de energia que causam a degradação polimérica são o calor, a energia mecânica e a radiação. Entre as diversas formas de degradação pode-se destacar a térmica, termo-oxidativa, mecânica, fotoquímica, química, etc. Na maioria das vezes não é somente um fator que provoca a degradação e sim, vários deles, dependendo do ambiente em que o material está exposto.

Estas alterações nos polímeros normalmente causam a deterioração das propriedades mecânicas e outras propriedades tecnicamente importantes; como resultado, o material diminui seu valor. Assim sendo, torna-se necessário conhecer os fatores que afetam a degradação e conseqüentemente a estabilidade polimérica.

Uma variedade de métodos tem sido desenvolvido com o objetivo de investigar a estabilidade térmica de materiais poliméricos^{7,8}. Estes métodos incluem medidas das propriedades físicas, bem como, a detecção de mudanças químicas.

Budrugaac et alii^{23,24} tem desenvolvido estudos sobre o envelhecimento termo-oxidativo do elastômero de policloropreno (CR), utilizando curvas de análises térmicas (TG, DTG e DTA) demonstrando a aplicabilidade destas técnicas no estudo do envelhecimento termo-oxidativo acelerado. Os autores também sugerem um modelo cinético de degradação térmica o qual assume que a energia de ativação varia linearmente com o grau de degradação e o fator pré-exponencial e a energia de ativação relacionam-se entre si através de um efeito de compensação cinética.

2.3. Métodos cinéticos

A diversidade de métodos matemáticos capazes de descrever o comportamento cinético dos processos degradativos é muito grande. Estes métodos podem ser tanto isotérmicos como não-isotérmicos.

A cinética de reação mede o grau de conversão α em função da temperatura T que aumenta de acordo com o programa de aquecimento linear (onde $\phi = dT/dt$). Assim, o método não-isotérmico²⁵ ou método dinâmico (α em função da temperatura T ou tempo) é a base da análise térmica.

No método isotérmico⁷ analisa-se a cinética de reação em função do tempo a uma determinada temperatura.

Brudugaac e Segal²⁶ tem feito estudos da degradação térmica do elastômero de policloropreno sob condições isotérmicas e não isotérmicas.

Na técnica experimental TG, o grau de conversão (α) é medido em termos de perda ou ganho de massa, portanto

$$\alpha = \left(\frac{M_0 - M_t}{M_0 - M_f} \right) \quad (01)$$

Onde M_t é a perda de massa no tempo t , M_0 é a perda de massa no tempo zero e M_f é a perda de massa final.

No início da reação ($t=0$) e $M_0 =$ zero, portanto

$$\alpha_{TG} = \frac{M_t}{M_f} \quad (02)$$

ou simplesmente,

$$\alpha_{TG} = \frac{M}{M_T} \quad (03)$$

Onde M é a perda de massa ocorrida até o tempo t e M_T é a perda de massa total da reação. Os resultados dinâmicos experimentais (α, T) ou (α, t) podem ser estudados através de uma série de métodos. Estes métodos podem ser expressos em sua forma integral (à T constante) como f(α)=k(t-t₀) ou na sua forma diferencial dα/dt=k.g(α) onde a constante de velocidade k é dada pela equação de Arrhenius (k=A. e^{-Ea/RT}), logo

$$\frac{d\alpha}{dt} = A.e^{-\frac{E}{RT}}.g(\alpha) \quad (04)$$

Os métodos aplicados neste trabalho seguem as seguintes premissas:

- i) Assume-se que: g(α)=(1-α)ⁿ, onde n é a ordem de reação.
- ii) A dependência da temperatura é dada pela equação de Arrhenius.
- iii) O grau de conversão é proporcional a perda de massa envolvida.

Os métodos diferenciais são baseados na equação (4) e, de acordo com as premissas acima, esta equação fica:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A.e^{-\frac{E}{RT}}.(1-\alpha)^n \quad (05)$$

ou na forma logarítmica,

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = -\frac{E}{RT} + \ln A + n.\ln(1-\alpha) \quad (06)$$

Sabendo-se que $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{M_T}$ onde dm/dt corresponde ao eixo das ordenadas

da curva de TG (dm/dt vs T), M_T é obtido da integração do pico de perda de massa e α é obtido através do cálculo das áreas parciais sob o pico de TG, a equação (6) pode ser expressa por:

$$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{M_T}\right) - n \cdot \ln(1 - \alpha) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \equiv \ln k \quad (7)$$

Portanto, se n for conhecido, a equação (7) determina parâmetros cinéticos onde o gráfico de $\ln k$ vs. $1/T$ fornece uma reta de inclinação $-E_a/R$ e coeficiente linear, $\ln A$. Este método foi adaptado por Barrett¹⁵.

Neste trabalho utilizamos métodos não-isotérmicos como Barret¹⁵ e o princípio da superposição tempo-temperatura^{20, 27, 28} (método de uma única varredura), Kissinger¹², Osawa¹³ e Samios¹⁴ (método de múltiplas varreduras), sendo este último desenvolvido em nosso laboratório e utilizado para cálculos dos parâmetros cinéticos em sistemas epoxidílicos²⁹.

2.3.1. Método de Barrett¹⁵

O método de Barrett é muito utilizado na determinação dos parâmetros cinéticos. Este método fornece a seguinte expressão para a constante de velocidade:

$$k = \frac{dm/dt}{M_T - m} \quad (08)$$

ou

$$k = \left(\frac{dm}{dt}\right) \left(\frac{1}{M_T}\right) / (1 - \alpha) \quad (09)$$

ou

$$\ln k = \ln \left(\frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{M_T} \right) - \ln(1 - \alpha) \quad (10)$$

Para a ordem de reação $n=1$, aplica-se a equação (10) e para diferentes ordens de reação a equação (07). Caso não seja conhecida a ordem de reação, a eq. (07) pode ser utilizada para a estimativa da mesma.

2.3.2. Método de Kissinger ¹²

Muitas reações do tipo sólido \rightarrow sólido + gás podem ser descritas por uma equação

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1 - \alpha)^n e^{-\frac{E}{RT}} \quad (11)$$

onde $d\alpha/dt$ é a velocidade, α é a fração que reagiu (m/M_T), m é a perda de massa parcial e M_T a perda de massa total, n a ordem de reação (empírica), T a temperatura em Kelvin.

Reações deste tipo podem ocorrer por número variado de mecanismos, bem como combinações destes mecanismos. Em muitos casos que tem sido estudado, o expoente n , na equação (11) é unitário ou fracional e permanece constante através da maior parte da reação. Neste trabalho, assumimos que n permanece constante e é unitário. Se a temperatura aumenta durante a reação, a velocidade de reação $d\alpha/dt$ se elevará para um valor máximo retornando a zero após o término do reagente. O máximo da velocidade ocorre quando $d/dt (d\alpha/dt)$ for zero. Se a temperatura eleva-se a uma velocidade constante ϕ , então pela diferenciação da eq. (11) e supondo ser verdadeira a relação $d\alpha/dt = (d\alpha/dT) \cdot (dT/dt) = (d\alpha/dT) \cdot \phi$, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\phi} \right) e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (12)$$

e derivando-se em relação à temperatura, obtém-se:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{d\alpha}{dT} \left(\frac{E}{RT^2} - \frac{(d\alpha/dT)n}{(1-\alpha)} \right) \quad (13)$$

Considerando-se que a derivada é igual a zero no ponto de máximo do pico de TG, tem-se:

$$\frac{E}{RT_{r\max}^2} = (d\alpha/dT)_{\max} \cdot [n/(1-\alpha_{\max})] \quad (14)$$

Se $T_{r\max}$, $(d\alpha/dT)_{\max}$ e α_{\max} são medidos e n é conhecido, então E_a pode ser calculado. Combinando-se as equações (12) e (14) temos:

$$\left(\frac{A}{\phi} \right) e^{-\frac{E}{RT_{r\max}}} \cdot n(1-\alpha_{\max})^{n-1} = \frac{E}{(RT_{r\max}^2)} \quad (15)$$

O produto $n(1-\alpha)^{n-1}$ é independente de ϕ , porém pode ser aproximado da unidade, a equação (15) fica:

$$\frac{A}{\phi} e^{-\frac{E}{RT_{r\max}}} = \frac{E}{RT_{r\max}^2} \quad (16)$$

Fazendo o logaritmo desta equação e diferenciando-a em função de T , tem-se:

$$\ln \frac{\phi}{T_{r\max}^2} = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_{r\max}} \quad (17)$$

Assim, o método de Kissinger obtém o valor de E_a pelo gráfico de $\ln(\phi/T_{r\max}^2)$ vs. $1/T_{r\max}$ para uma série de varreduras a diferentes ϕ , onde $-E_a/R$ é a inclinação da reta.

A temperatura $T_{r\max}$ é a temperatura da amostra a qual o pico da diferencial da TG (DTG) ocorre.

2.3.3. Método de Osawa ¹³

Este método originalmente obtém a energia de ativação através da curva integral, podendo também determinar a energia de ativação através da curva diferencial DTG (derivada da curva termogravimétrica). Neste método, similar ao de Kissinger, o gráfico $\ln \phi$ vs. $1/T_{r_{max}}$ é gerado, para uma série de varreduras a diferentes velocidades de aquecimento. A inclinação da reta obtida por este gráfico é novamente $-Ea/R$ e o ponto onde intercepta o eixo das ordenadas é igual a $\ln(AEa/R) - \ln[g(\alpha_{max})]$. A equação abaixo descreve este método.

$$\ln \phi = -\frac{E}{RT_{r_{max}}} + \ln \frac{AE}{R} - \ln g(\alpha_{max}) \quad (18)$$

2.3.4. Método de Samios ¹⁴

O método de Samios foi desenvolvido em nosso laboratório a partir de experimentos de espectroscopia como espectroscopia vibracional, UV-VIS e de espalhamento de luz onde se utiliza a semilargura do pico de Rayleigh, determinada à meia altura, para a determinação do tempo de relaxação (τ) o qual está diretamente ligado à constante de velocidade k , através da relação $\tau = \frac{I}{k} = \frac{I}{Ae^{-E/RT}}$, do processo em estudo. Este método, considera que o processo sob observação é Arrheniano de primeira ordem e pode ser aplicado em resultados experimentais, utilizando-se curvas DTG produzidas via TG para diferentes velocidades de aquecimento. A semilargura a meia altura do pico de perda de massa (em graus Celsius) pode ser convertida em unidades de tempo (minutos) através da relação $\phi = \Delta T/\Delta t$, que define a velocidade de varredura (ϕ). Para diferentes velocidades de varredura, o tempo de semilargura ($t_{1/2}$) versus $T_{r_{max}}$ (°C), mostra um comportamento exponencial, o qual pode ser estudado como uma aproximação de Arrhenius. A dependência da temperatura com a constante de velocidade (k), para o mecanismo de reação controlado cineticamente é descrita então, pela equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (19)$$

e pode ser reescrita por:

$$\ln\left(\frac{1}{t_{1/2}}\right) = \ln A - \frac{E}{RT_{r \max}} \quad (20)$$

ou como,

$$\ln t_{1/2} = \frac{E}{RT_{r \max}} - \ln A \quad (21)$$

onde todos os parâmetros têm o significado usual de Arrhenius e T é a temperatura absoluta. Desta forma, usando-se o tempo de semilargura no método de Samios, a equação anterior pode ser usada para calcular a energia de ativação, através do gráfico $\ln t_{1/2}$ vs. $1/T_{r \max}$ para uma série de varreduras a diferentes velocidades de aquecimento (ϕ). A inclinação da reta obtida por este gráfico é E_a/R .

2.3.5. Princípio da superposição tempo-temperatura ^{20, 27, 28}

O princípio da superposição tempo-temperatura foi usado pela primeira vez por Boltzmann(1874) na análise das propriedades de fluência e relaxação de tensão de sólidos. Hopkinson (1877), foi o primeiro a aplicar o princípio ao problema de mudança residual em dielétricos.

Um aumento na temperatura acelera movimentos moleculares conduzindo o sistema mais rapidamente ao equilíbrio ou aparente equilíbrio e acelerando todos os tipos de processos viscoelásticos. Um modo conveniente para formular este efeito da temperatura é em termos da razão a_T da constante de tempo (tempo de relaxação τ) de uma reação particular τ para temperatura T e para valor τ_0 a uma temperatura conveniente T_0 . Para alguns casos, incluindo muitos polímeros amorfos apolares, a_T não varia com τ , de modo que mudanças na temperatura alteram a distribuição dos tempos de relaxação representando todas as possíveis reações moleculares do sistema, para valores menores ou maiores de τ mas não diferentes a ele. Tempo e temperatura afetam a viscoelasticidade apenas através do produto de a_T e tempo atual, e a_T é chamado fator deslocamento.

Apesar da visível dependência na estrutura molecular da relação entre a_T e a temperatura absoluta, relações empíricas gerais tem sido derivadas para expressar a temperatura de cada material em termos de sua temperatura de transição vítrea T_g ou alguma temperatura de referência equivalente. Dentre os muitos sucessos desta relação está a equação Williams-Landel-Ferry (WLF):

$$\log a_T = \frac{-17,44(T - T_g)}{51,6 + (T - T_g)} \quad (22)$$

Esta equação é válida para a variação de temperatura de T_g até aproximadamente $T_g + 100K$.

Com base nos trabalhos desenvolvidos por Gilham^{30, 31} et alli utilizando este princípio no tratamento de dados obtidos via DSC para resinas epoxi, adaptou-se o método, para o tratamento de dados obtidos via TG no estudo do elastômero de policloropreno.

Partindo-se da eq. (23)

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{d\alpha}{dT} = k(T)f(\alpha) \quad (23)$$

integrando a temperatura constante e logaritmando, obtém-se a eq. (24)

$$\ln \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \ln k(T) + \ln(t) \quad (24)$$

O lado esquerdo da equação acima é uma função do fator de conversão (α) apenas. Considerando (α) uma função única de Δm (eq. 01) uma nova função $F(\Delta m)$ pode ser introduzida:

$$F(\Delta m) = \ln(k_T) + \ln(t) \quad (25)$$

Análise desta equação indica que mesmos valores de $F(\Delta m)$ podem ser utilizados para diferentes pares de temperaturas e tempos de envelhecimento como indicado na eq. (26),

$$F(\Delta m) = \ln k(T_1) + \ln(t_1) = \ln k(T_2) + \ln(t_2) \quad (26)$$

Consequentemente,

$$\ln(t_1) - \ln(t_2) = \ln k(T_2) - \ln k(T_1) \quad (27)$$

Em outras palavras, para quaisquer dois processos isotérmicos [$\ln k(T_2) - \ln k(T_1)$] é uma constante. Portanto, para uma reação cineticamente controlada, considerando as curvas de duas diferentes temperaturas de degradação (T_1 e T_2) o argumento $\Delta m(t)$ da função $F(\Delta m)$ como uma função do \ln (tempo de envelhecimento) terá a mesma forma funcional embora, a curva para a temperatura T_2 seja deslocada daquela da temperatura T_1 por um fator $a = \Delta(\ln t)$ o qual significa que todas as curvas de $\Delta m(t_i)$ vs \ln (tempo de envelhecimento) a diferentes temperaturas de envelhecimento podem ser superpostas pelo simples deslocamento de cada curva ao longo do eixo \ln (tempo) relativo a curva à uma temperatura de referência determinada, por uma fator $a_T = [\ln(t_{Tref}) - \ln(t_T)]$. Considerando um mecanismo de reação cineticamente controlado, a dependência da temperatura para a constante de velocidade é dada pela relação equação de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (28)$$

onde, A é o fator pré-exponencial, Ea a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta. A equação (18) fornece a relação entre os fatores tempo e as constantes de velocidade,

$$a_T = \ln t_{(T_{ref})} - \ln t_{(T)} = \ln k(T) - \ln k(T_{ref}) \quad (29)$$

consequentemente, a eq. (30) pode ser utilizada com o objetivo de obter a energia de ativação de Arrhenius do processo de envelhecimento,

$$a_T = -\frac{E}{RT} + \frac{E}{RT_{ref}} \quad (30)$$

2.4. Dureza^{32, 33}

Define-se Dureza como a medida da resistência oposta à penetração de uma superfície, por um instrumento de dimensões determinadas e sob carga também determinada.

Os aparelhos mais comuns para esta determinação são o durômetro Shore A (figura 1), calibrado numa escala arbitrária de 0 a 100 e o durômetro Shore D.

No durômetro Shore A existe um dispositivo, o qual chamaremos de "agulha" de formato tronco cônico que sobressai da caixa do aparelho e é mantida na posição zero da escala, por ação de uma mola. Ao comprimi-la contra o corpo de prova, a "agulha" tenderá a entrar na caixa, comprimindo a mola. Este movimento é transmitido ao ponteiro da escala, portanto, quanto mais dura for a amostra, maior será a leitura na escala.

Os durômetros podem ser portáteis ou montados sobre uma base, permitindo desta maneira, leituras mais corretas.

Deverão ser feitas, no mínimo, cinco determinações em cada amostra, em posições equidistantes de 6 mm e distanciadas das bordas da amostra no mínimo 12 mm.

O corpo de prova deverá ter espessura acima de 6 mm, caso contrário, deverão ser superpostos vários corpos de prova até se atingir esta medida, porém, nestes casos os resultados não serão exatamente iguais com os obtidos com um só corpo de prova.

A leitura da Dureza deve ser feita um segundo após o aparelho ser comprimido contra a amostra ou após algum período de tempo determinado, necessário entre o fornecimento e o uso, a menos que o durômetro tenha um indicador máximo ao qual a leitura máxima é escolhida e em temperatura de 23 ± 2 °C.

Briscoe e Sebastian³⁴ tem demonstrado que a influência do tempo na medida de dureza Shore A é insignificante.

A medida de Dureza não é muito precisa, devendo haver sempre uma tolerância de ± 5 unidades nas suas especificações ou ± 3 unidades para as mais rigorosas.

O durômetro Shore D, apresenta o mesmo princípio de funcionamento do durômetro Shore A, porém a sua "agulha" é pontiaguda e é usado para composições com Dureza acima de 90 Shore A. Quando a leitura no durômetro Shore D for inferior a 20, deverá ser usado o durômetro Shore A.

O durômetro tipo Shore A apresenta como grande vantagem a praticidade e facilidade de utilização oferecida pelos modelos portáteis. No entanto, a reprodutibilidade é baixa, não sendo raro operadores diferentes encontrarem, para a mesma borracha vulcanizada valores de até 5 pontos diferentes, visto que a medida da dureza é grandemente influenciada pela carga aplicada sobre a borracha, pela velocidade de aplicação desta carga.

A utilização de modelos de bancada, com dispositivo de controle de carga aplicada, velocidade e tempo de aplicação da cargas melhoram consideravelmente a reprodutibilidade do equipamento.

Entre as vantagens da utilização de medidas de dureza estão:

- É uma propriedade que se pode determinar de forma rápida e com equipamento de baixo custo.

- É um ensaio não destrutivo, que freqüentemente pode ser realizado diretamente sobre o material acabado.

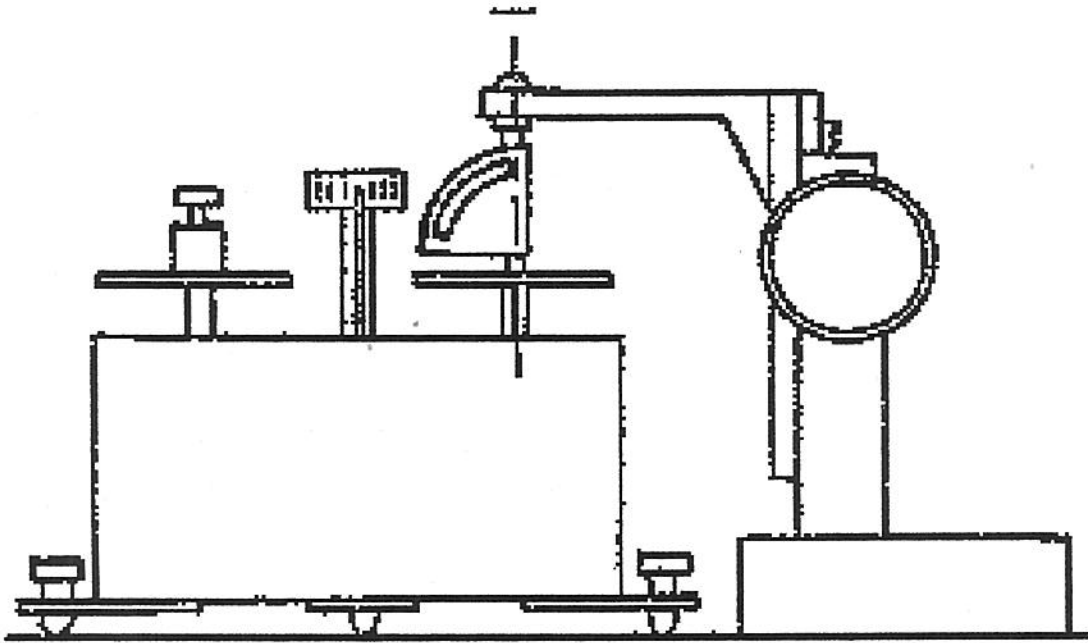
A desvantagem da utilização do durômetro tipo Shore, é que o método é empírico, não havendo boa correlação entre os valores de dureza com qualquer propriedade fundamental do composto, como por exemplo, o Módulo de Young.

Dentre as diversas aplicabilidades da dureza Shore A estão: detectar variações nas quantidades de aceleradores, densidade de reticulação, agentes de cura, cargas, plastificantes, etc.

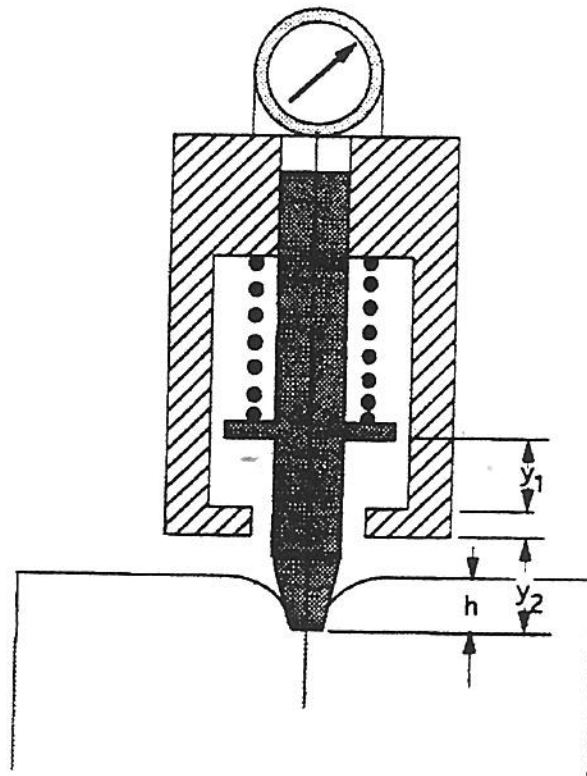
Apesar de ser um método empírico, tem-se observado na literatura a sua utilização no acompanhamento dos estudos referentes a propriedades mecânicas.

Hourston³⁵ et alli tem utilizado medidas de dureza Shore A e D no estudo de redes interpenetrantes poliméricas de poli(éter)uretano/poliestireno.

Gunatillake³⁶ et alli utilizou medidas de dureza Shore A em seu estudo da síntese e caracterização de macrodióis e o efeito da sua estrutura nas propriedades de poliuretanos.



(A)



(B)

Figura 1: Aparelho de medida de Dureza Shore A (com calibrador) (A) e indenter usado no aparelho (B)

2.5. Análise Termogravimétrica (TG) ^{7, 8, 37}

A origem da termogravimetria tem sido bastante documentada por Duval ³⁸, Keattch e Dollimore ³⁹, Wendlandt ⁴⁰ e Honda ⁴¹.

Termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra (perda ou ganho de massa) é determinada como uma função da temperatura e/ou tempo. Muitos usuários desta técnica, chamam-na de Análise Termogravimétrica utilizando como abreviatura TGA mas segundo a International Confederation of Thermal Analysis (ICTA) o recomendado é utilizar TG. Três tipos de TG são comumente usados: TG isotérmica, TG quasi-isotérmica e TG dinâmica, conforme figura 2. O aparelho é chamado de Termobalança, ou menos frequentemente, analisador termogravimétrico.

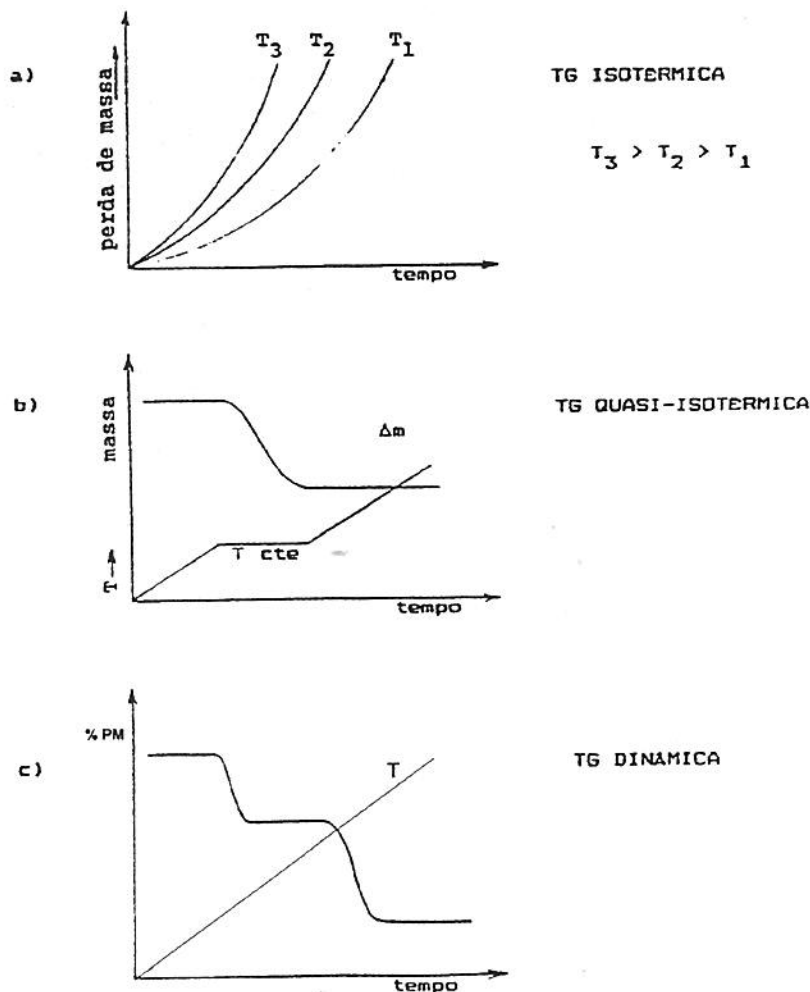


Figura 2: Gráfico dos modos de TG: (a) TG isotérmica, (b) TG Quasi-isotérmica, (c) TG dinâmica ($\phi = (dT/dt) = \text{constante}$).

Uma curva termogravimétrica ou curva TG típica (teórica) para uma reação de um material sólido do tipo $X_{(sólido)} \rightarrow Y_{(sólido)} + Z_{(gás)}$ pode ser observada na figura 3.

CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA OU CURVA TG

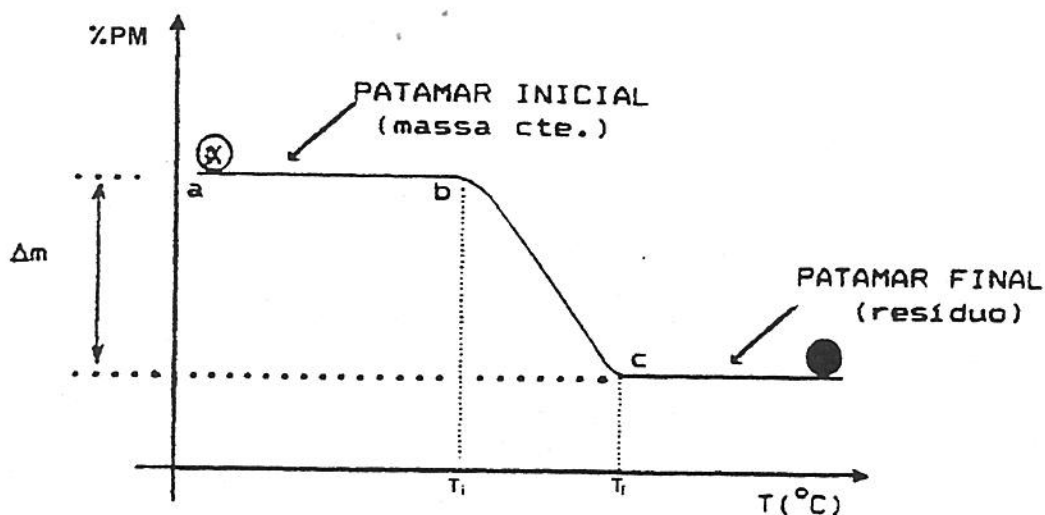


Figura 3: Curva termogravimétrica ou curva TG

$T_i \rightarrow$ é a temperatura na qual as variações acumuladas de massa totalizam o valor que a balança é capaz de detectar.

$T_f \rightarrow$ é a temperatura na qual as variações acumuladas de massa atingem o valor máximo

$T_f - T_i \rightarrow$ intervalo de reação.

Com o objetivo de visualizar melhor as etapas nas curvas termogravimétricas, a termogravimetria derivada (DTG) muitas vezes é utilizada, devendo lembrar-se que este tipo de gráfico apresenta a velocidade de perda de massa, com o tempo, dm/dt ou com a temperatura, dm/dT .

Entre as características apresentadas pelas curvas de DTG podemos destacar:

- a) Apresenta as informações de uma forma visualmente mais acessível;

- b) Apresenta área diretamente proporcional a Δm ;
- c) Permite apartir da altura do pico à qualquer temperatura obter a razão de $\Delta m/\Delta T$ naquela temperatura;
- d) Permite a pronta determinação da T_{max} (Δm está num máximo) que fornece informações sobre a temperatura onset extrapolada (T_i) e temperatura final extrapolada (T_f)

A comparação entre as curvas de perda de massa TG e DTG podem ser observadas na figura 4.

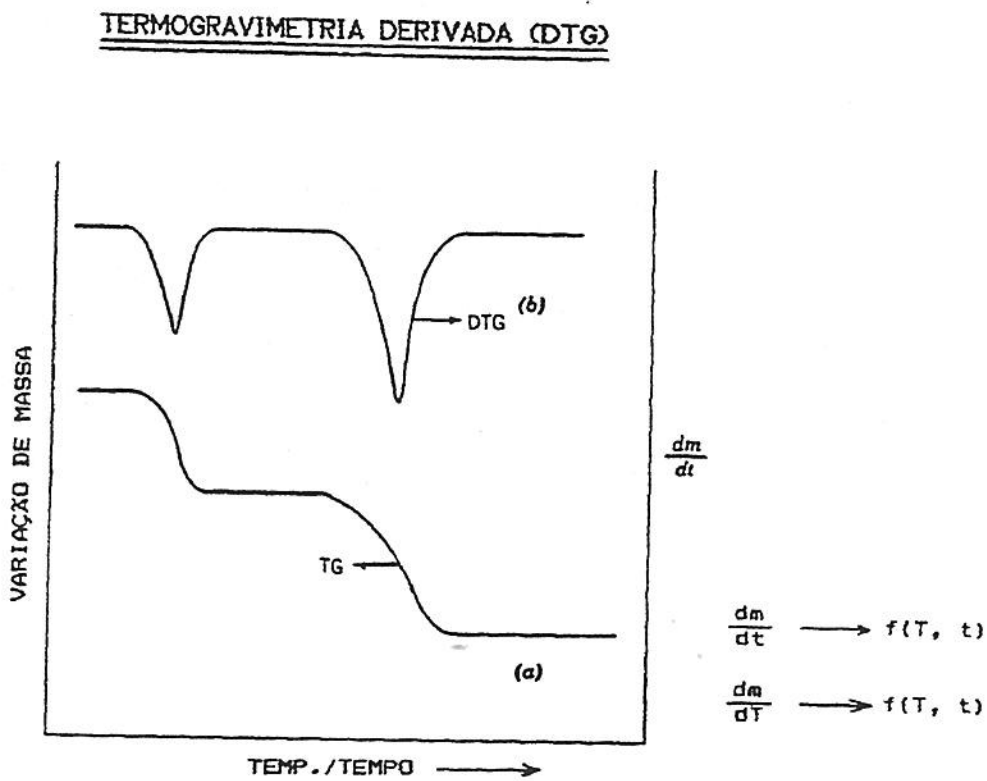


Figura 4: Comparação entre curvas de perda de massa: a) TG e b) DTG

Entre as aplicações utilizando curvas de DTG pode-se destacar:

- a) Separação de reações sobrepostas;
- b) Cálculo de Δm em reações sobrepostas;
- c) Análise quantitativa por medida da altura do pico;
- d) Distinção entre eventos térmicos quando comparada com a curva de DTA.

A análise termogravimétrica é muito utilizada no estudo de substâncias inorgânicas mas nas últimas décadas tem sido também empregada no estudo de polímeros. Entre as aplicações, podemos destacar:

- a) Comparações entre estabilidades térmicas relativas;
- b) Efeito de aditivos na estabilidade térmica;
- c) Determinação do conteúdo de aditivos;
- d) Análise quantitativa direta de sistemas de copolímeros;
- e) Estabilidade à oxidação;
- f) Estudos sobre cinética de degradação térmica também fornece dados sobre:
 - estrutura molecular e arranjo de unidades de repetição;
 - constantes de velocidade;
 - ordem de reação;
 - fatores de frequência;
 - energia de ativação da degradação.

Entre os fatores que afetam as curvas de TG estão os fatores instrumentais e as características da amostra.

Fatores instrumentais:

- taxa de aquecimento;
- atmosfera do forno;
- geometria do cadinho e forno;
- sensibilidade do caminho de registro;
- composição do cadinho.

Características da amostra:

- quantidade de amostra;
- tamanho da partícula;
- calor de reação;
- empacotamento da amostra;
- solubilidade dos gases liberados da amostra;
- natureza da amostra;
- condutividade térmica.

A análise termogravimétrica (TG) também pode ser acoplada a outras técnicas analíticas⁴². Entre estas técnicas, podemos destacar o acoplamento a: espectroscopia de infravermelho (TG-IR)^{43, 44}, espectrometria de massa (TG-MS), cromatografia gasosa (TG-GC), inclusive sendo possível acoplar mais de um técnica como termogravimetria – cromatografia gasosa – espectroscopia de infravermelho (TG-GC-IR), termogravimetria - cromatografia gasosa - espectrometria de massa (TG-GC-MS), além de outras técnicas que possibilitem melhor análise e interpretação dos resultados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Amostra

No desenvolvimento deste projeto, foram utilizadas amostras do elastômero comercial de Policloropreno, CR 4716 – ORION - norma: ASTM D 2000, Especificação: M3BC614 A14 B14 C12 EO14 EO34 F17 G21, caracterizado conforme tabela I.

Tabela I: Caracterização do CR

Ensaio	Norma	Resultado
Dureza(Shore A)	ASTM D 2240-86	63 ± 1 (fabricante: 60 ± 5)
Análise elementar (CHN) (%)		C:65,6 , H:4,9 , N: n/c , Cl*:n/d
Beilstein ⁴⁵		Chama cor esverdeada
Cinzas (%)		3,17 ± 0,28
Curva TG e DTG - CR não envelhecido		anexo 1
Espectroscopia Infravermelho		Espectro comparável ao padrão ⁴⁶ (anexo 2)

* O teor de cloro não pôde ser determinado.

3.2. Preparação dos corpos de prova

Amostras do elastômero de policloropreno foram preparadas nas dimensões de 150 mm X 150 mm X 2 mm e envelhecidas por processo termo-oxidativo em estufa FANEM, modelo 320 – SE com circulação de ar para diferentes tempos e temperaturas, conforme descrito na tabela II. As amostras foram mantidas suspensas dentro da estufa

por meio de fios de cobre, sendo retiradas alíquotas de acordo com o tempo de envelhecimento programado. O acompanhamento da perda de massa foi feito através da pesagem do material antes e após o envelhecimento.

Tabela II :Temperaturas e tempos de envelhecimento do CR

Temperatura (°C)	Tempo de envelhecimento (horas)
80	100, 200, 400, 800, 1600, 3200
110	10, 50, 100, 200, 800, 1600, 3200
140	04, 09, 24, 28, 32, 120, 536
160	0,25 , 1, 2,5 , 12, 24
180	0,12 , 0,25 , 0,42 , 1, 2,5

3.3. Métodos Analíticos

3.3.1. Medidas de dureza Shore A

As medidas de dureza Shore A, que medem a resistência oposta à penetração de uma superfície, por um instrumento de dimensões e carga determinadas foram realizadas utilizando equipamento durômetro Microtest 7206-SB, com tempos de medidas de 6 segundos, e carga de 1 kg, de acordo com a norma ASTM D 2240-97 para o elastômero de policloropreno envelhecido nas temperaturas e tempos relacionados na tabela III.

Tabela III: Temperaturas e tempos de envelhecimento do CR para medidas de dureza Shore A.

Temperatura (°C)	Tempo de envelhecimento (horas)
80	100, 200, 400, 800, 1600, 3200
110	50, 100, 200, 800, 1600
140	24, 28, 32, 120, 536

3.3.2. Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi efetuada utilizando-se equipamento Netzsch – Thermobalance TG 209 (figura 5), Controlador TASC 414/3, massa: 8 –15 mg, fluxo de gás: 15 mL.min⁻¹, atmosferas: Nitrogênio e ar, com velocidade de aquecimento (ϕ): 2 e 10 °C/min.

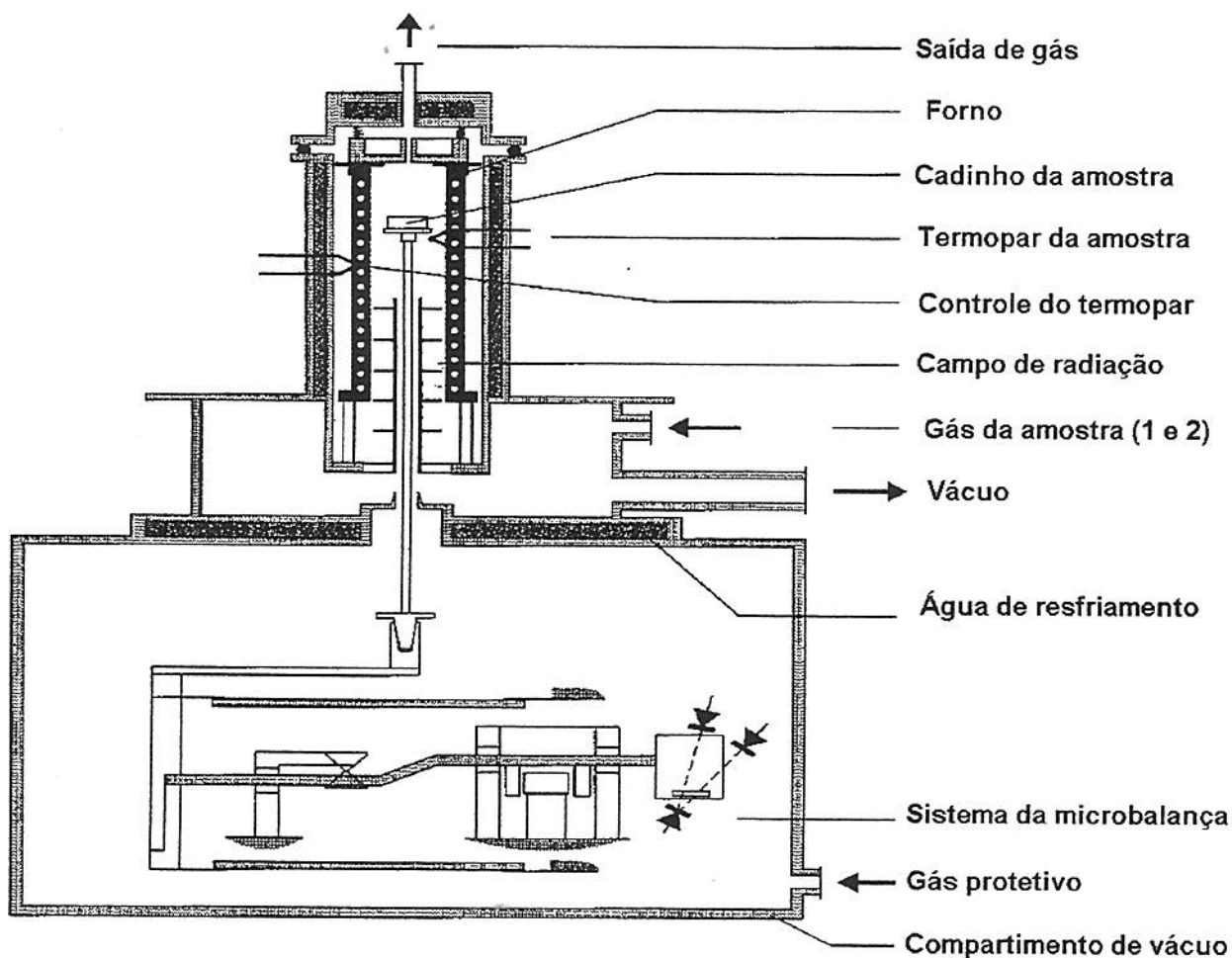


Figura 5: Termobalança TG 209 Netzsch de Análise Termogravimétrica (TG).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo do envelhecimento termo-oxidativo através de medidas de dureza Shore A

O envelhecimento termo-oxidativo do CR foi acompanhado através de medidas de dureza Shore A, de acordo com a norma ASTM D 2240-97 em durômetro modelo: Microtest 7206-SB, com tempo de medida de 6 segundos. O tempo de 6 segundos refere-se ao tempo no qual o marcador do medidor permanece constante.

A figura 6 apresenta o comportamento do CR frente ao envelhecimento termo-oxidativo para o material envelhecido nas temperaturas de 80, 110 e 140 °C, para diferentes tempos de envelhecimento. Segundo a norma ASTM D 2240-97, valores superiores a 90 Shore A devem ser desprezados, pois estão além da confiabilidade do equipamento para as medidas de dureza. Analisando a figura 6, observa-se o aumento da dureza com o aumento do tempo de envelhecimento para todas as temperaturas analisadas. Em temperaturas mais altas, a taxa de elevação da dureza ocorre em tempos de envelhecimento menores em relação a temperaturas mais baixas.

A relação entre a força aplicada (F) e a dureza Shore A, é dada pela equação $F = 0,550 + 0,075H_A$, sendo F a força aplicada, em Newtons e H_A o valor medido para a dureza Shore A, cujos resultados podem ser visualizados na figura 7.

Apesar da técnica de medida de dureza Shore A não especificar que alterações estão ocorrendo no material durante o envelhecimento, a mesma apresenta indicativos de que o material sofreu transformações durante o envelhecimento, o qual pode ser constatado pelo aumento dos valores medidos e da força aplicada. A informação fornecida pelas medidas de dureza Shore A, de que o material tornou-se mais rígido, será de grande valia durante uma possível utilização prática deste material. A utilização do material baseado em sua dureza inicial pode tornar-se inadequada no momento que ocorrer elevação. Um exemplo, é a utilização do CR como vedante, o “endurecimento” do material ocasionará, provavelmente, a deficiência na vedação, provocando vazamento do conteúdo existente.

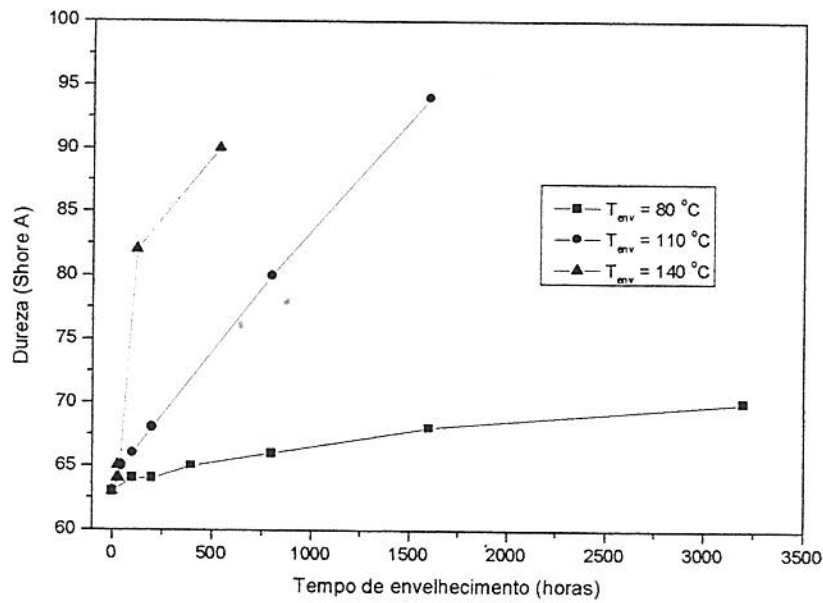


Figura 6: Medidas de dureza Shore A do elastômero de CR envelhecido nas temperaturas de 80, 110 e 140 °C para diferentes tempos de envelhecimento.

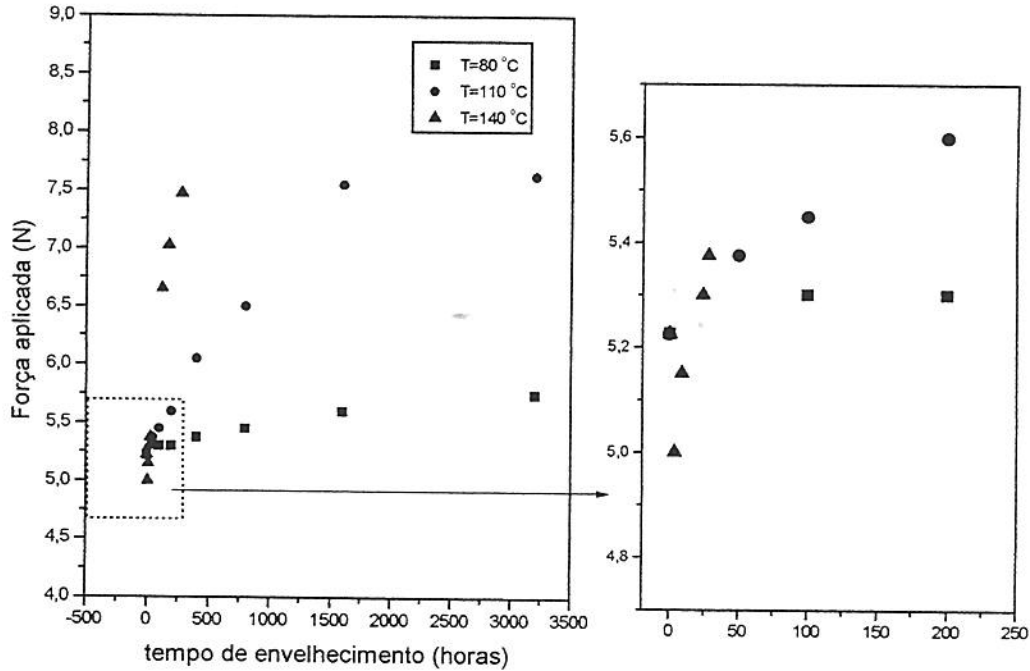


Figura 7: Força aplicada nas medidas de dureza Shore A, conforme equação $F=0,555 + 0,075 H_A$, para o CR

4.2. Análise da perda de massa em estufa

A perda de massa ocorrida em estufa durante o envelhecimento termo-oxidativo está representada na tabela IV e na figura 8. Através da análise da tabela e consequentemente da figura 8, constata-se o aumento da porcentagem de perda de massa com o aumento da temperatura e do tempo de envelhecimento. O aumento da temperatura ocasiona maior perda de massa em menores tempos de envelhecimento.

Tabela IV: Perda de massa do CR em estufa.

T=110 °C		T=140 °C		T=160 °C		T=180 °C	
Tempo (horas)	Perda Massa (%)	Tempo (horas)	Perda Massa (%)	Tempo (horas)	Perda Massa (%)	Tempo (horas)	Perda Massa (%)
50	1,24	4	1,47	0,25	1,35	0,125	1,18
100	1,33	9,5	1,67	1	2,53	0,25	1,69
200	1,56	28	1,98	2,5	3,25	0,42	2,3
400	1,69	32	2,06	12	4,07	1	2,68
800	2,4	120	3,81	24	6,89	2,5	4,07
1600	3,49	167	4,11				
3200	7,7	264	4,66				
		536	8,63				

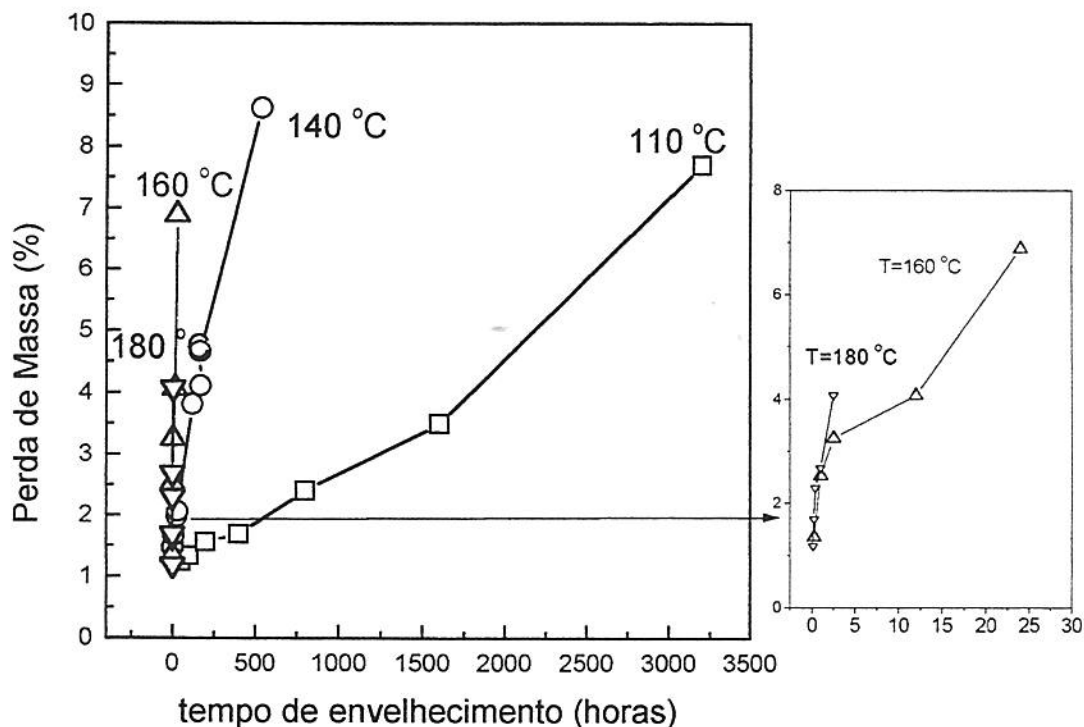


Figura 8: Perda de massa em estufa do elastômero de policloropreno submetido ao envelhecimento termo-oxidativo para diferentes tempos e temperaturas.

4.3. Estudo do envelhecimento termo-oxidativo através da análise termogravimétrica (TG)

O estudo do envelhecimento termo-oxidativo do elastômero de policloropreno (CR) utilizando a técnica de termogravimetria (TG) foi efetuado utilizando-se atmosferas de ar e nitrogênio e velocidades de aquecimento (ϕ) de 2 e 10 °C.min⁻¹. As atmosferas de nitrogênio e de ar foram utilizadas com o objetivo de observar as influência das atmosferas sobre o CR durante a análise via TG

4.3.1. Análise das curvas TG utilizando atmosfera de nitrogênio

Como exemplo do gráfico obtido através da análise termogravimétrica (curva termogravimétrica e DTG) para o CR não envelhecido utilizando-se velocidade de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio é apresentado na figura 9 e após ajuste matemático das curvas (separação dos processos) na figura 10.

Na escala do gráfico TG% (porcentagem perda de massa) vs Temperatura (ou tempo), o valor 100% refere-se ao material inicial (sem perda de massa) e 0% é a perda de massa total durante a análise.

Na figura 9, observa-se pela curva de TG, a presença de vários processos de perda de massa, sem intermediários estáveis entre eles. Utilizando-se atmosfera inerte durante a análise de TG, nenhum outro processo de perda de massa é observado a temperaturas superiores a 550 °C. Para melhor visualização dos processos de perda de massa utiliza-se a curva de DTG, verifica-se nitidamente a presença de dois processos de perda de massa, porém o primeiro não apresenta um pico simétrico, sugerindo presença de mais de um processo na mesma região, possivelmente sobreposto.

A utilização do ajuste matemático das curvas multigaussianas (separação dos processos) pode ser observada na figura 10. Por este procedimento verifica-se a existência de dois processos de perda de massa na mesma região; um em temperatura próxima a 287 °C e outro à temperatura próxima a 292 °C. O terceiro processo de perda de massa ocorre em temperatura superior, 380 °C.

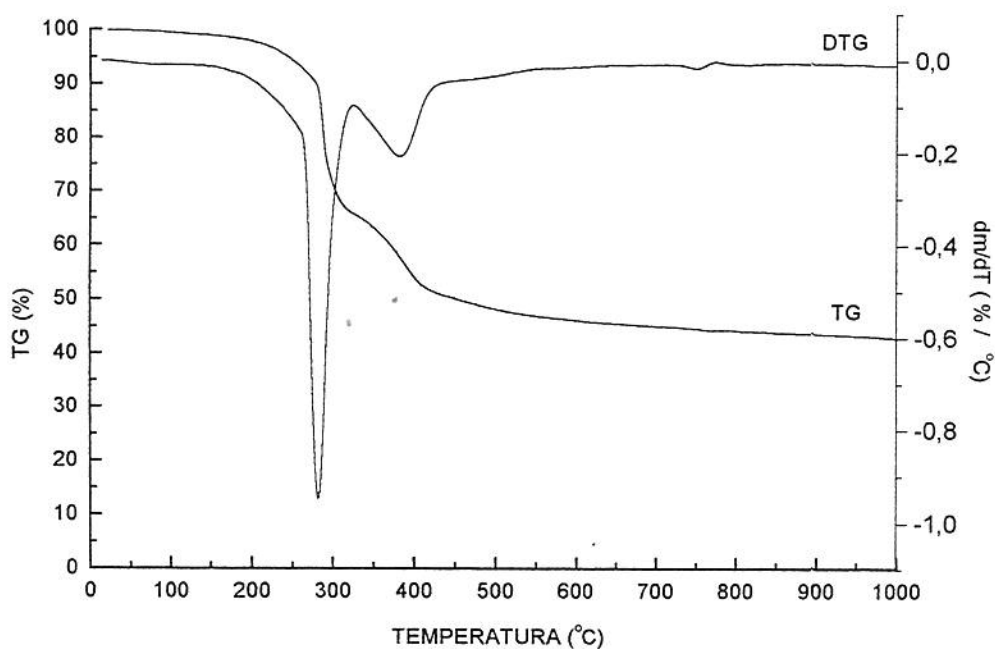


Figura 9: Curvas de TG (—) e DTG (---) para o CR não envelhecido utilizando-se as seguintes condições: $\phi = 2 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: nitrogênio.

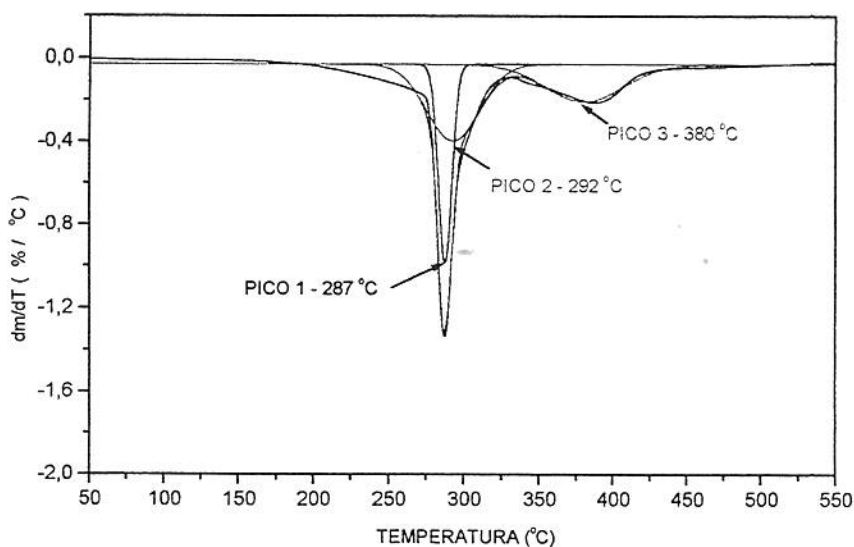


Figura 10: Curva de DTG para o elastômero de cloropreno não envelhecido após ajuste matemático das curvas utilizando-se as seguintes condições: $\phi = 2 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: nitrogênio.

Kaisersberger et all⁴⁷ apresentam gráfico das curvas de TG/DTG do CR vulcanizado (composição desconhecida), utilizando velocidade de aquecimento $\phi = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, conforme observado na figura 11, cujos resultados podem ser comparados com os obtidos por nós (resultados entre parênteses) utilizando velocidade de aquecimento $\phi = 2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (figuras 10 e 15). Na figura 11, observam-se 4 processos de perda de massa (picos) cuja descrição, segundo os autores, segue abaixo:

- pico a 257 °C (pico a 292 °C – fig. 10): perda de plastificante;
- pico a 332 °C (pico a 287 °C – fig.10): 1ª etapa da pirólise do policloropreno vulcanizado. Perda de massa brusca, típica da separação de HCl (reação autocatalítica);
- pico a 444 °C (pico a 380 °C – fig. 10): 2ª etapa da pirólise do policloropreno. Perda de massa do CR combinada com a perda de HCl da 1ª etapa;
- pico a 787 °C (picos a 470 e 506 °C – fig. 15): queima de fuligem (típica do CR) e negro de fumo adicionado a mistura.

Nesta análise foi utilizado pelos autores a atmosfera inerte (N_2) até a temperatura de 700 °C e atmosfera de ar após a referida temperatura.

Durante a decomposição do elastômero via TG, os picos da temperatura da derivada DTG são dependentes da velocidade de aquecimento ϕ e são diferentes para polímeros e misturas ou vulcanizados. Apesar de não conhecermos a composição correta do CR utilizado na análise termogravimétrica e na literatura algumas comparações entre as curvas DTG da literatura e experimental podem ser feitas. A sobreposição dos picos a 287 e 292 °C na TG experimental sugere que o plastificante utilizado no CR e a 1ª etapa da pirólise do policloropreno apresentam valores semelhantes de energia de ativação, o que será confirmado pelos valores apresentados nas tabelas VIII e IX, enquanto que na curva DTG da literatura, os dois picos ocorrem a temperaturas muito afastadas indicando energia de ativação diferentes entre os respectivos picos (processos).

O pico 444 °C (literatura) é o mesmo observado na curva DTG experimental para velocidade de aquecimento $\phi = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ que está na tabela VI(processo 4). Utilizando-se $\phi = 2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ este pico é observado a 380 °C (experimental). Aumentando-se a velocidade de aquecimento este pico será deslocado para temperaturas superiores.

Utilizando-se atmosfera de ar durante a análise TG, o pico observado a 787 °C (literatura) é deslocado para temperaturas mais baixas 470 e 506 °C (experimental). Na curva DTG experimental é possível observar os dois processos ligeiramente sobrepostos (fuligem e negro de fumo) enquanto que na curva DTG da literatura os processos são totalmente sobrepostos.

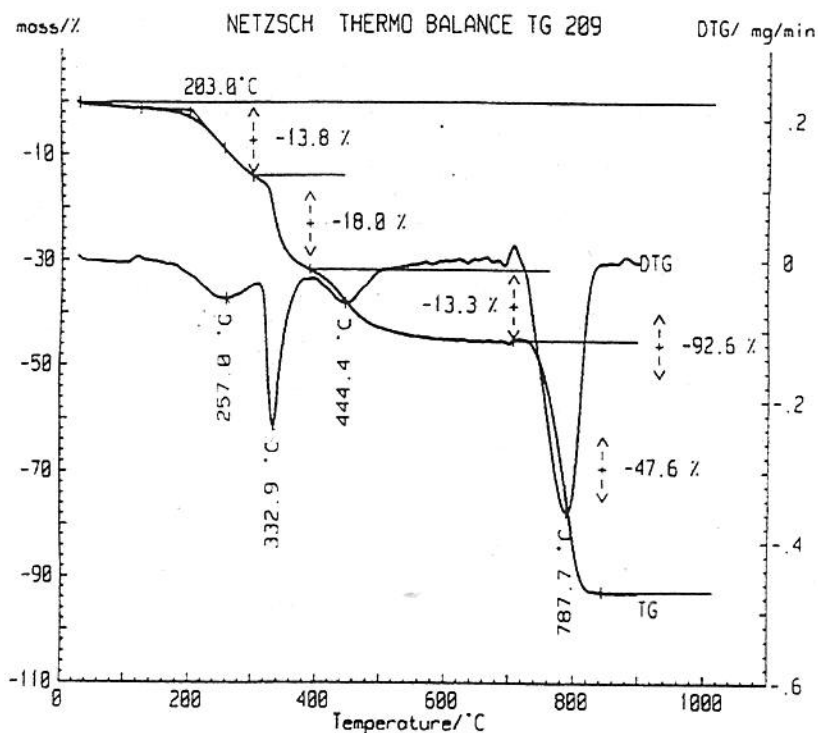


Figura 11: Curva TG do elastômero de policloropreno vulcanizado (mistura desconhecida) obtido na literatura, com $\phi = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Comparando-se as figuras 10 e 11, os mesmos processos de perda de massa são observados em atmosfera inerte para o material não envelhecido. Porém, para o material envelhecido principalmente em grandes tempos ou temperaturas mais altas, um novo processo de perda de massa é observado em temperatura próxima a 100 °C, como

verifica-se na figura 12. Também no material envelhecido não é observado processos de perda de massa acima de 550 °C quando é utilizada a atmosfera de nitrogênio na análise.

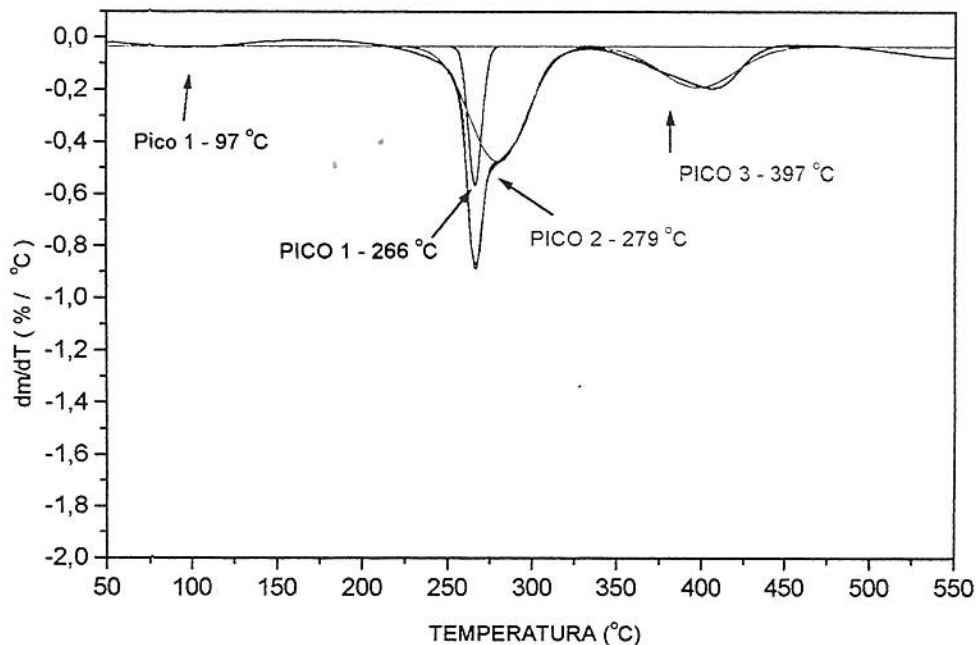


Figura 12: Curvas de DTG do CR envelhecido a temperatura de 110 °C durante 800 horas com velocidade de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio.

Como padronização dos processos de perda de massa, convencionou-se numerar como processo 1 (pico 1), o processo que aparece no material envelhecido, próximo a 100 °C e não o primeiro processo observado no material não envelhecido. Os demais processos são numerados de acordo com o seu surgimento, à medida que a temperatura aumenta durante a análise TG.

Tanto o material envelhecido como o não envelhecido apresenta sobreposição dos processos 2 e 3.

Os resultados obtidos para o material envelhecido através da técnica de TG para tempos e temperaturas diferentes, utilizando-se nitrogênio como gás de análise e velocidade de aquecimento (ϕ) de 2 °C.min⁻¹ podem ser visualizado na figura 13.

Observando esta figura, verifica-se a diminuição da porcentagem de perda de massa total durante a análise por TG com o aumento da temperatura ou com o tempo de envelhecimento. Este comportamento sugere modificações na estrutura do material, ocorridas durante o envelhecimento em estufa. Estas modificações podem ser devido a perdas de materiais que estão presentes na composição (plastificantes, antioxidantes, etc.), a ocorrência de reticulação (cross-linking) ou ambas.

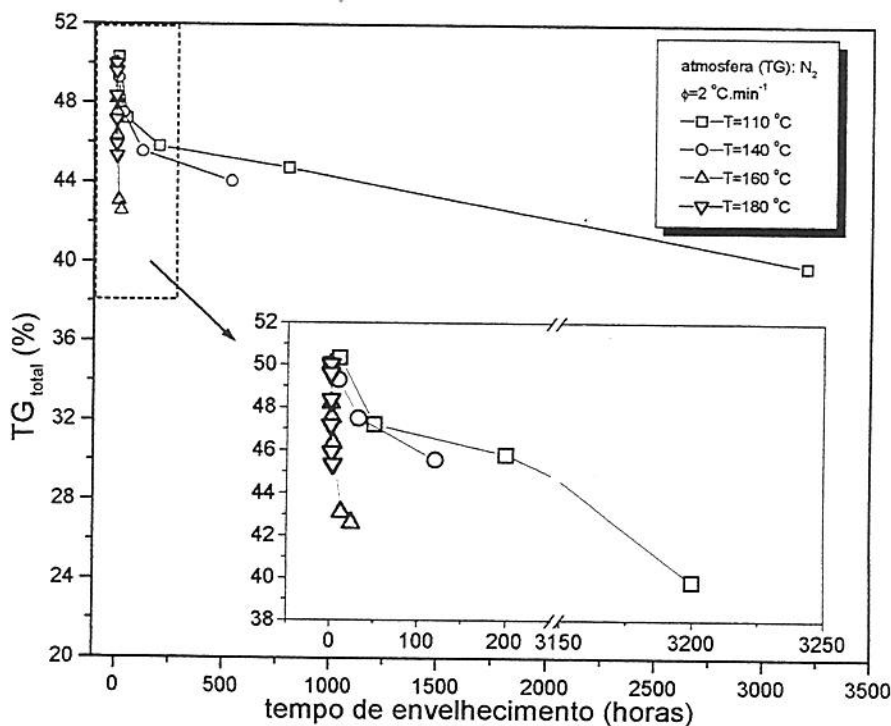


Figura 13: Gráfico da perda de massa total do CR utilizando-se a técnica TG com atmosfera de nitrogênio e $\phi=2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento.

4.3.2. Análise das curvas TG utilizando atmosfera de ar

O comportamento do elastômero de policloropreno original e o envelhecido a 140 °C e 120 horas durante a análise termogravimétrica utilizando-se atmosfera de ar como gás durante a análise e $\phi=2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ é apresentada na figura 14. No gráfico A são apresentadas as curvas termogravimétricas e no gráfico B as respectivas derivadas. Através da análise desta figura, observa-se que até aproximadamente 550 °C ocorreu a quase totalidade da perda de massa, tanto para o material original como o envelhecido.

A melhor comparação entre material original e o envelhecido está no gráfico B. Através deste gráfico, observam-se os processos de perda de massa existentes sendo que o material envelhecido apresenta um processo a mais, localizado próximo a 100 °C. Com exceção do processo 4, os outros processos ocorrem em temperaturas mais baixas para o material envelhecido em relação ao original. Os processos 5 e 6 aqui observados, referem-se ao pico observado a $T=787$ °C da figura 11. Através da análise da figura 11 e 14, verifica-se que a utilização da atmosfera de ar desde o início da análise provoca o deslocamento dos picos para temperaturas mais baixas.

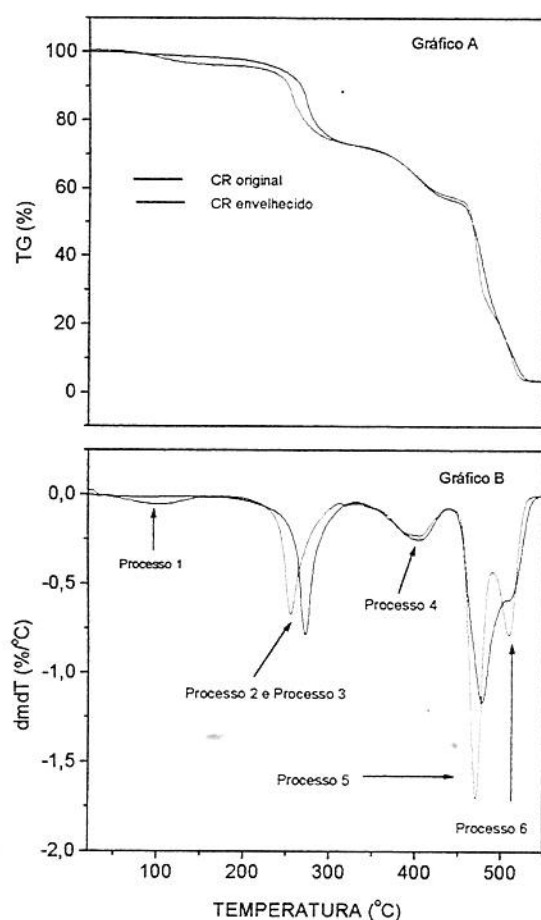


Figura 14: Análise termogravimétrica do CR original (—) e envelhecido a $T=140$ °C e $t=120$ horas (---) em atmosfera de ar e $\phi=2$ °C.min⁻¹. Curvas termogravimétricas (gráfico A) e derivadas (gráfico B)

A figura 15 apresenta a curva DTG após ajuste matemático das curvas do elastômero CR envelhecido a 140 °C e 120 horas, obtida da análise utilizando-se atmosfera de ar e $\phi = 2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Neste gráfico, visualiza-se melhor a separação dos processos de perda de massa, principalmente nos processos 2 e 3, onde observa-se a sobreposição destes processos. O mesmo comportamento é observado para outros tempos e temperaturas de envelhecimento.

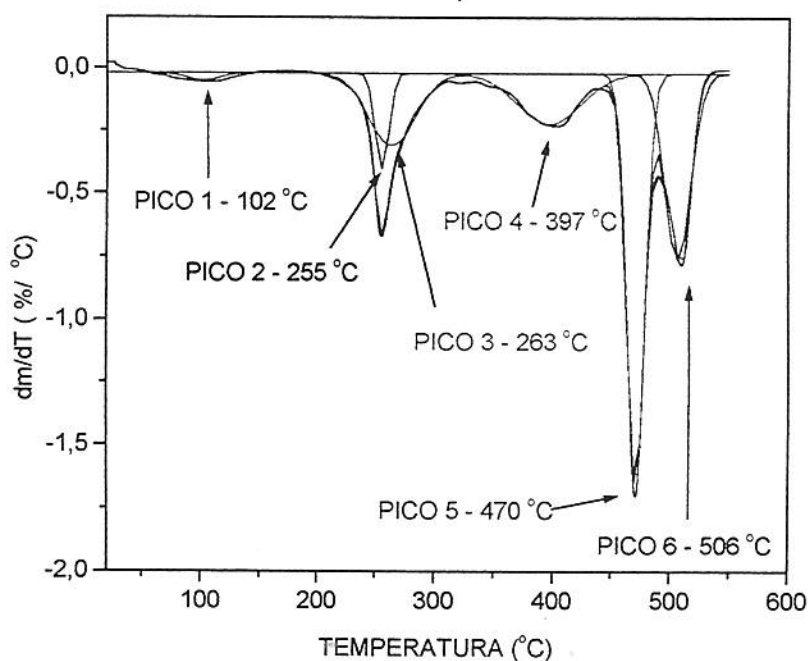


Figura 15: Curva DTG do elastômero CR envelhecido a $T=140 \text{ }^\circ\text{C}$ e $t=120$ horas em análise utilizando atmosfera de ar e $\phi= 2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ após ajuste matemático das curvas.

4.3.3. Influência da velocidade de aquecimento (ϕ) nas curva TG

A influência da velocidade de aquecimento (ϕ) nas curvas de TG está demonstrada nas figuras 16 (atmosfera de nitrogênio) e 17 (atmosfera de ar) para o CR envelhecido em $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t=120$ horas.

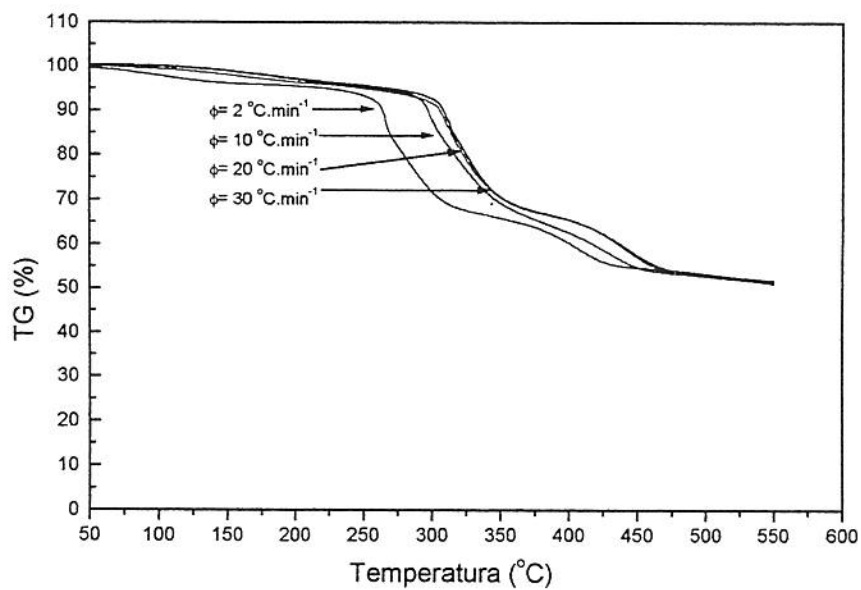


Figura 16: Curvas TG para o CR envelhecido a $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t=120$ horas, atmosfera de nitrogênio e diferentes velocidades de aquecimento(ϕ).

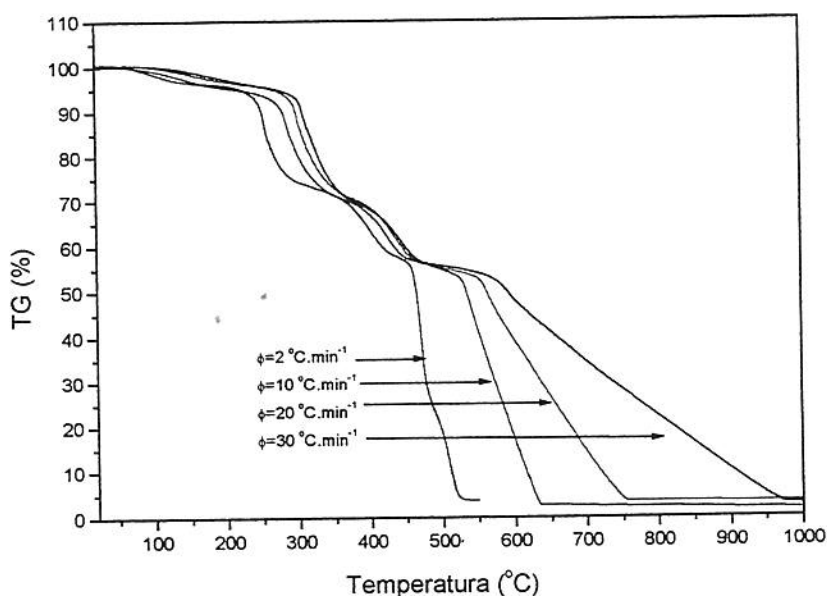


Figura 17: Curvas TG para o CR envelhecido a T=140 °C e t=120 horas, atmosfera de ar e diferentes velocidades de aquecimento(ϕ).

As figuras 16 e 17 apresentam o deslocamento das curvas TG para temperaturas superiores, tanto em atmosfera de nitrogênio quanto em atmosfera de ar.

Pimentel et alli²⁵ tem estudado a influência da velocidade de aquecimento em curvas DTG, demonstrando que velocidades de aquecimento maiores produzem um deslocamento dos picos para a região de mais alta temperatura bem como, aumento da largura dos picos.

Alguns fatores que também podem provocar o deslocamento dos processos são a geometria do forno e a posição do termopar com relação ao cadinho, a condutividade térmica e a quantidade de amostra.

4.4. Métodos cinéticos

Os métodos utilizados em cinética não-isotérmica foram apresentados no capítulo 2.3 e serão aplicados agora, aos dados experimentais para o cálculo dos

parâmetros de Arrhenius (energia de ativação (E_a), fator de frequência (A) e ordem de reação (n)). Serão usados os métodos baseados em múltiplas varreduras (Kissinger, Osawa e Samios) e o método de uma varredura (Barrett). Estes métodos fornecerão os parâmetros cinéticos dos processos de perda de massa observados nas curvas de DTG, tanto para o material envelhecido como o original. Além destes métodos, será aplicado o princípio de superposição tempo-temperatura (TTT) para a perda de massa total do CR obtida na análise via TG utilizando atmosfera de nitrogênio.

Os métodos de Kissinger, Osawa e Samios assumem a ordem de reação como sendo unitária ($n=1$), o qual nem sempre é o caso e tendo comportamento Arrheniano. Para o cálculo dos parâmetros cinéticos através de múltiplas varreduras, utilizou-se amostras de policloropreno comercial envelhecido em estufa à temperatura de 140 °C e tempo de 120 horas. Para a análise termogravimétrica utilizaram-se as atmosferas de ar e nitrogênio com velocidades de aquecimento (ϕ) de 2, 10, 20 e 30 °C.min⁻¹.

O método de Barrett fundamenta-se no ajuste da curva de DTG, através do uso da equação diferencial $\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}(1-\alpha)^n$, onde, $d\alpha/dt$ é a velocidade de perda de massa do processo, α é o grau de conversão obtido pela equação $\alpha = \frac{m}{M_T}$, sendo, m é a perda de massa parcial, M_T a perda de massa total do processo e os demais parâmetros são os mesmos descritos para a equação de Arrhenius. Os parâmetros obtidos por este método são: a energia de ativação (E_a), a ordem de reação (n) e o fator pré-exponencial (A). Na análise por este método, utilizou-se amostra de policloropreno comercial envelhecido em estufa à temperatura de 140 °C e tempo de 120 horas. Para a análise termogravimétrica utilizou-se as atmosferas de ar, com velocidade de aquecimento (ϕ) de 2 °C.min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio, com velocidade de aquecimento (ϕ) de 2 e 10 °C.min⁻¹.

Os dados experimentais necessários para a determinação da energia de ativação e demais parâmetros cinéticos, de acordo com os diferentes métodos matemáticos citados anteriormente para o material original e envelhecido, são resumidos na tabela V (atmosfera de ar) e tabela VI (atmosfera de nitrogênio).

Tabela V: Dados experimentais para determinação dos parâmetros cinéticos, obtidos através das curvas TG para atmosfera de ar. Envelhecimento em estufa: T=140 °C e t=120 h.

		Original	Envelhecido			
		ϕ (°C.min ⁻¹)	ϕ (°C.min ⁻¹)			
Nr		2	2	10	20	30
1	Trmax		102	145	161	190
	Rmax		0,024	0,036	0,033	0,050
	Γ		16,4	58,1	73,7	112,6
2	Trmax	272	255	289	305	314
	Rmax	0,372	0,305	0,202	0,236	0,221
	Γ	11,4	6,6	12,0	12,3	13,5
3	Trmax	273	260	304	322	335
	Rmax	0,122	0,231	0,187	0,195	0,216
	Γ	43,7	23,4	29,5	35,0	30,3
4	Trmax	398	397	421	432	436
	Rmax	0,191	0,162	0,171	0,186	0,168
	Γ	29,5	31,4	32,1	31,1	30,7
5	Trmax	477	470	551	574	603
	Rmax	0,835	1,302	0,426	0,159	0,084
	Γ	16,1	8,9	23,7	18,1	29,3
6	Trmax	510	506	604	657	779
	Rmax	0,415	0,591	0,398	0,226	0,129
	Γ	14,9	12,9	24,6	79,5	206,7

$\Gamma = ^\circ\text{C}$, Trmax = °C, Rmax = dm/dT (%/ °C)

Os dados apresentados na tabela V para o CR envelhecido em T=140 °C e tempo de 120 horas, demonstram o deslocamento do pico da temperatura máxima de perda de massa (Trmax) do processo, para temperaturas superiores com o aumento da velocidade de aquecimento (ϕ), conforme observado anteriormente para as curvas TG da figura 17. Este comportamento é observado para todos os 6 processos de perda de massa do CR envelhecido durante a análise via TG com atmosfera de ar.

Análises comparativas entre o material original e o envelhecido para $\phi = 2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ apresentam Trmax maior no CR original do que no envelhecido. A mesma tendência é observada para a semilargura Γ , onde somente o quarto processo apresenta menor semilargura para o material original em relação ao envelhecido. Este

comportamento evidencia a maior resistência do CR original à temperatura em relação ao envelhecido, pois os processos ocorrem em temperaturas mais altas, bem como a perda de massa é mais lenta.

A tabela VI apresenta 4 processos de perda de massa para o CR envelhecido e 3 processos de perda de massa para o original, após análise via TG utilizando atmosfera de nitrogênio. Nesta tabela, observa-se o mesmo comportamento produzido pelo aumento da velocidade de aquecimento ϕ na atmosfera de ar (tabela V) para o material envelhecido. Apesar de termos somente duas velocidades de aquecimento ϕ para o CR original, a mesma tendência é observada.

Análise da semilargura, para o material original, apresenta maior valor de Γ para $\phi=2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em relação a $\phi=10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e menor valor de R_{max} (velocidade de perda de massa). Isto sugere que o processo de perda de massa para $\phi=2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ é menor do que em $\phi=10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabela VI: : Dados experimentais para determinação dos parâmetros cinéticos, obtidos através das curvas TG para atmosfera de nitrogênio. Envelhecimento em estufa: $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t=120\text{ h}$.

Nr		Original		Envelhecido			
		ϕ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	ϕ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	ϕ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	ϕ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	ϕ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	ϕ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)
		2	10	2	10	20	30
1	Trmax			100	167	217	203
	Rmax			0,017	0,017	0,019	0,013
	Γ			23,9	44,0	50,6	61,7
2	Trmax	287	323	265	299	312	311
	Rmax	0,763	0,818	0,628	0,284	0,288	0,261
	Γ	5,2	5,0	2,7	7,2	8,9	6,3
3	Trmax	292	330	282	321	328	326
	Rmax	0,293	0,341	0,337	0,296	0,266	0,350
	Γ	20,5	17,0	22,6	26,7	24,8	22,1
4	Trmax	380	429	399	416	437	436
	Rmax	0,143	0,151	0,119	0,123	0,151	0,139
	Γ	30,4	28,1	27,1	37,3	29,7	32,3

$\Gamma = ^{\circ}\text{C}$, Trmax = $^{\circ}\text{C}$, Rmax = dm/dT ($\%/^{\circ}\text{C}$)

Os parâmetros experimentais necessários para a determinação da energia de ativação de acordo com os diferentes métodos estão listados, resumidamente, na tabela VII.

Tabela VII: Métodos usados na análise cinética não-isotérmica (função linear: $y=mx+c$).

Método	Y	X	Inclinação = m	Referência
Kissinger	$\ln [\phi / (T_{rmax}^2)]$	$1 / T_{rmax}$	$- Ea/R$	12
Osawa	$\ln \phi$	$1 / T_{rmax}$	$- Ea/R$	13
Samios	$\ln t_{1/2}$	$1 / T_{rmax}$	Ea/R	14
Barrett	$\ln k$	$1/T$	$-Ea/R$	15

$R=8.3 \times 10^{-3} \text{ J.K.mol}^{-1}$, $t_{1/2} = \Gamma/\phi \text{ s}$, $k= ((dm/dt) / (M_T - m))$

M_T = perda de massa total

m = perda de massa parcial

4.4.1. Aplicação dos métodos matemáticos de Kissinger, Osawa e Samios

Os resultados obtidos para os parâmetros cinéticos empregando os métodos matemáticos de Kissinger, Osawa e Samios (métodos de múltiplas varreduras), para o CR envelhecido em temperatura de 140 °C e tempo de 120 horas são apresentados nas tabelas VII e VIII. As análises de TG foram feitas em atmosferas de ar (tabela VIII) e nitrogênio (tabela IX), com velocidades de aquecimento (ϕ) de 2, 10, 20 e 30 °C.min⁻¹.

Os valores de energia de ativação observados na tabela VIII para o CR envelhecido, apresentam aumento da energia de ativação com aumento da temperatura até o quarto processo de perda de massa, para os três métodos dinâmicos empregados. Os processos de perda de massa 5 e 6, apresentam comportamento diferente do esperado, com valores menores de energia de ativação em relação aos processos de perda de massa anteriores. Porém, ocorrendo em temperaturas superiores aos mesmos, inclusive não sendo possível calcular a energia de ativação do processo 6 pelo método de Samios.

Os valores obtidos para os processos de perda de massa 2 e 3 são semelhantes o que explica a sobreposição destes processos observada nas curvas de DTG.

Tabela VIII: Energia de ativação do CR envelhecido a T= 140 °C e t=120 horas, utilizando os métodos de Kissinger, Osawa e Samios para atmosfera de ar

Processo (Nr)	Método		
	Kissinger	Osawa	Samios
	Envelhecido	Envelhecido	Envelhecido
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	Ea (kJ.mol ⁻¹)
1	40 ± 5	46 ± 4	14 ± 4
2	107 ± 10	116 ± 11	87 ± 3
3	94 ± 2	103 ± 2	91 ± 7
4	266 ± 7	278 ± 8	281 ± 10
5	101 ± 8	114 ± 8	68 ± 20
6	55 ± 13	69 ± 13	N/c

N/c - não calculado.

Tabela IX: Energia de ativação do CR envelhecido a T= 140 °C e t=120 horas, utilizando os métodos de Kissinger, Osawa e Samios para atmosfera de nitrogênio

Processo (Nr)	Método		
	Kissinger	Osawa	Samios
	Envelhecido	Envelhecido	Envelhecido
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	Ea (kJ.mol ⁻¹)
1	26 ± 6	33 ± 6	22 ± 3
2	138 ± 17	148 ± 17	87 ± 34
3	133 ± 28	143 ± 35	139 ± 35
4	269 ± 53	282 ± 54	274 ± 31

A tabela IX apresenta os valores de energia de ativação obtidos através dos métodos não-isotérmicos de Kissinger, Osawa e Samios para o CR envelhecido em temperatura de 140 °C e tempo de 120 horas. Na análise via TG utilizou-se atmosfera de nitrogênio.

Nesta tabela são apresentados 4 processos de perda de massa para o CR envelhecido. O aumento da energia de ativação com o aumento da temperatura também é observado quando utiliza-se atmosfera de nitrogênio. A semelhança nos valores de energia de ativação também é observada nos processos 2 e 3.

A influência provocada pela troca de atmosfera na análise via TG é observada nitidamente nos processos 5 e 6 em atmosfera de ar (tabela VIII). Estes processos não são observados em atmosfera de nitrogênio (tabela VIII), indicando que a atmosfera de ar acelera a degradação do material durante a análise por TG.

Comparações dos resultados obtidos para os processos de perda de massa, entre as duas atmosferas empregadas, demonstram que para o primeiro processo a energia de ativação é maior em atmosfera de ar do que em nitrogênio demonstrando maior resistência ao ar do que em nitrogênio. No segundo e terceiro processos a energia de ativação é maior com atmosfera de nitrogênio, o que sugere que a atmosfera de ar afeta estes dois processos e no quarto processo, os valores de energia de ativação são semelhantes para as duas atmosferas, sem observação da influência provocada pelas duas atmosferas.

4.4.2. Aplicação do modelo matemático de Barrett

Os valores obtidos para a energia de ativação do CR envelhecido utilizando os métodos de múltiplas varreduras apresentaram comportamentos esperados em relação ao aumento da temperatura porém, somente até o quarto processo de perda de massa, não tendo seqüência nos processos 5 e 6 para o CR analisado em atmosfera de ar. Este comportamento está relacionado com os pressupostos inicialmente assumidos, onde a ordem de reação (n) é estabelecida como sendo unitária ($n=1$).

Procurando identificar a ordem de reação correta, empregou-se o método de Barrett, já utilizado em nosso laboratório no estudo cinético de resinas epoxidílicas²⁹, que consiste de uma única varredura, onde é possível obter a energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e a ordem de reação (n). Para efeito de comparação calculou-se estes parâmetros para o CR original e o envelhecido a $T=140$ °C e $t=120$ h. Nas análises de TG foram utilizadas as atmosferas de ar (tabela X) ($\phi = 2$ °C.min⁻¹) e de nitrogênio (tabela XI) ($\phi = 10$ °C.min⁻¹).

A tabela X apresenta os valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação, para o CR envelhecimento e o original utilizando atmosfera de ar durante a análise por TG.

Os valores apresentados para o CR envelhecido indicam 2 grupos de processos de perda de massa. O primeiro é formado pelos processos 1, 3 e 4 com $E_a < 300 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\ln A < 55$ e ordem de reação n entre 1,5 e 1,6. Este grupo indica comportamento degradativo do CR pois, as energias de ativação e os fatores pré-exponenciais estão dentro de valores aceitáveis.

Tabela X: Energia de ativação e fator pré-exponencial do CR original e envelhecido a $T= 140 \text{ }^\circ\text{C}$ e $t=120$ horas, $\phi = 2 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, utilizando o método não isotérmico de Barrett para atmosfera de ar.

Processo (Nr)	Método					
	Barrett					
	Envelhecido			Original		
	E_a (kJ.mol^{-1})	$\ln A$	n	E_a (kJ.mol^{-1})	$\ln A$	n
1	163 ± 4	51 ± 1	1.6			
2	1417 ± 48	324 ± 11	2.0	1220 ± 35	269 ± 8	2.0
3	220 ± 6	48 ± 1	1.6	152 ± 2	31 ± 1	1.5
4	218 ± 5	37 ± 1	1.5	229 ± 5	39 ± 1	1.5
5	1383 ± 41	224 ± 7	2.0	729 ± 22	116 ± 4	1.8
6	891 ± 31	137 ± 5	1.8	788 ± 19	119 ± 3	1.7

O segundo grupo é formado pelo processo 2, 5 e 6 onde obtém-se valores de E_a superiores a 700 kJ.mol^{-1} e $\ln A$ bastante elevados, superiores a 100. Estes valores de energia de ativação muito elevados sugerem a não ocorrência de degradação destes processos e sim, a ocorrência de queima do material durante a análise. A ordem de reação para estes processos é 2 ou próxima a 2.

Para o CR original o mesmo comportamento é observado, sendo que neste caso não é observado o processo de perda de massa 1. O grupo que sofre degradação é formado pelos processo 3 e 4 e o que sofre queima é formado pelos processos 2, 5 e 6.

Comparações entre as energias de ativação do CR envelhecido e o original indicam valores maiores para o material envelhecido em relação ao original com exceção do processo 4, onde os valores são similares inclusive o fator pré-exponencial e ordem de reação.

Os valores de energia de ativação obtidos para os processos de perda de massa na tabela X (Barrett) são superiores aos obtidos na tabela VIII (Kissinger, Osawa e Samios), para o mesmo CR. Isso está relacionado com a ordem de reação adotada nos métodos da tabela VIII onde $n=1$, enquanto que na tabela X constata-se que n é superior a 1.

Tabela XI: Energia de ativação e fator pré-exponencial do CR original e envelhecido a $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t=120$ horas, $\phi = 10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ utilizando o método não-isotérmico de Barrett para atmosfera de nitrogênio

Processo (Nr)	Método					
	Barrett					
	Envelhecido			Original		
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	ln A	n	Ea (kJ.mol ⁻¹)	ln A	n
1	45 ± 1	11 ± 1	1.2			
2	1129 ± 30	239 ± 6	2.0	3095 ± 97	628 ± 20	2.0
3	225 ± 6	45 ± 1	1.6	464 ± 19	93 ± 4	1.7
4	194 ± 4	33 ± 1	1.6	302 ± 8	51 ± 1	1.7

O método de Barrett também foi utilizado para os dados obtidos na análise de TG utilizando atmosfera de nitrogênio, tanto para o CR envelhecido como o original.

Na tabela XI também observa-se 2 grupos de processos de perda de massa para o CR envelhecido. O primeiro (degradativo) é formado pelos processos 1, 3 e 4 com $E_a < 250\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln A < 50$ e $n=1,6$ e o segundo grupo (queima) pelo processo 2 com $E_a > 500\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln A > 100$ e $n=2,0$. Para o CR original o primeiro grupo é formado pelos processos 3 e 4 com $E_a < 500\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln A < 100$ e $n=1,7$ enquanto o segundo grupo é formado pelo processo 2 com $E_a > 1000\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln A > 500$ e $n= 2$.

Observa-se também que a energia de ativação para o CR original utilizando-se atmosfera de nitrogênio é maior do que para o CR envelhecido, também em atmosfera de nitrogênio.

Valores de energia de ativação obtidos para os processos 2, 3 e 4 no CR original utilizando atmosfera de nitrogênio são superiores aos obtidos através da atmosfera de ar,

enquanto que, comparações entre as atmosferas para o envelhecido o comportamento é inverso.

Em ambas as atmosferas, obteve-se valores de ordem de reação semelhantes dentro dos respectivos processos de perda de massa.

Valores muito altos de energia de ativação foram obtidos através do método de Barrett. A diferenças destes valores em relação aos obtidos utilizando os métodos de Kissinger, Osawa e Samios podem ter sido ocasionadas por erros cometidos durante a aplicação do método de Barrett.

4.4.3. Aplicação da norma ASTM-E-1641-94 (anexo 3) no estudo da relação entre a porcentagem de perda de massa e a energia de ativação

Com o objetivo de observar o comportamento da energia de ativação frente ao aumento da porcentagem de perda de massa, utilizou-se a norma ASTM –E-1641-94⁴⁸. A norma ASTM-E-1641-94 é usada para calcular a energia de ativação e o fator pré-exponencial através da técnica de análise termogravimétrica (pressupõe comportamento arrheniano). É aplicada para processo de perda de massa em uma única etapa. Neste trabalho, será verificada a sua viabilidade no estudo de múltiplos processos de perda de massa. A energia de ativação obtida por esta norma é estimada. A energia de ativação é recalculada com o auxílio de fatores tabelados existentes na norma até a obtenção de variação da energia de ativação menor do que 1%.

Foram calculadas as energias de ativação para o CR envelhecido a $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t=120$ horas. As análises de TG utilizaram atmosferas de ar e nitrogênio, as velocidades de aquecimento ϕ foram de 2, 10, 20 e $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e as porcentagem de perda de massa escolhidas foram: 4, 8, 12, 16, e 20 %. A norma ASTM recomenda valores de até 20% de perda de massa. Os parâmetros experimentais necessários para a determinação da E_a de acordo com a norma aplicada, está relacionado na tabela XII.

Tabela XII: Norma ASTM-E-1641-94 aplicada na análise de porcentagem perda de massa versus Ea (função linear: $y=mx+c$).

Método	Y	X	Inclinação = m	Referência
Norma ASTM – E-1641-94 anexo 3)	$\log \phi$	$1/T_{ppm}$	$-E_a/R(*)$	48

$R=8.3 \times 10^{-3} \text{ J.K.mol}^{-1}$

(*) energia de ativação estimada

Os resultados obtidos dos parâmetros cinéticos, utilizando estes 3 métodos são apresentados na tabela XIII para a atmosfera de ar e tabela XIV para atmosfera de nitrogênio.

Para a aplicação da norma ASTM-E-1641-94 em curvas TG de múltiplos processos de perda de massa é necessário inicialmente separá-los. Este procedimento é feito através do ajuste matemático das curvas (a partir da curva de derivada DTG). Obtendo-se as temperaturas de início e fim do processo, verifica-se na curva TG a localização do processo e aplica-se a norma.

A tabela XIII apresenta os valores da energia de ativação e fator pré-exponencial *versus* porcentagem de perda de massa, obtidos através da norma ASTM-E-1641-94, para o CR envelhecido a $T=140 \text{ }^\circ\text{C}$ e $t=120$ horas utilizando atmosfera de ar.

Os valores apresentados para o CR envelhecido demonstram três comportamentos distintos para os processos de perda de massa. Nos processos 1 e 2 não é observado variação da energia da ativação com o aumento da porcentagem de perda de massa. Para os processos 3 e 4 verifica-se o aumento da energia de ativação com o aumento da porcentagem de perda de massa e nos processos 5 e 6, observa-se um comportamento inverso, diminuição da energia de ativação com o aumento da porcentagem de perda de massa. O mesmo comportamento é observado para os valores referentes ao fator pré-exponencial .

Segundo a literatura^{49,50}, verifica-se um aparente aumento da energia de ativação com o aumento da perda de massa.

INSTITUTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA

Comparando os resultados obtidos pela norma ASTM (tabela XIII) e os obtidos utilizando os métodos de Kissinger, Osawa e Samios (tabela VIII), verifica-se semelhança nos valores de energia de ativação entre os processos.

Tabela XIII: Energia de ativação *versus* porcentagem de perda de massa do CR envelhecido a T=140 °C e t=120 horas via TG, utilizando atmosfera de ar.

Processo	Perda de massa (%)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	ln A (min ⁻¹)	r*
1	4	37,9	9,0	0,984
	8	36,5	8,5	0,991
	12	36,5	9,0	0,992
	16	37,0	9,3	0,996
	20	35,9	8,4	0,996
2	4	105,6	20,1	0,993
	8	101,8	19,8	0,994
	12	103,5	20,17	0,996
	16	105,5	20,5	0,999
	20	106,0	20,7	0,999
3	4	82,9	13,8	0,942
	8	91,7	17,7	0,977
	12	98,8	19,1	0,991
	16	100,2	19,4	0,984
	20	105,0	20,7	0,998
4	4	105,4	11,8	0,990
	8	109,4	18,6	0,983
	12	108,9	19,0	0,974
	16	112,7	19,3	0,964
	20	125,0	21,6	0,935
5	4	135,5	16,6	0,985
	8	122,2	14,1	0,988
	12	114,8	13,5	0,991
	16	109,3	12,7	0,993
	20	106,6	13,0	0,993
6	4	115,0	12,3	0,996
	8	103,1	10,9	0,998
	12	98,1	11,4	0,998
	16	92,2	10,6	0,997
	20	85,3	9,8	0,995

r* = coeficiente de correlação

A norma ASTM-1641-94 também foi aplicada para análise via TG, utilizando atmosfera de nitrogênio. Os resultados são apresentados na tabela XIV.

Dois comportamentos distintos são observados para os processos de perda de massa. Nos processos 1 e 2, observa-se a diminuição da energia de ativação com o aumento da porcentagem de perda de massa. Comportamento diferenciado daquele observado em atmosfera de ar.

Para os processos 3 e 4, verifica-se aumento da energia de ativação com aumento da porcentagem de perda de massa. Comportamento semelhante ao apresentado, utilizando-se atmosfera de ar.

Os valores de energia de ativação obtidos para os processos de perda de massa utilizando atmosfera de nitrogênio, são maiores em relação aos obtidos para atmosfera de ar.

Os valores de energia de ativação obtidos na tabela XIV são semelhantes àqueles observados na tabela IX.

Tabela XIV: Energia de ativação *versus* porcentagem de perda de massa do CR envelhecido a T=140 °C e t=120 horas via TG, utilizando atmosfera de nitrogênio.

Processo	Perda de massa (%)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	ln A (min ⁻¹)	r*
1	4	50,0	13,2	0,983
	8	42,0	10,7	0,988
	12	38,0	8,9	0,985
	16	35,9	8,1	0,982
	20	35,0	8,4	0,984
2	4	166,8	32,4	0,981
	8	142,7	28,0	0,986
	12	137,1	26,3	0,985
	16	137,1	26,6	0,983
	20	135,8	26,9	0,985
3	4	119,4	32,1	0,948
	8	128,0	23,8	0,973
	12	130,9	25,3	0,982
	16	137,3	26,6	0,980
	20	134,5	25,8	0,982
4**	4	226,1	41,2	0,996
	8	257,2	47,0	0,993
	12	308,7	66,1	0,995
	16	340,5	68,2	0,998
	20	308,7	56,1	0,997

r*= fator de correlação

** 3 Velocidades de aquecimento (ϕ)

4.4.4. Aplicação do princípio da superposição tempo-temperatura (TTT)

Desde que Boltzmann (1874) utilizou pela primeira vez o princípio da superposição tempo-temperatura (TTT) na análise das propriedades de fluência e relaxação de tensão de sólidos, muitos trabalhos tem sido realizados com o objetivo de demonstrar a existência deste princípio. Para materiais poliméricos^{51,52} normalmente aplica-se este princípio nas análises das propriedades dinâmico-mecânicas, procurando-se observar o comportamento das cadeias poliméricas como por exemplo, o tempo de relaxação.

Com base nisto, aplicou-se este princípio nos resultados obtidos à perda de massa ocorrida para o envelhecimento em estufa. O gráfico da porcentagem (%) de perda de massa em estufa *versus* $\ln t$ (tempo de envelhecimento) é apresentado na figura 18 e a curva sobreposta (curva mestra) na figura 19. O valor da energia de ativação obtido, utilizando o fator de deslocamento a_T *versus* $1/T$ (T =temperatura de envelhecimento) (figura 20), foi de $151,67 \pm 24,06 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

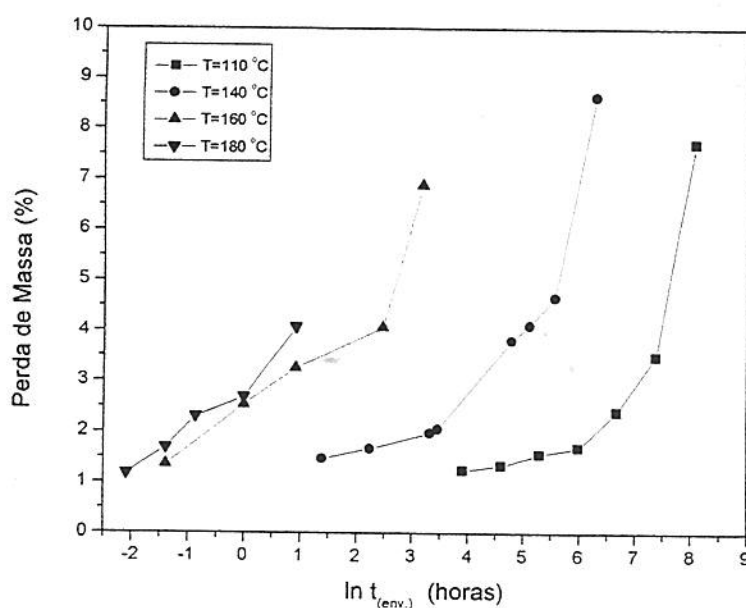


Figura 18: Perda de massa do CR em estufa. Envelhecimento termo-oxidativo. Diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento.

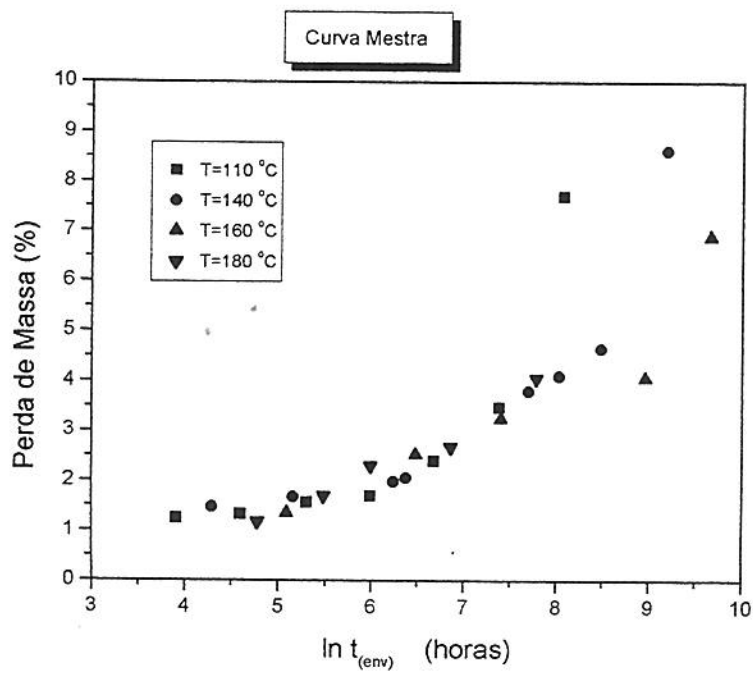


Figura 19: Curva mestra obtida através do princípio da superposição tempo-temperatura(TTT) para a perda de massa obtida em estufa

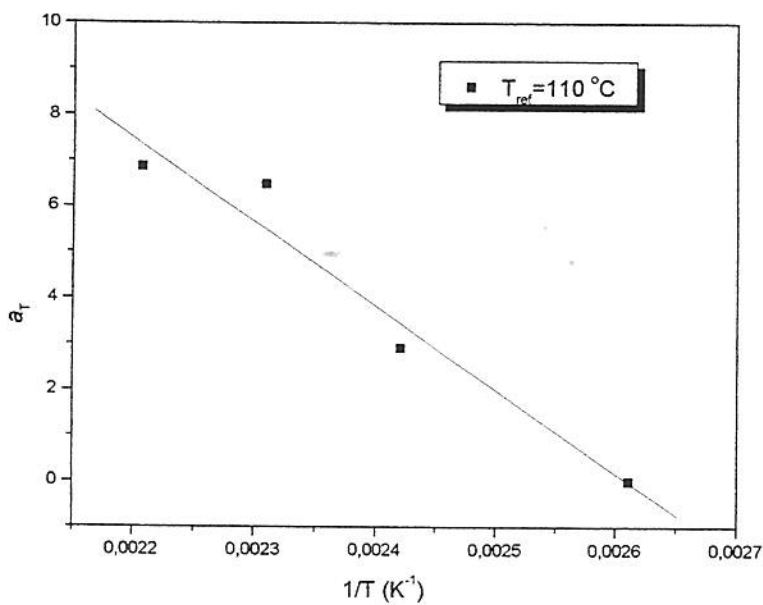


Figura 20: Energia de ativação obtida após regressão linear, através do princípio da superposição tempo-temperatura (TTT) para a perda de massa em estufa.

A aplicabilidade do princípio da superposição tempo-temperatura no estudo do envelhecimento termo-oxidativo do CR, através da porcentagem de perda de massa em estufa, mostrou ser válido. É possível observar a sobreposição das curvas de envelhecimento. A curva mestra obtida apresenta um comportamento exponencial. A energia de ativação obtida também é próxima aos valores obtidos para os processos 2 e 3 (tabela IX).

O princípio da superposição tempo-temperatura também foi aplicado para a porcentagem de perda de massa obtida através da técnica de análise termogravimétrica para o CR a diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento.

Foram utilizados os resultados da porcentagem de perda de massa obtidos via TG, em atmosfera de N_2 e $\phi = 2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para o CR envelhecido termo-oxidativamente em estufa nas temperaturas de 110, 140, 160 e 180 $^\circ\text{C}$ a diferentes tempos de envelhecimento, conforme figura 21. A escolha da atmosfera inerte é necessária visto que, em atmosfera de ar a perda de massa total é praticamente constante (sobra somente o resíduo inorgânico). Na perda de massa total estão incluídos todos os processos de perda de massa observados até a temperatura de 600 $^\circ\text{C}$, na análise via TG com atmosfera de nitrogênio.

A análise da figura 21 apresenta diminuição da porcentagem de perda de massa com o aumento do tempo de envelhecimento para todas as temperaturas. Esta perda de massa observada por TG refere-se a porcentagem de CR degradável. A semelhança das curvas também é observada, o que possibilita a aplicação das eq. 26 a 29, obtendo-se o gráfico $TG_{\text{total}}(\%)$ vs $\ln t_{\text{env}}$ conforme figura 22. Nesta figura, as curvas da porcentagem de perda de massa total para cada temperatura é deslocada por um fator a_T em relação a temperatura de referência, $T_{\text{ref}}=180 \text{ }^\circ\text{C}$, originando a **curva mestra**. A curva mestra apresenta a superposição das curvas de porcentagem de perda de massa, demonstrando a viabilidade da aplicação do princípio da superposição tempo-temperatura (TTT) através da técnica de termogravimetria (TG).

Utilizando-se a eq. 30 é possível construir um gráfico do fator de deslocamento a_T vs $1/T$ (temperatura de envelhecimento), obtendo-se desta forma a

energia de ativação da porcentagem de perda de massa total do CR envelhecido, conforme verificado na figura 23.

O valor da energia de ativação obtido por este método foi de $116 \pm 32 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

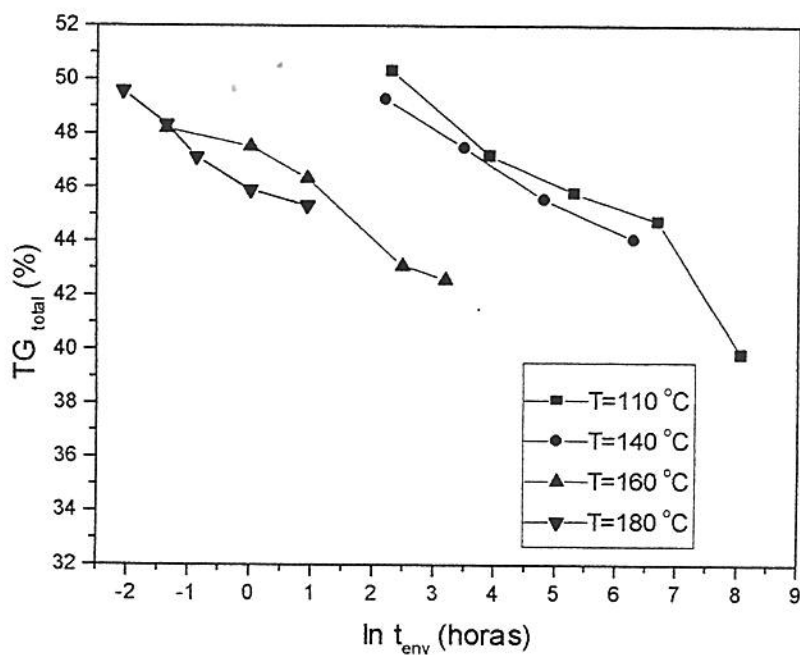


Figura 21: Perda de massa total do CR após análise via TG em atmosfera de nitrogênio e $\phi = 2 \text{ } ^\circ\text{C.min}^{-1}$, para diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento.

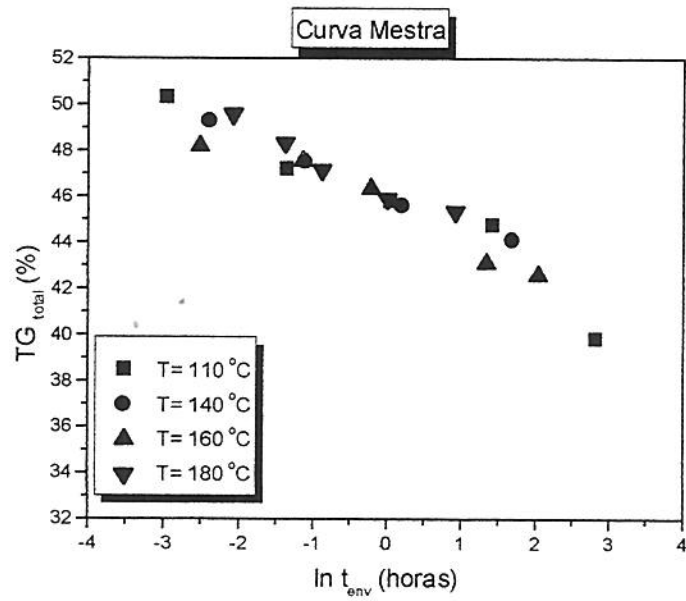


Figura 22: Curva mestra do Princípio da Superposição Tempo-Temperatura (TTT) para perda de massa via TG

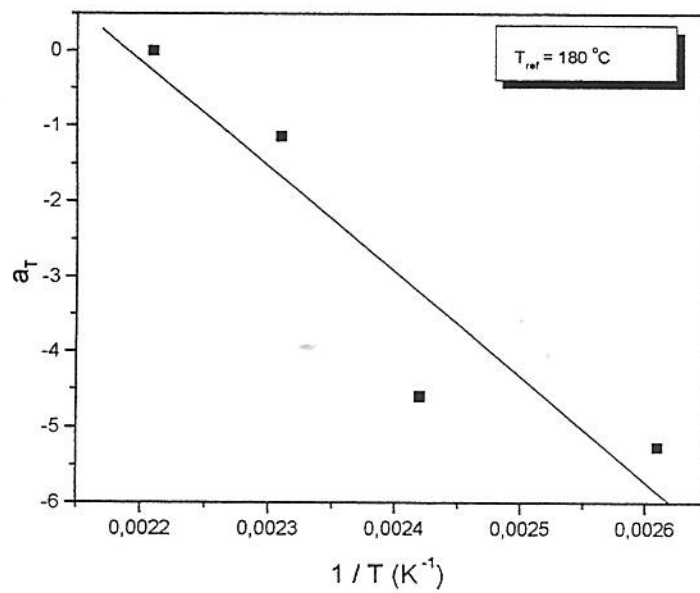


Figura 23: Energia de ativação obtida após regressão linear, através do Princípio da Superposição Tempo-Temperatura para perda de massa obtida via TG.

O processo de envelhecimento em atmosfera oxidativa, na região de temperaturas entre 110 e 180 °C, trata-se de um processo que obedece o princípio da superposição tempo-temperatura, demonstrando $E_a = 116 \pm 32 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (para a porcentagem de perda de massa do CR degradável, analisado via TG) e $E_a = 152 \pm 24 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (para a porcentagem de perda de massa do CR em estufa), os quais estão em pleno acordo com a análise utilizada neste estudo de avaliação dos subprocessos de degradação. O princípio da superposição tempo-temperatura (TTT) permitiu avaliar o processo de envelhecimento termo-oxidativo do elastômero de policloropreno (CR), cujos resultados obtidos, nas condições efetuadas, demonstram que o processo de envelhecimento global está relacionado com os subprocessos 2 e 3 (tabela VIII), os quais apresentam valores de energia de ativação próximos.

5. CONCLUSÃO

O estudo do envelhecimento termo-oxidativo do elastômero de policloropreno (CR) permitiu obter as seguintes conclusões:

O aumento dos valores de medida de dureza Shore A é observado com o aumento da temperatura e tempo de envelhecimento.

Análise termogravimétrica (TG) dos materiais envelhecidos utilizando atmosfera de ar, apresenta 6 processos de perda de massa para o CR envelhecido e 5 processos de perda de massa para o CR original. Na análise utilizando atmosfera de nitrogênio são observados 4 processos de perda de massa para o CR envelhecido e 3 processos de perda de massa para o CR original.

Os métodos não-isotérmicos de Kissinger, Osawa e Samios, baseados em ordem de reação unitária ($n=1$), indicam aumento da energia de ativação com o aumento da temperatura de degradação. É característica do subprocesso de degradação térmico, tanto para atmosfera de nitrogênio quanto para atmosfera de ar. O método de Barrett demonstra que em alguns processos a ordem de reação é muito superior a 1, demonstrando a existência de 2 grupos de processos de degradação e conseqüentemente de perda de massa: um degradativo ($E_a < 500 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e outro de queima ($E_a > 500 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Para o CR envelhecido analisado via TG em atmosfera de ar o primeiro grupo é representado pelos processos de perda de massa 1, 3 e 4 e o segundo grupo pelos processos de perda de massa 2, 5 e 6. No CR original também são observados estes grupos, sendo que no primeiro grupo fazem parte os processos de perda de massa 3 e 4 e no segundo, os processos de perda de massa 2, 5 e 6. No CR envelhecido analisado via TG utilizando atmosfera de nitrogênio, o primeiro grupo é representado pelos processos de perda de massa, 1, 3 e 4 e o segundo grupo, pelo processo de perda de massa 2.

A aplicabilidade do princípio da superposição tempo-temperatura no estudo do envelhecimento termo-oxidativo do CR, utilizando como observável a porcentagem de perda de massa e o envelhecimento em estufa e porcentagem de perda de massa observada via termogravimetria após envelhecimento, mostrou ser válido. Nas duas

análises visualizam-se a sobreposição das curvas de envelhecimento e a construção das curvas mestra. O processo de envelhecimento em atmosfera oxidativa, na região de temperaturas entre 110 e 180 °C, obedece o princípio da superposição tempo-temperatura demonstrando $E_a = 151,67 \pm 24,06 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (para a porcentagem de perda de massa do CR em estufa) e $E_a = 116 \pm 32 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (para a porcentagem de perda de massa do CR degradável, analisado via TG), os quais estão de pleno acordo com a análise utilizada neste estudo, de avaliação dos subprocessos de degradação. Estes valores coincidem, dentro do erro experimental, com o valores de energia de ativação obtidos para os subprocessos 2 e 3, tanto para o material original como o envelhecido.

Resultados observados até o presente momento indicam que o envelhecimento termo-oxidativo do CR provoca a deterioração do material alterando suas qualidades iniciais.

INSTITUTO DE QUÍMICA UFRJ
BIBLIOTECA

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A partir dos resultados obtidos por este trabalho algumas sugestões de trabalhos futuros são apresentadas:

Analisar o comportamento viscoelástico do material original e envelhecido, através de medidas de Análise Térmica Dinâmico-Molecular (DMTA).

Analisar as substâncias emitidas durante a análise termogravimétrica, através do acoplamento de outras técnicas, como espectroscopia de infravermelho (TG-IR), cromatografia gasosa (TG-GC), espectroscopia de massa (TG-MS).

Efetuar a extração de plastificante, no material original e envelhecido, com análise posterior *via* TG, para observação de possíveis alterações nos processos de perda de massa.

Aplicação da técnica DMTA modo de penetração, para acompanhamento do comportamento de dureza e perda de massa com o envelhecimento em estufa.

Aplicação para condições de otimização em equipamentos elétricos.

Montar um projeto para acoplamento de um MS com o TG para avaliar eficiência de plastificantes e cargas com maior afinidade com lubrificantes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Carothers, W. H. , Williams, I., Collins, A. M., Kirby, J.E., J. Am. Chem. Soc., **53**, 4203 (1931).
2. Carlsson, D.J., Wiles, D.M., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. **4**, 630 (1988).
3. Schnabel, W. *Polymer Degradation: Principles and Practical Applications*, Hanser International, , Muchen, 13 (1981).
4. Kelen, T., *Polymer Degradation*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 10 (1983).
5. Redfern, J.P., J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp., **55**, 65 (1994).
6. Dollimore, D., Lerdkanchanaporn, S., Anal. Chem., **70**, 27R (1998).
7. Brown, M.E., *Introduction to Thermal Analysis: Thechniques and Application*, ed. Chapman & Hall, London, 7 (1988).
8. Haines, P.J., *Thermal Methods of Analysis: Principles, Application and Problems* , Blackie Academic & Professional, Glasgow, 16 (1995).
9. Earnest, C.M., *Compositional Analysis by Thermogravimetry*, ASTM, Philadelphia 1988.
10. Earnest, C.M., *Compositional Analysis by Thermogravimetry*, ASTM STP 997, Philadelphia, 272 (1988).
11. Smith, P.B., Pasztor, A.J., McKelvy Jr.,M.L., Meunier, D.M., Froelicher, S.W., Wang, F.C.Y., Anal. Chem., **69**, 95R (1997).
12. Kissinger, H.E.; Analytical Chemistry, **11**, 1702 (1957).
13. Osawa, T. , Journal of Thermal Analysis, **2**, 301 (1970).
14. Miranda, M.I.G., Bica, C.I.D., Samios, D.; Polymer, **38**, 19, 4843 (1997).

-
- 15 . Barrett, K.E.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1617 (1967).
 16. ASTM-E-1641-94, *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia (1994).
 17. Gillham, J.K., Enns, J.B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2567 (1983).
 18. Gillham, J.K., Wisanrakkit, G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2885 (1990).
 19. Stewart JR., C. A.; Takeshita, T.; Coleman, M.L.; *Chloroprene Polymers em Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering*, John Wiley & Sons, (1986).
 20. Billmeyer JR, F.W.; *Textbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons, 3^a ed., New York, 378 (1984).
 21. Royo, J.; *Manual de Tecnologia del Caucho*, Consorcio Nacional de industriales del Caucho, Barcelona, Espanha, 115 (1989).
 - 22 . Powers, P.O. , *Synthetic Resins and Rubbers*, 1^a ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 192 (1944).
 - 23 . Budrugaec, P., *Polym. Deg. Stab.*, **39**, 229 (1992).
 - 24 . Budrugaec, P., Segal, E., *Thermochimica Acta*, **211**, 131(1992).
 - 25 . Pimentel, A.S., Arbilla, G., *Química Nova*, **21**(3), 263 (1998).
 - 26 . Budrugaec, P., Segal, E., *J. Thermal Anal.*, **53**, 441 (1998).
 27. Tager, A., *Physical Chemistry of Polymer*, 2^a ed., Mir Publisher, Moscow, 198 (1978).
 - 28 . McCrum, N.G., Read, B.E., Williams, G., *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Dover Publications, New York, 104 (1991).

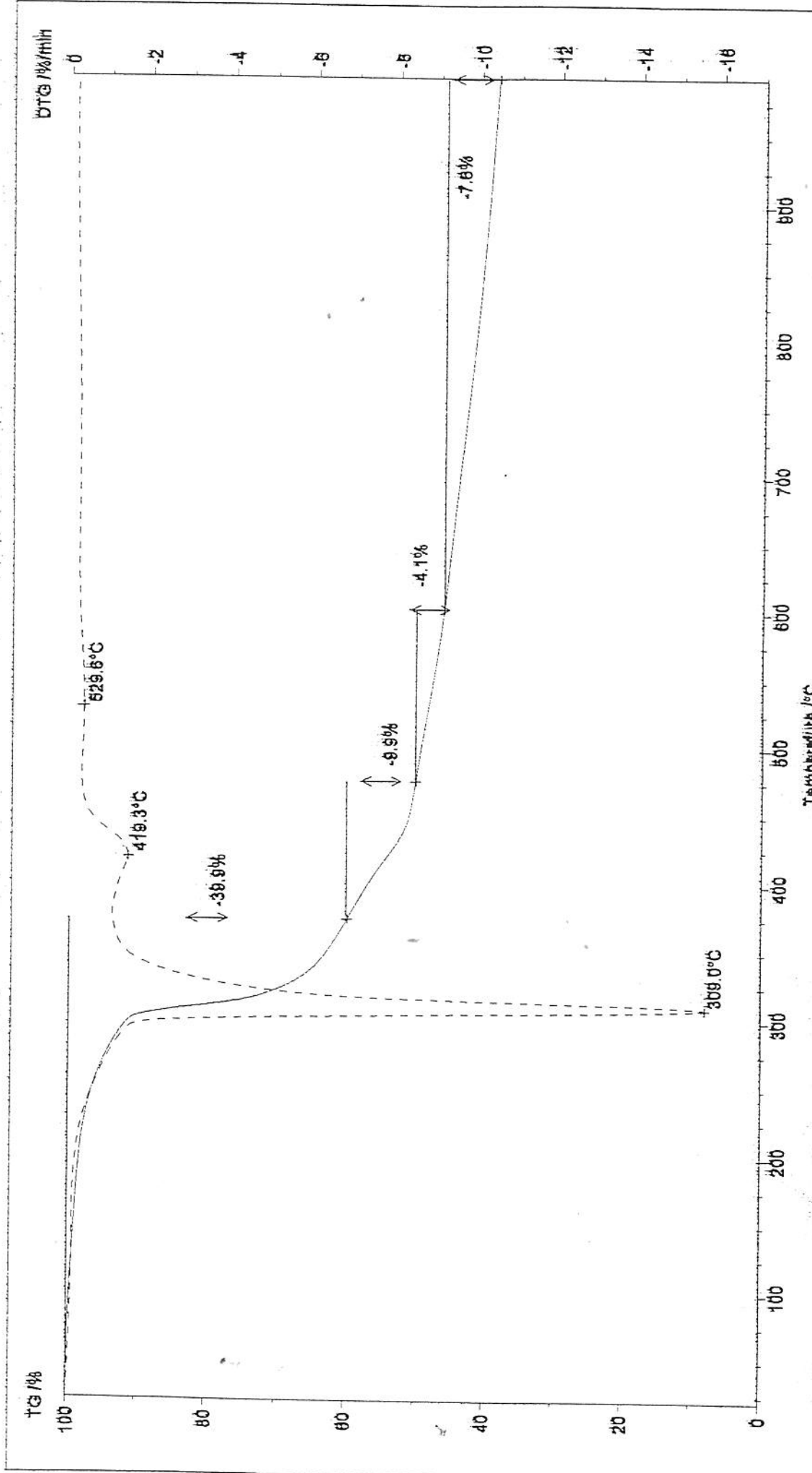
-
- 29 . Miranda, M.I.G.; “*Reticulação de Sistemas Epoxi: Avaliação de Métodos Cinéticos e Caracterização*”, Porto Alegre, Instituto de Química – UFRGS, Porto Alegre, (1998). Tese de Doutorado.
- 30 . Enns, J.B., Gilham, J.K., J. Appl. Polym. Sci., **28**, 2567 (1983).
- 31 . Wisanrakkitt, G., Gilham, J.K., J. Appl. Polym. Sci, **41**, 2885 (1990).
- 32 . ASTM D 2240-97 – *Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness*, Philadelphia (1997).
- 33 . Royo, J.; *Manual de Tecnologia del Caucho, Consorcio Nacional de Industriales del Caucho*, Barcelona, Espanha, p. 294, (1989).
- 34 . Briscoe, B.J., Sebastiam, K.S., Rubber Chem. Technol. **66**:(5), 827 (1993).
- 35 . Hourston, D.J., Schäfer, F.U., Gradwell, M.H.S., Song, M., Polymer, **39**, 23, 5609 (1998).
- 36 . Gunatillake, P.A., Meijs, G.F., Mccarthy, S.J., Adhikari, R., Sherriff, N., J.Appl.Polym.Sci, **69**, 1621, (1998).
- 37 . Garn, P.D., *Thermoanalytical Methods of Investigation*, Academic Press, USA, 305, New York (1965).
- 38 . Duval, C. *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, 2^a ed., Elsevier, Amsterdam (1963).
- 39 . Keatch, C.J., Dollimore, D. *Introduction to Thermogravimetry*, cap. 1, Heyden, London (1975).
- 40 . Wendlandt, W. , J. Cem. Educ., **49**, A571, A623 (1972).
- 41 . Honda, K., Sci. Rep. Tohoku Univ., **4**, 97 (1915).

-
42. Mitchell Jr., J., *Applied Polymer Analysis and Characterization – Recent developments in Thecniques, Instrumentation, Problem Solving*, Hanser Publishers, New York, 175 (1987).
- 43 . Wilkie, C.A., Mittleman, M.L., Johnson, D., TRIP, **2**, 11, 391(1994).
- 44 . Devallencourt, C., Saiter, J.M., Capitaine, D., Polym. Deg. Stab, **52**, 327 (1996).
- 45 . Voguel, A.I., *Química Orgânica: Análise qualitativa*, Editora Livro Técnico, 3^a ed., Rio de Janeiro (1971).
- 46 . Haslan, J., Willis, H.A., Aquirrel, D.C.M., *Identification and Analysis of Plastics*, John Wiley & Sons, 2^a ed. New Jersey (1983).
- 47 . Kaiersberger, E. Knappe, S., Möhler, H. ; *TA for Polymer Engineering*, NETZSCH Anual for Science and Industry, **2**, Würzburg, 133 (1993).
- 48 . ASTM – E-1641 – 94 – *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia (1994).
- 49 . Budrugaec, P., Ciutacu, S., Polym. Deg. Stab., **33**, 377 (1991).
- 50 . Budrugaec, P., Segal, E., Ciutacu, S., J. Therm. Anal., **37**, 177 (1991).
- 51 . Wise, J., Gillen, K.T., Clough, R.L., Polym. Deg. Stab., **49**, 403 (1995).
- 52 . Miranda, M.I.G., Samios, D., Eur. Polym. J., **33** (3), 325 (1997).

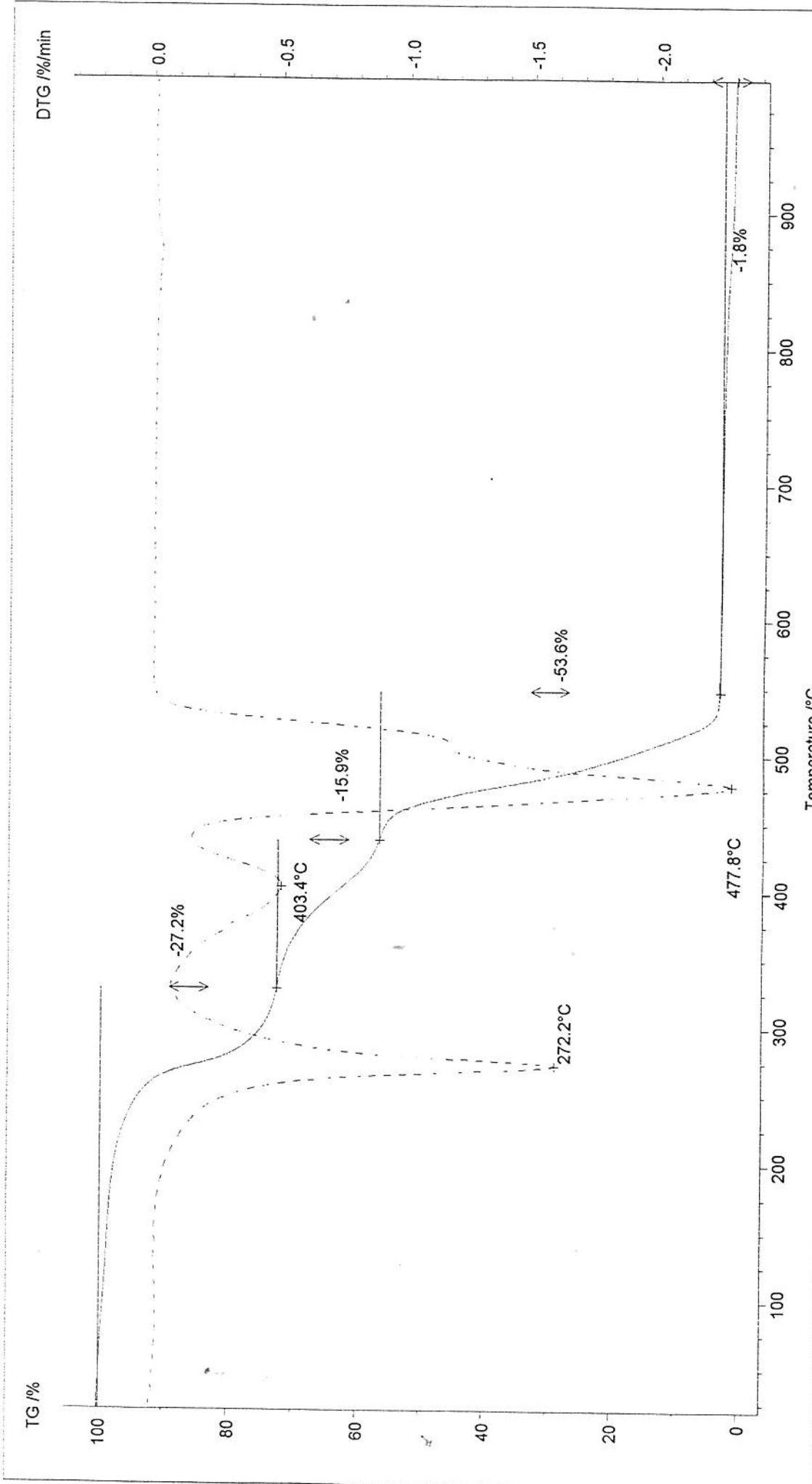
Anexo 1

Curvas TG e DTG do elastômero de policloropreno (CR) não envelhecido,
utilizando atmosfera de ar e de nitrogênio

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermische Analyse



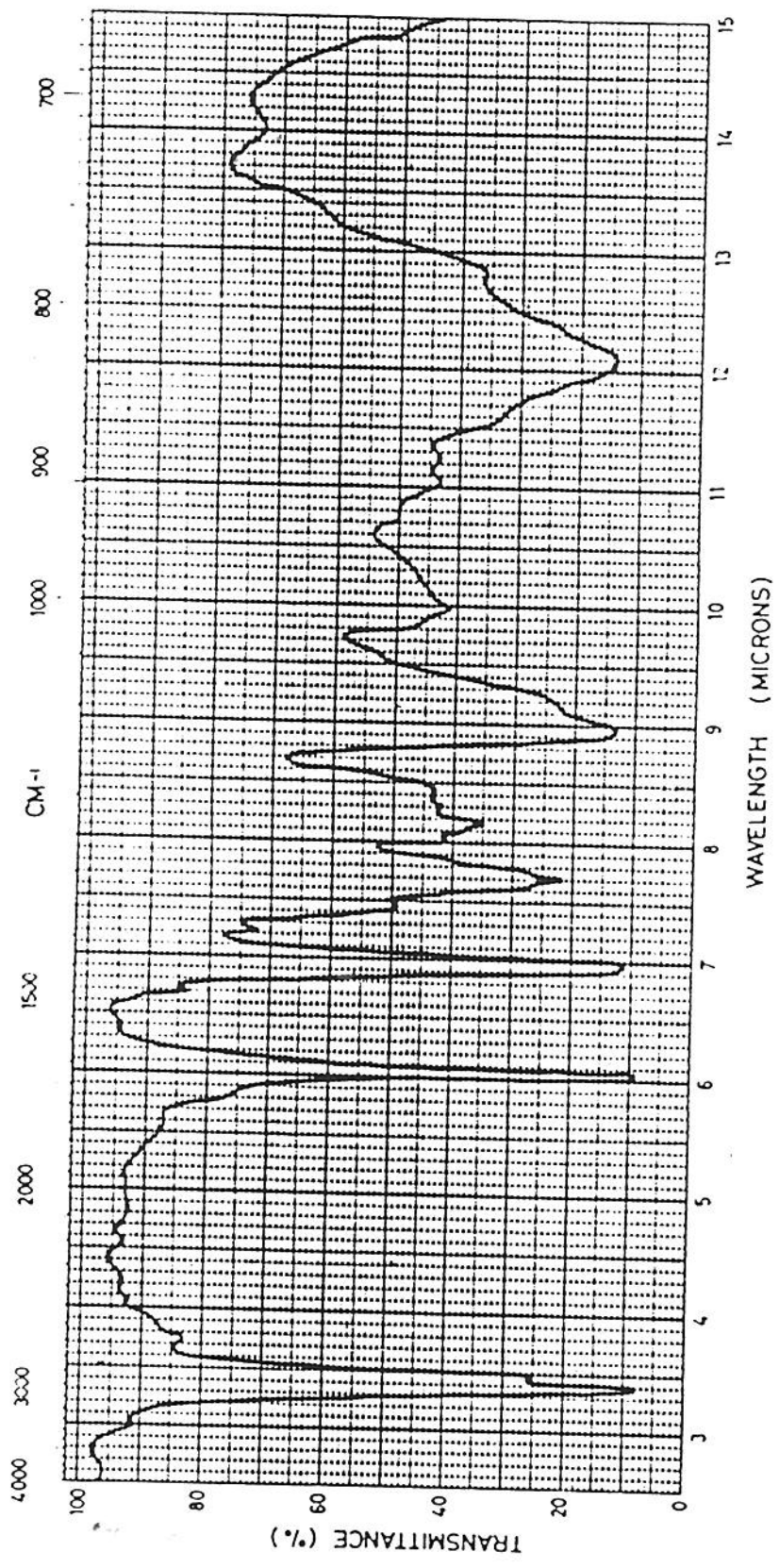
INSTRUMENT: FILE: IDENTITY: DATE/TIME: LABORATORY: OPERATOR:	NETZSCH TG 209 CLPBNOVR.DAT clpbnovr 05.09.98 08:51 CNMT GABRIEL	SAMPLE: REFERENCE: CORR-FILE: REMARK:	CLOROPR NOV0 (rep) 21.560 mg Borracha de Cloropreno (B), rido envelhecida	MODE: RANGE: SEGM: CRUC: ATMOS: CORR:	DYNAMIC 20 °C/10.0/1000 °C 1/1 AL2O3 O2,10;N2,10; 500
---	---	--	---	--	--



INSTRUMENT:	NETZSCH TG 209	SAMPLE:	cnovoA	MODE:	Dynamic
FILE:	CNOVOA.DAT	REFERENCE:		RANGE:	20 °C/2.0/1000 °C
IDENTITY:	cnovoA	CORR-FILE:		SEGM:	1/1
DATE/TIME:	25.02.98 16:39	REMARK:	Elastômero de cloropreno novo	CRUC:	AI2O3
LABORATORY:	CNMT			ATMOS:	O2,15;AR,15;
OPERATOR:	GABRIEL			CORR:	500
				Weight:	12.377 mg

Anexo 2

Espectro padrão de infravermelho (IR) do elastômero de policloropreno (CR)



*Spectrum 6.19. Poly 2-chloro-butadiene
 (Neoprene ex. E.I. du Pont de Nemours and Company
 Hot pressed between AgCl sheets*

Anexo 3

Norma ASTM-E-1641-94. Norma utilizada no estudo da cinética de
decomposição por Termogravimetria



Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry¹

This standard is issued under the fixed designation E 1641; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers determination of the kinetic parameters, Arrhenius activation energy, and pre-exponential factor by thermogravimetry, based on the assumption that the decomposition obeys first-order kinetics.

1.2 This test method is generally applicable to materials with well-defined decomposition profiles, namely, a smooth, continuous mass change with a single maximum rate.

1.3 This test method is normally applicable to decomposition occurring in the range from 400 to 1300K (100 to 1000°C). The temperature range may be extended depending on the instrumentation used.

1.4 Computer or electronic-based instruments, techniques, or data treatment equivalent to this test method may also be used. Users of this test method are expressly advised that all such instruments or techniques may not be equivalent. It is the responsibility of the user of this test method to determine the necessary equivalency prior to use. Only the manual procedures described in this test method are to be considered valid in the case of dispute.

1.5 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.6 This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

- E 473 Terminology Relating to Thermal Analysis²
- E 698 Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials²
- E 1142 Terminology Relating to Thermophysical Properties²
- E 1582 Practice for Calibration of Temperature Scale for Thermogravimetry²

3. Summary of Test Method

3.1 This test method consists of heating a series of four or more test specimens, taken from the original sample, each at a different heating rate between 1 and 10K/min, through their decomposition region. The specimen mass is recorded continuously as a function of temperature. The temperatures

for constant conversion are determined from the resultant mass loss curves. The Arrhenius activation energy is then determined from a plot of the logarithm of heating rate versus the reciprocal of the absolute temperature at constant conversion level. This activation energy may then be used to calculate thermal endurance and an estimate of the lifetime of the material at a certain temperature.

4. Significance and Use

4.1 Thermogravimetry provides a rapid method for determining the temperature-decomposition profile of a material.

4.2 This test method can be used for estimating lifetimes of materials provided that a relationship has been established between the thermal endurance test results and actual lifetime tests.

5. Apparatus

5.1 *Thermogravimetric Analyzer*, capable of heating at controlled rates between 1 and 10K/min, with a means for measuring temperature close to the specimen and of automatically recording the mass or percentage mass change, or both, continuously to the required sensitivity and precision. The minimum balance capacity should be 20 mg. The sensitivity should typically be sufficient to measure a mass change to ± 0.05 mg. Provisions for greater sensitivity are desirable.

5.2 *High-Purity (99.99 %) Nitrogen Supply*, for purge gas.

5.3 Other atmospheres may be used but shall be specified.

6. Precautions

6.1 It is essential that the samples be representative since milligram quantities of specimen are to be used.

6.2 The value of the calculated activation energy is independent of reaction order in the early stages of decomposition. This assumption does not hold for the later stages and shall be used with caution. An upper limit of 10 % decomposition is suggested, although 20 % is justified in certain cases. It is strongly suggested that calculations be made at several different levels of decomposition, for example, 5, 10, 15, and 20 %. Variations in the results among these determinations could indicate the inapplicability of one of them. For instance, volatile, low-level impurities would affect the results of the lowest conversion determination more than those at higher conversions. Consistent results for all conversions validate the method for the range of conversions examined.

6.3 Toxic or corrosive effluents, or both, may be released during the heating process and may be harmful to the personnel or apparatus.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee E-37 on Thermal Measurements and is the direct responsibility of Subcommittee E37.01 on Test Methods and Recommended Practices.

Current edition approved Oct. 15, 1994. Published December 1994.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.02.

7. Sampling

7.1 Powdered or granular specimens, which have a high surface-to-volume ratio, are preferred, although films, fibers, and fabrics may be used providing that care is taken to make all of the specimens uniform in size and shape. Under circumstances in which material parts are available, the specimens should be prepared by filing or rasping the part. The particulate specimens should be mixed thoroughly prior to sampling, and they should be sampled by removing portions from various parts of the container. These portions should in turn be combined and mixed well to ensure a representative sample for the determination.

NOTE 1—Care should be exercised during sample preparation to avoid contamination.

NOTE 2—The specimen size and surface-to-volume ratio are known to affect the results of this test. A narrow range of specimen sizes should be used, as noted in 8.5. Uniformity in particle size can be achieved, without the loss of volatiles, by using a liquid nitrogen mill to grind the sample to a fine powder. To prevent the condensation of moisture, the mill should be opened only after returning fully to ambient temperature, or the operation should be performed in a glove box filled with dry gas.

7.2 In the absence of other information, the samples are assumed to be analyzed as received except for the mechanical treatment noted in 7.1. If some heat treatment, such as drying, is applied to the sample prior to analysis, this treatment and any resulting mass loss must be noted in the report.

7.3 Certain materials require more sophisticated conditioning, such as maintaining the sample at a specified room temperature and relative humidity for an extended period of time. Such conditioning may be conducted, but procedural details shall be included in the report.

8. Procedure

8.1 Calibrate the mass axis in accordance with the procedure recommended for the instrument in use.

8.2 Place the temperature sensor within 2 mm of the outside of the specimen holder. Care must be taken to ensure that the specimen holder is not touched in any way by the sensor and that it is not moved after temperature calibration.

8.3 Maintain a constant flow rate of purge gas in the range from 20 to 50 mL/min throughout the experiment.

NOTE 3—In the case of samples that may be sensitive to oxidative degradation, it will be necessary to maintain inert gas purging for a time sufficient to ensure that all residual oxygen is removed from the system prior to the start of the temperature program. It may be necessary to evacuate the system prior to initiating inert gas purging for some instruments.

8.4 Calibrate the temperature axis in accordance with the calibration procedure in Practice E 1582 using the same heating rate, purge gas, and flow rate to be used for the specimens. The temperature calibration shall be performed both prior to every change in heating rate and at that heating rate.

8.5 Place 3 ± 1 mg of the specimen under test into a clean, tared instrument specimen holder. Other specimen sizes may be used but shall be indicated in the report.

NOTE 4—The specimen holder should be tared in the fully assembled system, with the purge gas flowing.

NOTE 5—Powdered or granular specimens should be distributed evenly over the specimen holder so as to maximize the exposed surface. A one-grain thick layer would be optimal.

8.6 Equilibrate the specimen at a temperature, in degrees Kelvin (K), of ten times the heating rate in degrees Kelvin per minute below the known decomposition temperature. If the percentage mass loss is to be recorded, establish zero percent loss at this time.

NOTE 6—If zero percent mass loss is established at the time at which the specimen is placed into the instrument, the specimen mass at the equilibration temperature can be greater than 100 % due to buoyancy effects. A blank should be run for accurate determination of the buoyancy effect throughout the temperature range of the experiment. The blank can be a piece of platinum of approximately the same volume as the specimen. The balance drift at any temperature can be determined in this manner.

8.7 Heat the specimen at a constant rate through the decomposition profile until a constant mass is obtained or the temperature is well beyond the useful temperature range of the material tested. Record the accompanying thermal curve, with mass or percentage mass loss displayed on the ordinate and specimen temperature on the abscissa.

8.8 Once the decomposition of the test specimen is complete, cool the instrument to room temperature, remove, clean, and replace the specimen holder, and retare the instrument in preparation for additional experiments. Use the same specimen holder for the entire series of runs to eliminate buoyancy problems.

8.9 Repeat the procedures described in 8.4 through 8.8 at three additional heating rates covering the range from 1 to 10K/min. Other heating rates, and more than four, may be used but shall be noted in the report.

NOTE 7—The use of heating rates above 10K/min affects both the precision of the temperature measurement and the kinetics of the decomposition. Diffusion of volatiles from the sample may become the rate-controlling process at high heating rates.

9. Calculation

9.1 From each of the thermal curves obtained in 8.5 through 8.9, determine the absolute temperature at constant conversion, α , for each of the constant conversion values to be used in the calculations as noted in 6.2. For example, see Fig. 1. The temperature corresponding to other conversion levels (not greater than 20 %) may be used in the determination, but it must be noted in the report.

NOTE 8—These calculations are simplified if the percent mass loss rather than actual mass is recorded on the ordinate.

NOTE 9—The value is determined from the difference of the initial and final sample mass, with the initial mass taken as the mass at the equilibration temperature. For example, if the initial mass is 100.3 % and the final mass is 80 %, then $\alpha = 0.05$ corresponds to 0.05 (100.3 to 80.0) or 1.02 % mass loss. Thus, 5 % decomposition occurs on the ordinate at 99.3 % (100.3 % - 1.02 % = 99.28 %).

9.2 Plot the logarithm of the heating rate expressed as degrees Kelvin per minute against the reciprocal of the absolute temperature at which the conversion level, selected in 8.10, was reached. A straight line, similar to that in Fig. 2, should result. This test procedure is not applicable if the curve is nonlinear.

NOTE 10—An apparent nonlinearity may result from erroneous determinations. It is recommended that any nonlinear points be repeated for verification.

9.3 Fit a least-squares best fit straight line to these data without weighting factors, and determine the slope

$$\Delta \log \beta / \Delta (1/T)$$

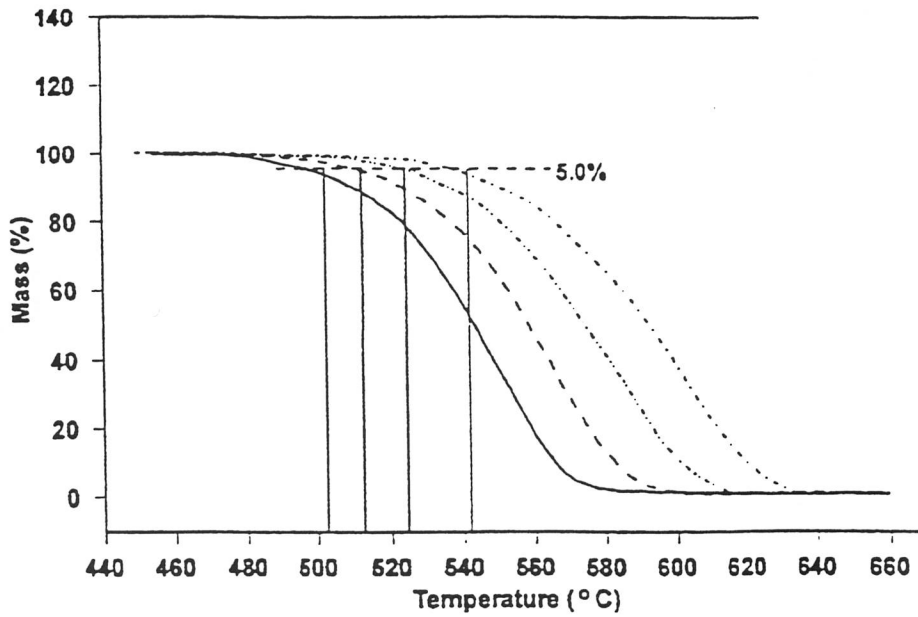


FIG. 1 Examples of mass loss curves at the following heating rates: 1°C/min, 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min.

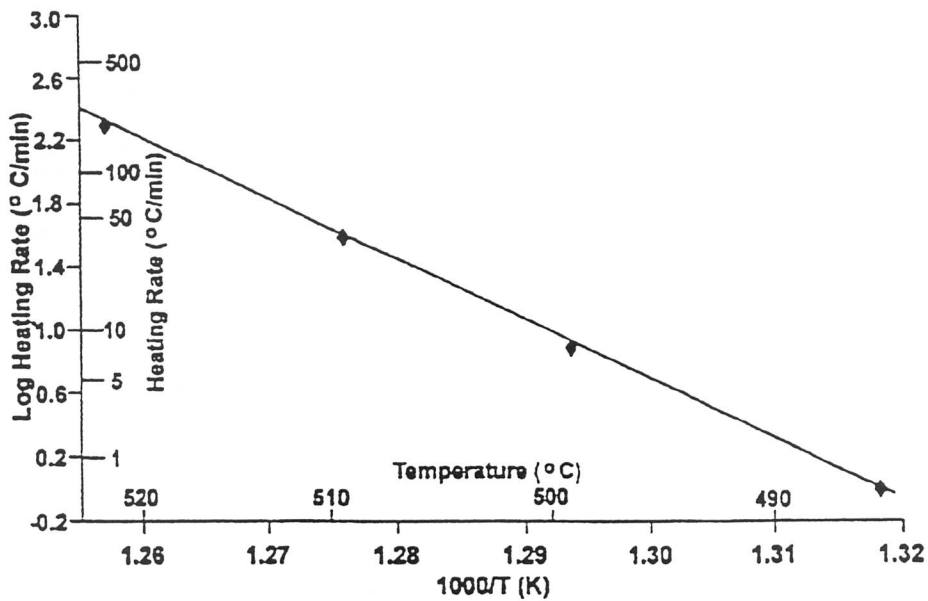


FIG. 2 Arrhenius plot of heating rate, temperature of constant conversion data.

9.4 The following definitions apply to 9.2 through 9.9:

E_c	= estimated Arrhenius activation energy, J/mol,
E_r	= refined Arrhenius activation energy, J/mol,
A	= pre-exponential factor, min^{-1} ,
R	= gas constant, 8.314 J/mol K,
$\Delta \log \beta / \Delta(1/T)$	= slope of the line obtained in 9.2,
β	= heating rate, K/min,
β'	= heating rate nearest the midpoint of the experimental heating rates, K/min,
T	= temperature (K) at constant conversion,
b	= approximation derivative from Table 1 (use $b = 0.457/\text{K}$ on first iteration),
a	= approximation integral taken from Table 1,
α	= conversion value of decomposition, and
T_c	= temperature for point of constant conversion for β' , K.

9.5 Calculate an estimation of the activation energy using Eq (1) (1, 2),³ making use of the value of $\Delta \log \beta / \Delta(1/T)$ determined in 9.2 and a value of 0.457/K for b in this first iteration:

$$E_c = -(R/b) \cdot \Delta \log \beta / \Delta(1/T) \quad (1)$$

9.6 Calculate the value for E_c/RT_c , where T_c = the temperature at constant conversion for the heating rate closest to the midpoint of the experimental heating rates.

9.7 Using the value for E_c/RT_c obtained in 9.5, obtain a new estimation of b from Table 1. Resubmit this value of b to Eq 1.

9.8 Repeat 9.4 and 9.5 until the value for the activation energy changes by less than 1%. This refined value, E_r , is reported as the Arrhenius activation energy.

9.9 Select the mass loss curve for the heating rate nearest the midpoint of the experimental heating rates, and calculate the pre-exponential factor, A , using Eq 2 (1-4) and the value of the exponent, a , obtained from Table 1 for the refined value of E_r/RT_c determined in 9.7.

$$A = -(b'/E_r) \cdot R \cdot \ln(1 - \alpha) \cdot 10^a \quad (2)$$

NOTE 11—This mathematical treatment to solve for E_r and A has been tailored specifically to make it possible to perform by hand. Commercial kinetics software may use other numerical methods of integrating the general differential form of the rate equation (the Flynn and Wall equations) and solving for the parameters. The interim values E_c , a , and b , which are part of the numerical iteration, are thus not reported.

10. Report

10.1 Report the following information:

10.1.1 Designation of the material under test, including the name of the manufacturer, lot number, and supposed chemical composition when known.

10.1.2 Description of the thermogravimetric analyzer used.

10.1.3 Purge gas, flow rate, and composition.

10.1.4 Specimen masses, temperature range, and heating rates used.

10.1.5 Determined Arrhenius activation energy, E_r , and pre-exponential factor, A .

³ The boldface numbers in parentheses refer to the list of references at the end of this standard.

TABLE 1 Numerical Integration Constants

E/RT	a	b
8	5.3699	0.5398
9	5.8989	0.5281
10	6.4167	0.5187
11	6.928	0.511
12	7.433	0.505
13	7.933	0.500
14	8.427	0.494
15	8.918	0.491
16	9.406	0.488
17	9.890	0.484
18	10.372	0.482
19	10.851	0.479
20	11.3277	0.4770
21	11.803	0.475
22	12.276	0.473
23	12.747	0.471
24	13.217	0.470
25	13.686	0.469
26	14.153	0.467
27	14.619	0.466
28	15.084	0.465
29	15.547	0.463
30	16.0104	0.4629
31	16.472	0.462
32	16.933	0.461
33	17.394	0.461
34	17.853	0.459
35	18.312	0.459
36	18.770	0.458
37	19.228	0.458
38	19.684	0.456
39	20.141	0.456
40	20.5967	0.4558
41	21.052	0.455
42	21.507	0.455
43	21.961	0.454
44	22.415	0.454
45	22.868	0.453
46	23.321	0.453
47	23.774	0.453
48	24.226	0.452
49	24.678	0.452
50	25.1295	0.4515
51	25.5806	0.4511
52	26.0314	0.4508
53	26.4820	0.4506
54	26.9323	0.4503
55	27.3823	0.4500
56	27.8319	0.4496
57	28.2814	0.4495
58	28.7305	0.4491
59	29.1794	0.4489
60	29.6281	0.4487

11. Precision and Bias

11.1 The precision of this test method was determined in an interlaboratory test on powdered polytetrafluoroethylene (PTFE) in which ten laboratories participated using thermogravimetric analyzers from three different manufacturers. Each laboratory reported two sets of data, with each set containing data for four heating rates between 1 and 10K/min. Temperature calibration was made using nickel and perkalloy magnetic standards that bracketed the decomposition region of PTFE. The kinetic constants were determined for 5% decomposition.

11.2 The kinetic constants for 5% decomposition of PTFE are as follows: $E_c = 334.4$ KJ/mole with $2.8S_R = 67.4$, $\ln A = 46.6$ with $2.8S_R = 10.6$. The interlaboratory reproducibility at the 95% confidence level is 2.8 times S_R .

11.3 Literature values (5-10) for the decomposition kinetics of PTFE are as follows: $E_a = 319.5 \pm 23.6$ KJ/mole, $\ln A = 45.6 \pm 4.1$, which are non-weighted average values from six independent references.

12. Keywords

12.1 Arrhenius activation energy; Arrhenius pre-exponential factor; kinetic parameters; thermal decomposition; thermogravimetric analysis

REFERENCES

- (1) Flynn, J. H., Wall, L. A., *Polym. Lett.*, Vol 4, 1966, p. 323. Flynn, J. H., *J. Therm. Anal.*, Vol 27, 1983, p. 95.
- (2) Toop, D. J., *IEE Trans. Elec. Insul.*, Vol EI-6, 1971, p. 2.
- (3) Doyle, C. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol 5, 1961, p. 285.
- (4) Krizanovsky, L., Mentlik, V., *J. Therm. Anal.*, Vol 13, 1978, p. 571.
- (5) Fuoss, R. M., Sayler, I. O., Wilson, H. S., *J. Polym. Sci.*, Vol A2, 1964, p. 3147.
- (6) Madorsky, S. L., Hart, V. E., Straus, S., Sedlak, V. A., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, Vol 51, No. 6, 1953, p. 327.
- (7) Cox, J. M., Wright, B. A., Wright, W. W., *J. App. Polym. Sci.*, Vol 8, 1964, p. 2935.
- (8) Siegle, J. C., Mures, L. T., Lin, Tung-Po, Larson, H. A., *J. Polym. Sci.*, Vol A2, 1964, p. 391.
- (9) Jelleneck, H. H. G., Kachi, H., *Makromol. Chem.*, Vol 85, 1965, p. 1.
- (10) Jelleneck, H. H. G., Kachi, H., *Polym. Eng. Sci.*, Vol 5, 1965, p. 200.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.

INSTITUTO DE QUIMICA DE
BIBLIOTECA