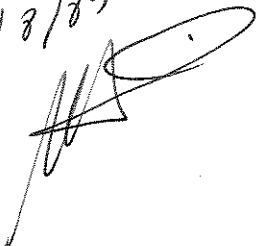


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida por  
Mariza Aparecida Dias e Aprovado pela Comissão Julgadora"

21/8/89  


DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO FOTO E TERMOQUÍMICA  
DO POLI(BUTADIENO-CO-ACRILONITRILA)

Mariza Aparecida Dias

TESE DE MESTRADO

Orientador : Prof . Dr . Marco-Aurélio De Paoli

Junho 1989

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

## AGRADECIMENTOS

- Ao Marco-Aurélio pela orientação .
- Ao CNPq e à FAPESP pelas bolsas concedidas .
- À NITRIFLEX pelo fornecimento das amostras de NBR .
- À RHODIA pelas análises químicas .
- À PIRELLI PNEUS S/A pelo uso do DSC .
- À Milena pela ajuda no estudo da foto-oxidação do NBR .
- Aos demais amigos , professores e funcionários do Instituto pela colaboração na realização deste trabalho .

## ÍNDICE

Resumo

Abstracts

	pág
1 - Introdução	1
1.1 - Generalidades	1
1.2 - Fotodegradação/Fotoestabilização	3
1.3 - Termodegradação/Termoestabilização	24
1.4 - A Borracha Nitrílica	27
1.4.1 - Histórico	27
1.4.2 - Preparação	27
1.4.3 - Propriedades	28
1.4.4 - Aplicações	29
1.4.5 - Objetivos do Trabalho	31
2 - Parte Experimental	32
2.1 - Material e Reagentes	32
2.2 - Purificação do NBR	33
2.3 - Preparação do filme de NBR	34
2.4 - Irradiação do filme de NBR	34
2.5 - Foto-oxidação do NBR	35
2.6 - Irradiação do NBR em atmosfera inerte	36
2.7 - Identificação de produtos de foto-oxidação do NBR	37
2.8 - Foto-oxidação do NBR contendo antioxidantes comerciais	37
2.9 - Termo-oxidação do NBR	37
2.10 - Termo-oxidação do NBR contendo antioxidantes comerciais	38
3 - Resultados e Discussão	39
3.1 - Purificação do NBR	39

3.2 - Caracterização do NBR	40
3.3 - Foto-oxidação do NBR	46
3.4 - Irradiação do NBR em atmosfera inerte	51
3.5 - Identificação dos produtos da foto-oxidação do NBR	57
3.6 - Foto-oxidação do NBR contendo antioxidantes comerciais	63
3.7 - Termo-oxidação do NBR	72
3.7.1 - Termo-oxidação do NBR em estufa ventilada a 100°C	72
3.7.2 - Termo-oxidação do NBR por DSC a 140°C	77
3.8 - Termo-oxidação do NBR contendo antioxidantes comerciais	80
4 - Conclusões	85
5 - Referências	89
Apêndice A	94
Apêndice B	95

## RESUMO

Estudou-se a foto e a termodegradação de amostras de poli(butadieno-co-acrilonitrila) (NBR) contendo os seguintes teores de acrilonitrila : 27,2 ; 33,3 ; 38,3 e 45,9 % .

A degradação térmica (100°C) e a fotoquímica foram acompanhadas por espectrofotometria no infravermelho . A degradação térmica também foi estudada a 140°C usando-se calorimetria diferencial de varredura (DSC) . Observou-se que a estabilidade térmica e fotoquímica do NBR é maior quanto maior for o teor de acrilonitrila . Durante ambos os processos de degradação , houve reticulação do NBR . Como não houve mudança na banda devida ao estiramento -CN (região de 2250  $\text{cm}^{-1}$ ) , conclui-se que a degradação do copolímero ocorre somente nas unidades butadieno do polímero .

Através da espectrofotometria no infravermelho foi possível observar , tanto na degradação térmica como na fotoquímica , a formação de grupos contendo hidroxila (hidroperóxido e álcool) , absorvendo na região de 3450  $\text{cm}^{-1}$  e grupos contendo carbonila (-C=O) , absorvendo na região de 1710  $\text{cm}^{-1}$  .

Foi observada também a formação de ácido carboxílico (-COOH) através da reação do filme foto-oxidado com NaOH e , cetona (-C=O) através da reação do filme foto-oxidado com anilina .

Fêz-se testes de estabilização do NBR com os seguintes estabilizantes comerciais : 2,6-di-t-butil-4-hidroxitolueno (BHT) ; bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) decanodienoato (Tinuvin 770) ; e octadecil 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato (Irganox 1076) . Observou-se que , apesar do Irganox 1076 ser usado como ter-

moestabilizante , devido principalmente à sua baixa volatilidade , o mesmo funciona também como fotoestabilizante , provavelmente devido à presença de carbonila em sua estrutura .

Para cada amostra de NBR , observou-se , na fotodegradação , a seguinte ordem de proteção dos estabilizantes : BHT < Tinuvin 770 < Irganox 1076 .

Na termodegradação (DSC a 140°C) , observou-se a seguinte ordem de proteção para as amostras com baixo (27,2 %) , médio (33,3 %) e alto teor (38,3 %) de acrilonitrila : Tinuvin 770 < Irganox 1076 . Para as amostras com muito alto teor de acrilonitrila (45,9 %) , observou-se o contrário, provavelmente devido a diferenças de polaridade entre o NBR e os estabilizantes . O BHT não foi usado nos testes de termodegradação devido à sua alta volatilidade , verificada através de análise termogravimétrica (TGA) .

## ABSTRACT

The photo and thermodegradation of poli(butadiene-co-acrylonile) (NBR) were studied using samples with acrylonitrile contents of 27,2 ; 33,3 ; 38,3 and 45,9 % .

The thermodegradation (air oven at 100°C) and photodegradation were monitored by infrared spectroscopy . The thermodegradation was also studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC) at 140°C .

Thermal and photo stability increase as the acrylonitrile contents increase . NBR suffer crosslinking during both degradation processes . The main process observed is the degradation in the butadiene repeating units since no changes were observed for the -CN stretching band at  $2250\text{ cm}^{-1}$  during the experiments .

By infrared spectroscopy it was observed during the thermo and photodegradation the formation of hydroxil containing groups at ( $3450\text{ cm}^{-1}$ ) (hydroperoxide and alcohol) and -CO containing groups ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ) . Others groups were also identified by chemical methods : -COOH (carboxilic acid) by reaction of a photo-oxidized NBR film with NaOH and -CO (ketone) by reaction of a photo-oxidized NBR film with aniline .

The following commercial antioxidants were used in the NBR protection tests : 2,6 - di - tert - butyl - 4 - methyl phenol (BHT) ; bis (2,2,6,6 - tetramethyl - 4 - piperidyl) sebacate (Tinuvin 770) and octadecyl 3 - (3,5 - di - tert - butyl - 4 - hydroxyphenyl) propionate (Irganox 1076) . Due to its low volatility Irganox 1076 is a thermos-tabilizer , but it also works like photostabilizer , probably because of the presence of the carbonilic group in its structure .

For each NBR sample it was observed the following stabilizers protection order , in the photodegradation :

BHT < Tinuvin 770 < Irganox 1076 .

In the thermodegradation (DSC at 140 °C) for the samples with 27,2 ; 33,3 and 38,3 % of acrylonitrile the order was : Tinuvin 770 < Irganox 1076 . For the sample with 45,9 % of acrylonitrile it was observed the opposite , probably due to the polarity differences between NBR and stabilizers . BHT wasn't used due to its high volatility observed by thermogravimetric analysis (TGA) .



## 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1 - GENERALIDADES

A ciência dos polímeros é um campo relativamente novo . A tecnologia associada com a produção , fabricação e uso dos polímeros tem crescido US\$ 100 bilhões por ano envolvendo 400 000 trabalhos (USA) . Em 1986 a produção de plástico nos Estados Unidos foi quase o dobro da produção combinada de aço , alumínio e cobre . A história dos plásticos neste país data dos anos de 1860 quando um substituto sintético para o marfim estava sendo procurado . Com a II Guerra Mundial , a produção de polímeros sintéticos em substituição à borracha natural , a qual estava com pequeno suprimento , foi estimulada . Já na década de 1930 , os cientistas que trabalhavam com polímeros tiveram a visão de que as macromoléculas sintéticas , obtidas por processos de adição e condensação , um dia viriam a ser produtos úteis comercialmente . Para fazer essas moléculas em grande escala foi necessário desenvolver novas tecnologias , desenhar equipamentos adequados e descobrir aditivos efetivos como auxiliares de processo . Para a utilização de tais produtos foi necessário inventar novas técnicas de fabricação . Finalmente , foi preciso convencer o público de que os materiais sintéticos não eram ruins e que eles poderiam ser de grande ajuda para a humanidade . Hoje a indústria de polímeros enfrenta novas transformações em campos emergentes tais como a microeletrônica , a indústria aeroespacial , a medicina e a engenharia genética . O sucesso nessas novas áreas depende do conhecimento básico dos cientistas e de sua habilidade em modificar os polímeros para produzir as propriedades desejadas -

modificando a sequência de cadeias com vários monômeros e novos grupos funcionais , modificando a estrutura da cadeia através de ramificações, blocos e enxerto de cadeias com vários comprimentos e distribuições , além do uso de sistemas multipoliméricos tais como ligas , blendas , compósitos e laminados (1) .

Quanto à estabilidade dos materiais poliméricos , os mesmos podem sofrer degradação em todos os estágios de seu ciclo de vida , ou seja , durante a produção , processamento , estocagem e uso final . Várias causas podem ser citadas : luz , calor , oxigênio , contato com metais , esforço mecânico , ácidos , bases , ozônio , umidade , etc . Consequências : perda de propriedades físico-químicas e mecânicas . Basicamente , a retardação da degradação pode ser conseguida de duas maneiras :

- através da síntese de um polímero mais estável ;
- através da adição de estabilizantes .

A segunda maneira é a mais utilizada , mesmo porque a modificação de um polímero pode não ser economicamente viável .

Durante o processo de seleção do estabilizante , vários fatores devem ser considerados : o tipo de proteção requerida ; a cor do estabilizante o qual não deve colorir o polímero caso este deva ser incolor , e o custo . Além disso , no que diz respeito à performance do estabilizante , três fatores importantes devem ser considerados : primeiro a atividade intrínseca do estabilizante , ou seja , sua habilidade ou a habilidade de seus produtos de transformação de interferirem ou retardarem os processos de degradação . Em grande parte , isso é devido ou limitado pela concentração molar do grupo funcional do estabilizante ; segundo , a compatibilidade ou solubilidade do estabili-

zante no polímero . Mudanças de polaridade resultarão em agregação , insolubilidade , migração ou absorção preferencial do estabilizante , o que significa que o mesmo não estará uniformemente distribuído pelo polímero ; terceiro , a volatilidade do estabilizante . Perdas devido à extração ou volatilidade afetam imediatamente o comportamento do produto final .

Dos três fatores , o terceiro é o mais importante . Há duas maneiras de aumentar a persistência do estabilizante no material : uma é produzir estabilizantes de alto peso molecular que terão , portanto baixa volatilidade e/ou extractibilidade ; a outra , é ligar quimicamente o estabilizante ao polímero , garantindo assim a sua presença no produto final (2,3,4,5) .

## 1.2 - FOTODEGRADAÇÃO / FOTOESTABILIZAÇÃO

No que diz respeito à aplicação prática dos polímeros , o Sol é a fonte de luz mais importante . Compostos saturados possuindo ligações como C-C , C-H , O-H , C-Cl , etc , absorvem luz em comprimentos de onda menores que 200 nm . Grupos C=O e C=C conjugados absorvem acima de 200 nm e , apresentam absorção máxima entre 200 e 300 nm . Como a luz UV que atinge a superfície terrestre está numa faixa de 300 a 400 nm (Figura 1.1) seria de se esperar que somente um número muito pequeno de polímeros fossem capazes de absorver luz solar . Todavia , frequentemente , os polímeros comerciais contém impurezas ou grupos cromóforos introduzidos durante a fabricação e processamento posterior que absorvem luz UV e dão seqüência às reações de fotodegradação por

fotoiniciação ou fotosensibilização (7) .

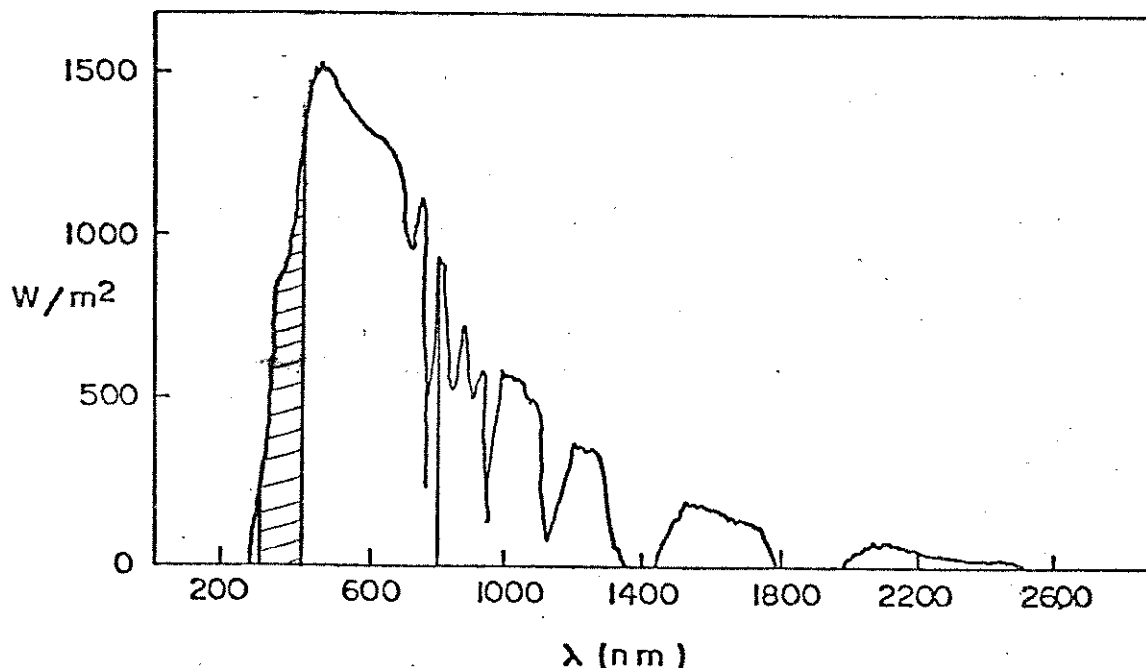
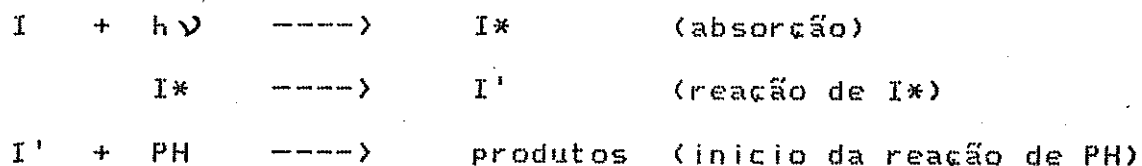


Fig. 1.1 - Espectro da luz solar na superfície da Terra (6) .

Podem ocorrer dois tipos de processos foto-iniciados . O foto-iniciador I quando irradiado reage no estado excitado dando um produto I' que inicia a reação com o substrato PH (polímero) (Esquema 1.1) ou o iniciador no estado excitado I\* reage com o substrato PH iniciando a reação (Esquema 1.2) .

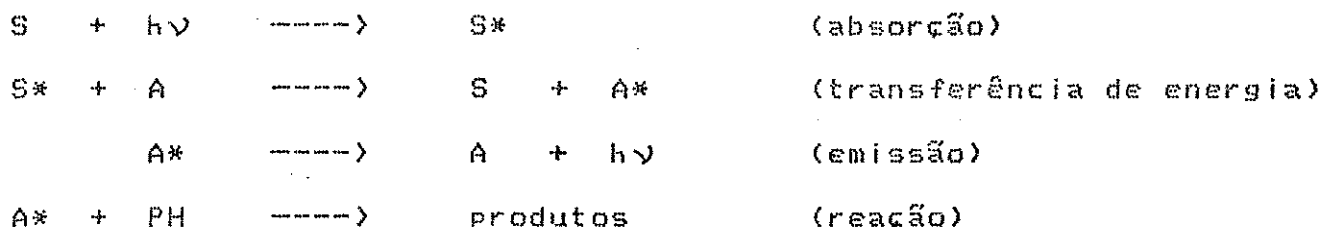


Esquema 1.1



Esquema 1.2

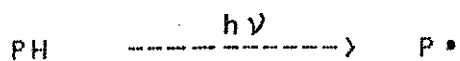
Pode ocorrer também uma fotosensibilização . O fotosensibilizador S é uma molécula que quando excitada em um determinado comprimento de onda , transfere energia para um aceitador A , excitando-o (dá-se o nome de amortecimento ao processo inverso) . O aceitador excitado A\* pode então reagir ou emitir luz (Esquema 1.3) (8,9,10) .



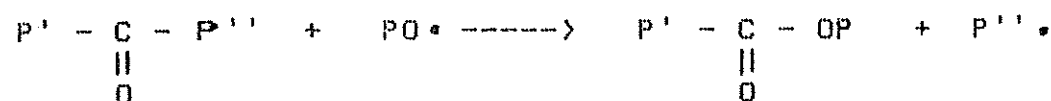
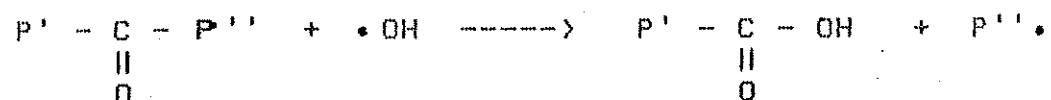
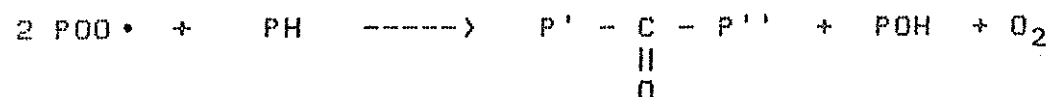
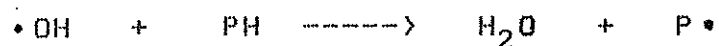
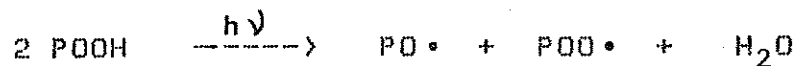
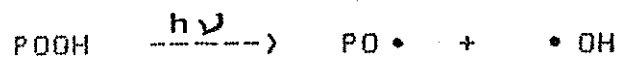
Esquema 1.3

De acordo com os estudos pioneiros de Bateman e Gee , e posteriormente os de Norrish e seus colaboradores , citados por Scott em um recente artigo de revisão (11) , as reações de foto-oxidação geralmente envolvem radicais livres , conforme mostrado no Esquema 1.4 :

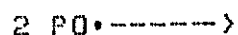
## Iniciação



## Propagação

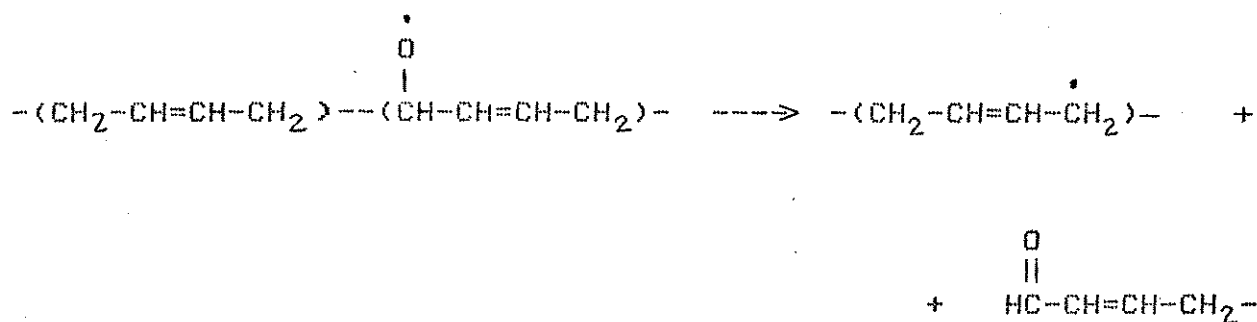


## Terminação por recombinação de radicais e reticulação

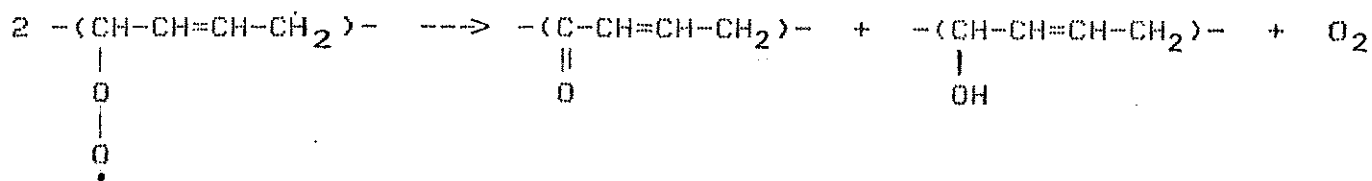


Esquema 1.4 - Mecanismo geral de foto-oxidação de polímeros .

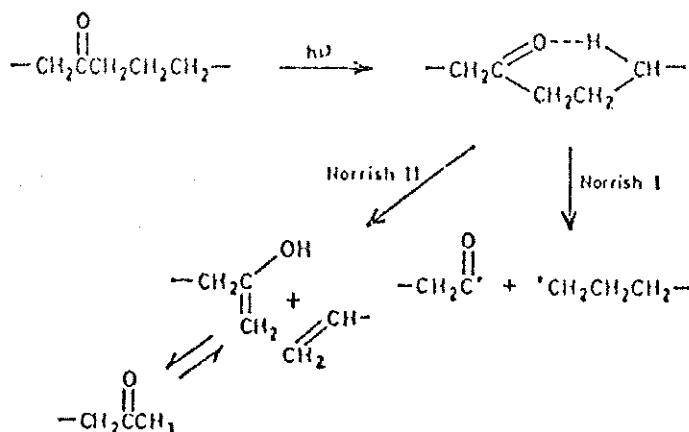
O radical polimérico (representado por P<sup>•</sup>) reage com o oxigênio formando um radical peroxila. O radical peroxila inicia a etapa de propagação auto-catalítica através da abstração de outro hidrogênio do polímero formando hidroperóxido e outro radical polimérico. Os hidroperóxidos são fotolábeis; assim a quebra da ligação O-O do hidroperóxido polimérico produz radicais hidroxila e alcoxila. O radical alcoxila polimérico pode abstrair um hidrogênio do polímero produzindo um álcool e outro radical polimérico. Os radicais hidroxila podem também abstrair um hidrogênio, formando água e um radical polimérico. Carbonilas terminais podem ser produzidas por cisão dos radicais alcoxila, no caso do polibutadieno, de acordo com a seguinte reação (12):



Esta cisão poderia produzir uma diminuição da fração de gel do polímero com um aumento na concentração de carbonilas. Todavia, no caso do polibutadieno, o efeito oposto foi demonstrado (12) pois a fração de gel aumenta à medida que o polímero é foto-oxidado, atingindo 100 % com um tempo de exposição longo. A partir disso, é mais provável que as carbonilas sejam produzidas no meio das cadeias através de um mecanismo similar ao sugerido por Geuskens e Kabamba (13):



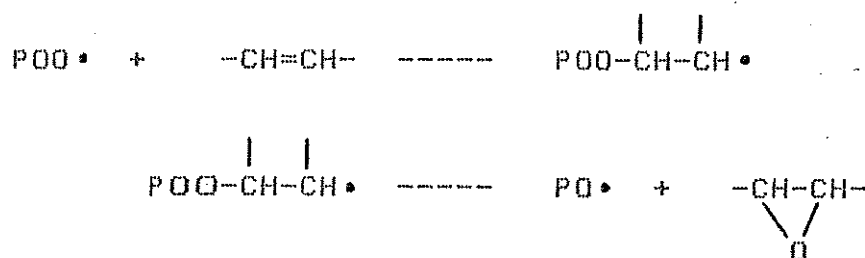
À medida que a concentração de carbonilas no meio da cadeia ou terminais, aumenta, elas passam a ser um local para cisão de ligações de acordo com os processos Norrish I e Norrish II, ver Esquema 1.5. As carbonilas reagem com radicais hidroxila formando ácidos carboxílicos ou com radicais alcóxila formando ésteres. Ambas as reações produzem novos radicais os quais retornam ao ciclo de propagação.



Esquema 1.5 - Cisão de ligações no polietileno por fotólise de carbonilas (11).

A formação de epóxido, no caso do polibutadieno, provavelmente ocorre através do mecanismo sugerido por Golub e Gemmer para degradação térmica (14). Eles sugerem o ataque da dupla ligação pelo radical peroxila, de acordo com as reações abaixo:





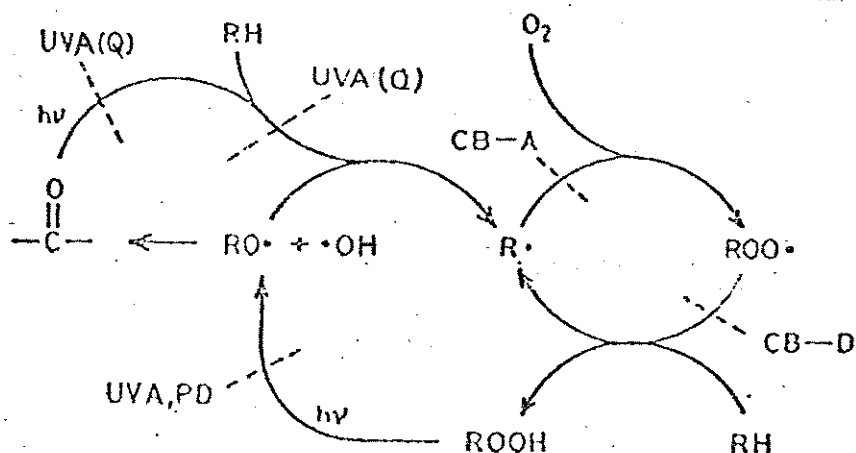
Também nesse caso , há produção de um radical alcoxila o qual , retorna ao ciclo de propagação . De acordo com os resultados obtidos por De Paoli , para o polibutadieno (12) e , em contraste com trabalhos anteriores (14 , 15) epoxidos são formados em concentrações muito baixas .

O término das reações ocorre através da recombinação de radicais (reticulação) .

Deve-se salientar que a absorção de luz por uma molécula consiste de uma interação específica de um certo grupo cromóforo com um foton de uma certa energia . O conhecimento sobre a absortividade de cromóforos é uma ferramenta para os cientistas que trabalham com polímeros , ou seja , querendo-se que uma cadeia polimérica seja quebrada numa certa posição , isto pode ser conseguido através da introdução de um cromóforo apropriado naquele lugar da cadeia polimérica . Outro fator a ser salientado , é que a luz é absorvida estatisticamente pelo cromóforo num sistema . Ou seja , tudo o que sabemos é que existe a probabilidade de que um certo foton seja absorvido por um certo cromóforo . Com respeito à absorção de luz por homopolímeros , existe igual probabilidade de absorção do foton por todas as unidades básicas . Consequentemente , as reações químicas que ocorrem após a absorção de luz podem se iniciar em qualquer lugar na macromolécula , ou seja , ao

acaso . Naturalmente , existem sítios de ataque específicos em macromoléculas que possuem somente um ou poucos grupos funcionais cromóforos . Este tipo de ataque é muito importante em polímeros que contém pequenas porções de impurezas incorporadas quimicamente às suas cadeias . Provavelmente , o mais intrigante problema relativo a processos de degradação específicos diz respeito às chamadas "ligações fracas" as quais são identificadas como impurezas incorporadas quimicamente nas macromoléculas . Um exemplo típico são as insaturações terminais olefínicas contidas em muitos polímeros vinílicos lineares (16 ,17 ,18)

Para evitar a fotodegradação do polímero , deve-se introduzir um fotoestabilizante no mesmo . Para que a escolha do fotoestabilizante não seja feita de maneira empírica , é necessário que se saiba o mecanismo do processo de fotodegradação . De posse desse mecanismo , pode-se usar então um estabilizante específico , o qual vai atuar em uma determinada etapa da fotodegradação . O Esquema 1.6 mostra as principais etapas do processo de fotodegradação e , as maneiras de impedir tal processo : por proteção direta contra luz UV ; por absorvedores de luz UV ; por amortecimento de espécies excitadas e , por antioxidantes (18, 19 ,20 ) .



Esquema 1.6 - Mecanismos de fotoproteção de polímeros (11) .

CB-A = interruptor de reação , aceitador de eletron .

CB-D = interruptor de reação , doador de eletron .

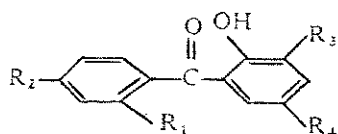
UVA = absorvedor de luz UV .

PD = decompositor de peróxidos .

Q = amortecedor de espécies excitadas , "Quencher" .

A proteção direta , através do uso de uma camada protetora , é o meio mais óbvio de se evitar a absorção de luz UV . Tintas , as quais serviriam como um meio de proteção , não são aplicadas à maioria dos materiais plásticos devido a problemas de incompatibilidade e adesividade . A incorporação de pigmentos funciona bem em muitos casos porque muitos pigmentos absorvem tanto a luz visível como a UV . Além disso , a absorção de luz em sistemas pigmentados é restrita a uma fina camada da superfície e as regiões inferiores permanecem inafetadas . O negro de fumo é um dos pigmentos mais efetivos porque além de absorver toda a luz , ele contém grupos fenólicos e quinonóides os quais tem propriedades antioxidantes (21) . A aplicação de pigmentos é limitada no entanto por problemas de compatibilidade que existem em muitos casos ,





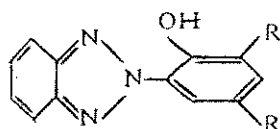
$R_1 = H, \text{ alquil}$

$R_2 = H, \text{ alquil, fenil}$

$R_3 = H, \text{ butil}$

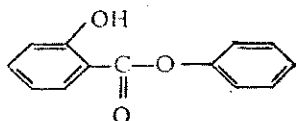
$R_4 = H, \text{ butil}$

2 - hidroxibenzofenonas



$R = H, \text{ alquil}$

Benzotriazóis



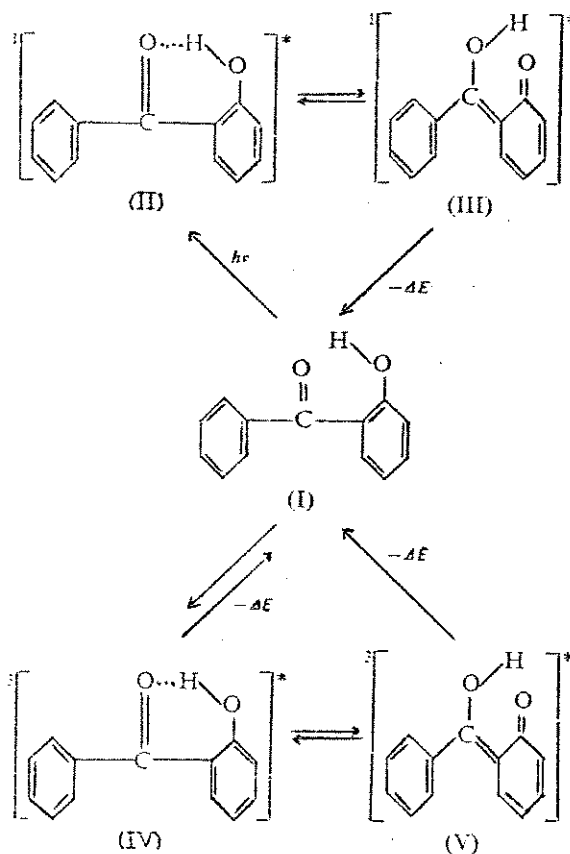
Fenilsalicilatos

Tabela 1.1 - Exemplos de absorvedores de luz UV usados em polímeros

(24) .

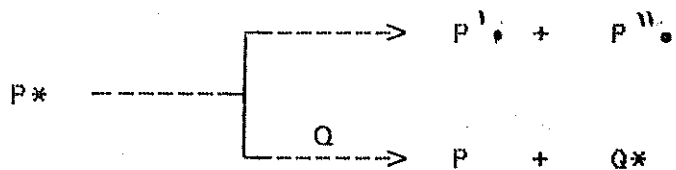
é interessante notar que as 2-hidroxibenzofenonas agem como estabilizante enquanto as benzofenonas e seus derivados aceleram a fotodegradação. Esse comportamento diferente pode ser explicado em termos da formação de ponte de hidrogênio intramolecular no estado excitado. De acordo com o Esquema 1.7, uma rápida desativação pode ser conseguida se I é excitado e o equilíbrio entre os tautômeros II e III é fortemente deslocado para a direção de III, o qual sofre desativação

eficiente sem emissão de luz . Estabilização envolvendo transferência de energia no estado triplete é possível se o tempo de vida (com respeito à desativação sem emissão) de IV ou V é pequeno . Alternativamente , se V é a forma dominante no equilíbrio  $IV \leftrightarrow V$  , envolvendo estado triplete , sua natureza não reativa (25) pode ser devido ao fato que o estado de menor energia é de caráter  $(\pi, \pi^*)$  . Sabe-se que no primeiro estado excitado singlete a acidez do grupo hidroxílico fenólico aumenta de seis unidades e a basicidade do oxigênio da carbonila , que funciona como aceitadora de prótons , também aumenta de quatro a oito unidades . Assim , a transferência de próton no estado excitado é muito favorecida (19) . O estado triplete de menor energia da benzofenona é de caráter  $(n, \pi^*)$  e , é quimicamente bastante reativo . As propriedades de proteção dos salicilatos e 2-hidroxibenzotriazóis devem ser entendidas com base nos mesmos mecanismos .



Esquema 1.7 - Modos de estabilização das 2-hidroxibenzofenonas (26) .

No caso dos amortecedores de estados excitados ("quenchers"), quando a luz é absorvida pelos cromóforos do polímero ocorrem em seguida dois processos competitivos: desativação química através da quebra de ligações e transferência de energia ao "quencher".



Obviamente, a desativação inofensiva de  $\text{Q}^*$  é um pré-requisito

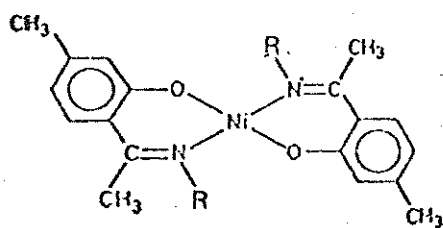
para a aplicação do "quencher" como estabilizante . A importância dos "quenchers" adicionados a plásticos é consequência de sua habilidade em interagir com cromóforos carbonílicos excitados . Grupos carbonílicos estão quase sempre presentes em termoplásticos , especialmente em poliolefinas . Os "quenchers" mais usados são complexos ou quelatos de metais de transição . A eficiência do "quencher" depende da magnitude dos níveis de energia do doador e do acceptor . A Tabela 1.2 apresenta energias do estado singlete e triplete de cromóforos carbonílicos (CO) incorporados em poliestireno (PS) e polipropileno (PP) e de um quelato de níquel . O quelato de níquel age sobre o poliestireno simplesmente como uma camada protetora ; no polipropileno , todavia , ele age como uma camada protetora e como "quencher" . Isso pode ser entendido se o processo de transferência de energia ocorre via estado triplete , porque  $E_T(\text{CO/PS}) < E_T(\text{quelato de níquel}) < E_T(\text{CO/PP})$  . A transferência de energia ao quelato de níquel é possível somente na matriz de polipropileno .

composto	Singlete	Triplete
	$E_S$ (eV)	$E_T$ (eV)
C=O em poliestireno	3,60	3,14
C=O em polipropileno	4,09	3,66
Quelato de níquel	3,60	3,35

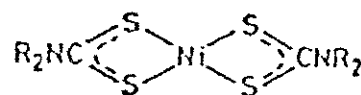
Tabela 1.2 - Energias dos estados singlete e triplete de cromóforos carbonílicos e de um quelato de níquel (2,2 - tio - bis (4 - t - octilfenolato) - n - butilamina níquel (27) .



No caso do polibutadieno , os trabalhos de Phillips e colaboradores (28 - 31) ilustram bem a preocupação com amortecedores para estados excitados do tipo  $(n, \pi^*)$  . No caso do oxigênio singlete também há um grande número de publicações (32) . No entanto , o fato de fotoestabilizantes muito efetivos não serem bons amortecedores de oxigênio singlete indica que as reações com oxigênio singlete são de pouca importância no caso da fotodegradação de polímeros . Os quelatos de níquel funcionam como bons amortecedores de estados excitados  $(n, \pi^*)$  apesar do seu mecanismo de ação ser bem pouco conhecido (33) . Apesar disso , o número de patentes utilizando compostos de níquel é considerável . Exemplos dos compostos comerciais mais importantes são mostrados abaixo : Sin - metil - 2 - hidroxí - 4 metilfenil - cetoxima (VI) onde  $R=OH$  e , Dimetil ditiocarbamato de níquel (VII) onde  $R=CH_3$  .



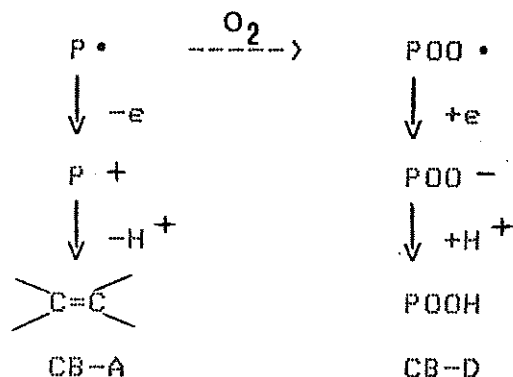
VI



VII

Antioxidantes são compostos que interferem nas reações da etapa de propagação da foto-oxidação . Os antioxidantes primários agem de duas maneiras , ver Esquema 1.8 : 1 - como agentes redutores , dos quais os fenóis impedidos e as aminas aromáticas são os exemplos comerciais mais conhecidos , desativando radicais peroxila através de

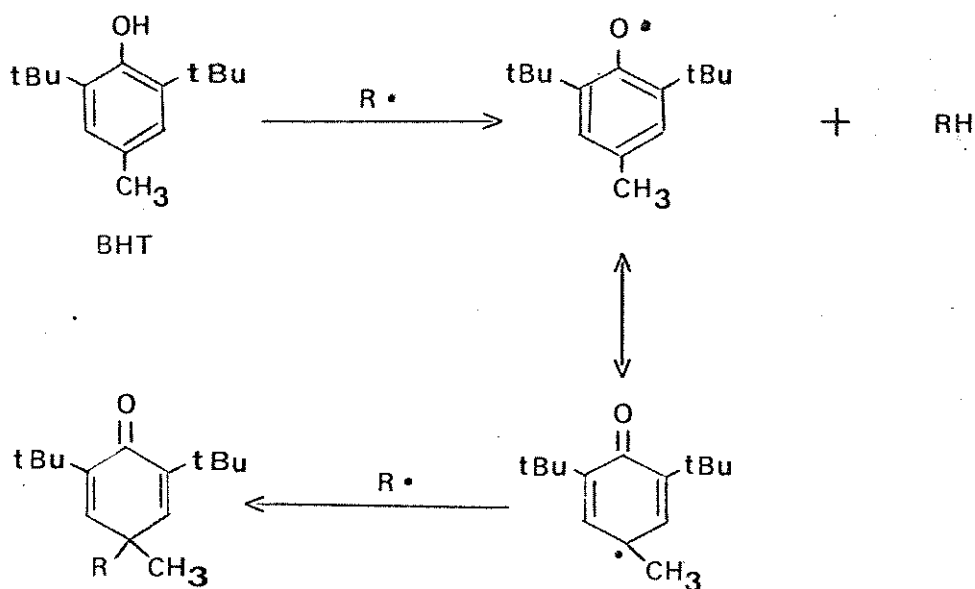
doação de elétron (CB-D) e , 2 - como agentes oxidantes , como as qui-  
nonas , os radicais "estáveis " , etc , convertendo radicais alquila a  
ion carbônio ou insaturação olefínica através do recebimento de ele-  
tron (CB-A) (34) .



Esquema 1.8 - Mecanismo de ação oxidativo e redutivo do antioxidante  
(34) .

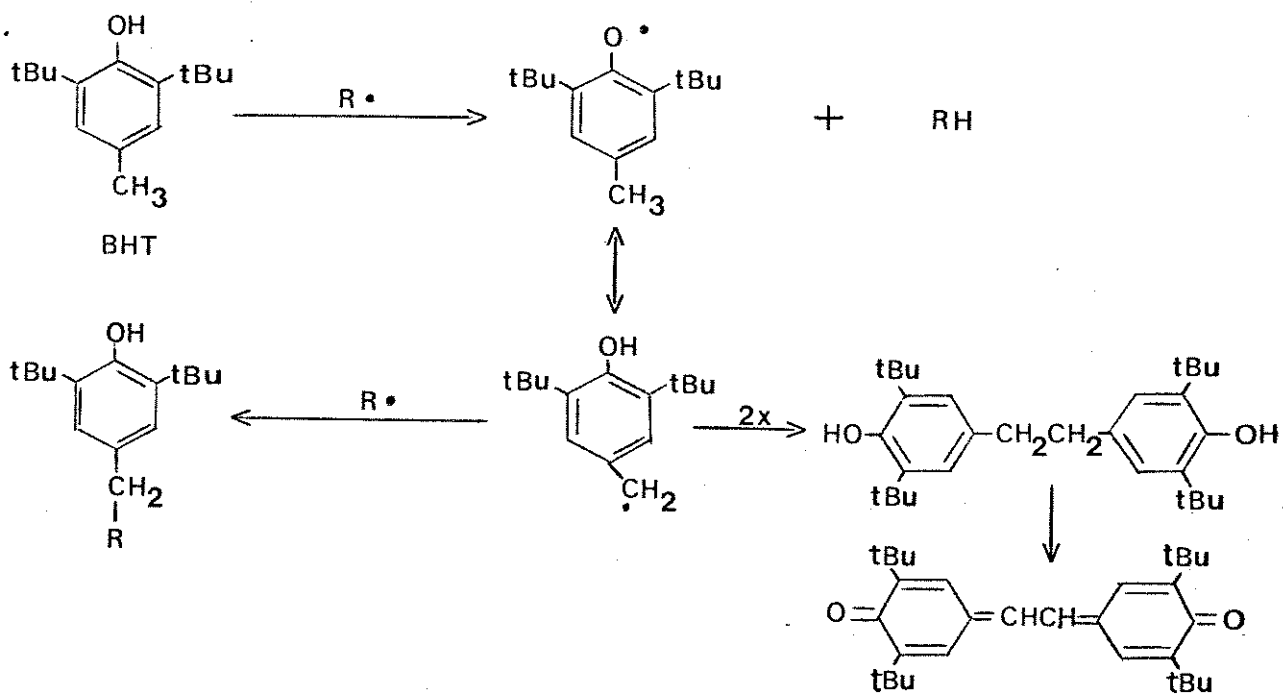
Os fenóis impedidos são muito usados na estabilização de polio-  
lefinas porque eles são menos suscetíveis à formação de cor que as  
aminas . O Esquema 1.9 mostra o mecanismo de proteção do 2,6 - di - t  
butil - 4 - hidroxitolueno (BHT) , um fenol impedido , sugerido por  
Ranby e Rabek , os quais assumem que ocorra a formação de um radical  
fenoxila , que , através de ressonância , transforma-se num radical  
o-cetociclodienila . Este pode reagir com um segundo radical peroxila  
formando uma peroxicetona (35) . De acordo com um trabalho mais recen-  
te , o radical fenoxila transforma-se em um radical benzílico por  
ressonância , o qual reage com um segundo radical peroxila , formando  
um peroxifenol (Esquema 1.10) (34,36) . O mecanismo mostrado no Esque-  
ma 1.10 é o mais provável pois , foi isolado do polímero a estilbeno-  
quinona que é o produto da oxidação do dímero formado pela condensação

dos radicais benzílicos .



$R\cdot = P\cdot, POO\cdot$

Esquema 1.9

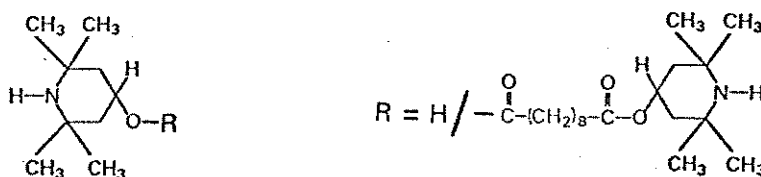


$R\cdot = P\cdot, POO\cdot$

Esquema 1.10

Como pode ser visto nos Esquemas 1.9 e 1.10, são formados vários produtos quinonóides a partir da oxidação do BHT e esses são antioxidantes mais efetivos que o próprio BHT. Todos esses produtos são agentes oxidantes e agem portanto de acordo com o mecanismo CB-A.

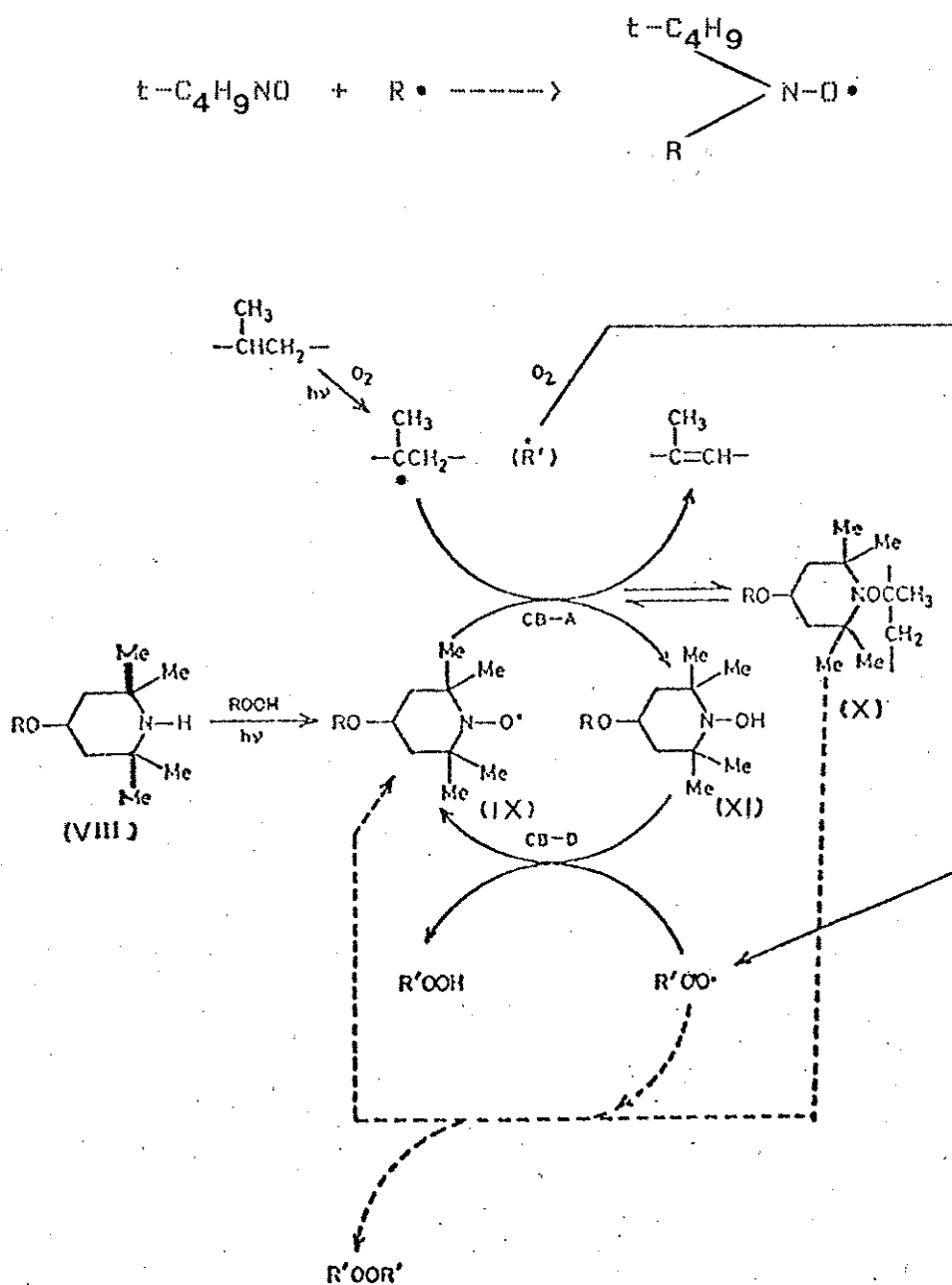
No caso das aminas impedidas, o que existe de mais recente são as chamadas HALS (Hindered Amine Light Stabilizer), aminas estericamente impedidas, as quais têm a estrutura mostrada no Esquema 1.11:



Esquema 1.11

As aminas diferem dos outros estabilizantes em vários pontos. Primeiro, elas não absorvem luz UV e, segundo, elas não protegem imediatamente o polímero mas apresentam um período inicial de formação de carbonilas, ou seja, de degradação do polímero, antes de começar a protegê-lo. O Esquema 1.12 apresenta o mecanismo de ação cíclico das aminas impedidas (VIII) onde o radical nitroxila (IX) é capaz de competir com o oxigênio pelo radical macro-alquila num processo CB-A para formar uma o-alquil-hidroxilamina (X). Isto é seguido ou por um desproporcionamento de (X) para dar a hidroxilamina livre (XI) e insaturação na cadeia polimérica ou, por ataque do radical alquilperoxila para regenerar o radical nitroxila (IX) (11,37,38,39). Não há dúvida de que esse processo ocorre independente da fonte de radical nitroxila

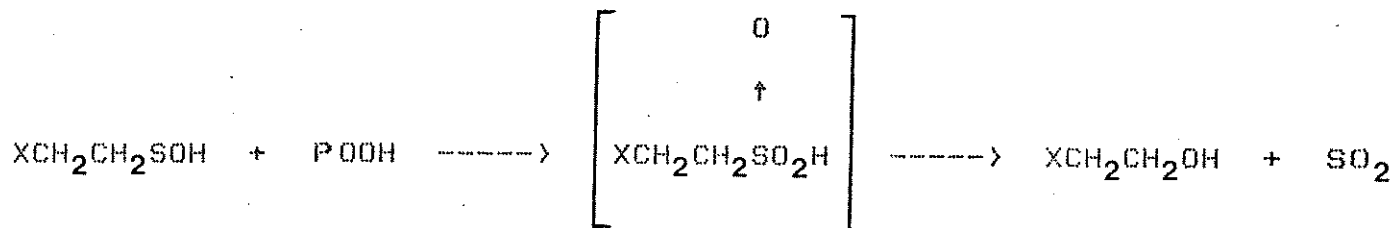
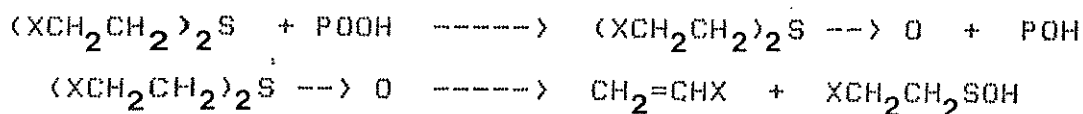
no polímero . Nitroso-t-alcanos , por exemplo t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> , agem como captadores de radicais durante o processamento de polipropileno e o radical nitroxila resultante é um fotoestabilizante efetivo agindo conforme o mecanismo mostrado no Esquema 1.12 .



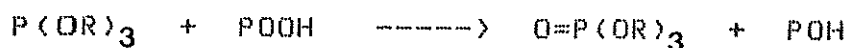
Esquema 1.12 - Mecanismo de ação das aminas impedidas (II) .

Uma outra classe de antioxidantes, os chamados antioxidantes secundários (PD), reagem com hidroperóxidos através de um mecanismo iônico para formar produtos não radicalares. Tio-eters, fosfitos e dissulfitos são os compostos mais importantes (40,41). Os mecanismos de ação dos mesmos são mostrados no Esquema 1.13.

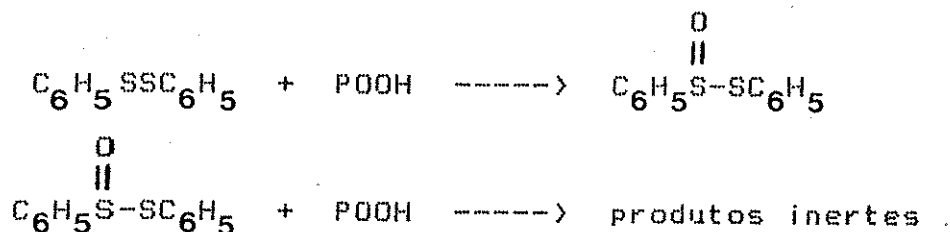
#### Tio-eters



#### Fosfitos



#### Dissulfitos



Esquema 1.13 - Mecanismo de ação dos antioxidantes secundários :  
Tio-eters, fosfitos e dissulfitos.

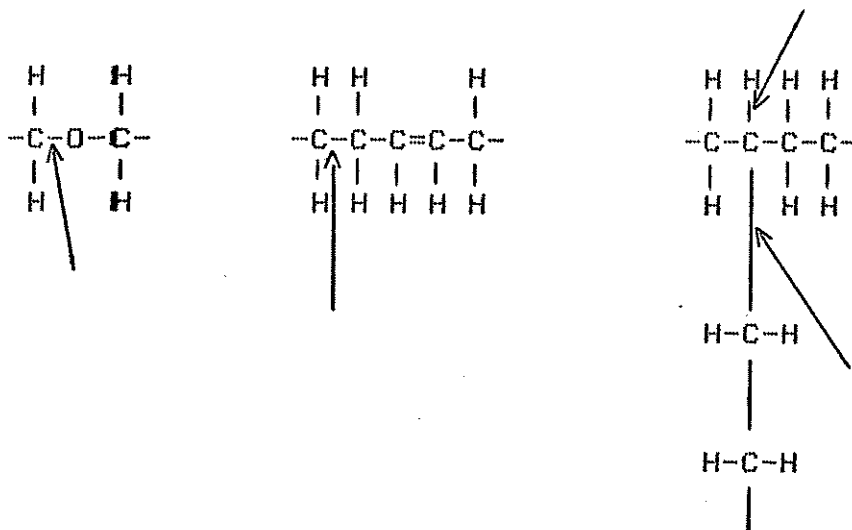
Apresentou-se aqui , os aspectos básicos do mecanismo de proteção de cada tipo de fotoestabilizante . Na prática , contudo , costuma-se usar sistemas multicomponentes onde , por exemplo , um antioxidante combinado a um absorvedor de luz UV , oferecem um grau de proteção maior ainda ao polímero . Ou seja , pode ocorrer um sinergismo entre eles uma vez que o absorvedor de luz UV evita a fotólise do antioxidante . O efeito oposto também pode ser conseguido (antagonismo) , como nos casos dos plásticos descartáveis e dos plásticos usados na agricultura cujo tempo de vida pode ser controlado desde que se usem combinações adequadas de estabilizantes . Por exemplo , uma combinação de ditio-carbamatos de níquel e ferro costuma ser usada para controlar o tempo de vida do polipropileno pois , enquanto o níquel controla o período de indução da degradação o ferro controla a velocidade de oxidação após esse período de indução .

### 1.3 - TERMODEGRADAÇÃO/TERMOESTABILIZAÇÃO

A energia de dissociação de ligações simples no estado fundamental é da ordem de 150 a 400 KJ/mol a 25°C . Valores típicos são :

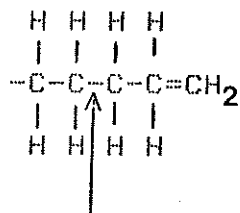
C-H : 320 - 420 ; C-C : 260 - 400 ; C-O : 330 KJ/mol .

À temperatura ambiente , tem-se uma energia térmica da ordem de 2,4 KJ/mol . Assim , a cisão de ligações no polímero não é possível a temperaturas ordinárias . Usualmente , a absorção de energia que exceda a energia de dissociação só pode ocorrer a temperaturas acima de 400° a 600°C . A temperaturas um pouco menores (150° - 300°C) , a cisão de ligações é menos frequente . Todavia , como já foi dito na fotodegradação , a maioria dos polímeros contém as chamadas "ligações fracas" as quais têm maior probabilidade de serem quebradas e , as mesmas , são devidas à presença de impurezas ou defeitos incorporados ao polímero durante sua fabricação ou processamento posterior . O polietileno comercial pode conter , por exemplo , uma pequena quantidade de grupos com as seguintes estruturas , onde as setas indicam as ligações de fácil ruptura :





Grupos termolábeis frequentemente estão localizados no final da macromolécula linear. Um exemplo típico são os grupos vinila terminais, formados durante a terminação por desproporcionamento em polimerizações radicalares:



A diferença básica entre a fotodegradação e a termodegradação está no passo de iniciação das reações de degradação, o qual, não pode ser evitado. Por outro lado, a cisão de ligações sob a influência de calor não é específica como na cisão fotolítica de reações, pois, à medida que a temperatura aumenta, aumenta a probabilidade de cisão para todas as ligações.

Quanto à estabilização, uma vez que a etapa de iniciação da degradação não pode ser impedida, a ação do estabilizante é limitada à inibição ou retardamento dos processos subsequentes. Assim, a maioria dos termo-estabilizantes funcionam como captadores de radicais livres. Portanto, excluindo-se a etapa de iniciação, as mesmas considerações quanto ao mecanismo geral feitas para a fotodegradação e para o modo de proteção através do uso de foto-estabilizantes, são válidas aqui.

Por outro lado, pode-se sintetizar polímeros que tenham uma maior estabilidade térmica, através dos seguintes recursos: aumentar o grau de cristalinidade, nos casos onde as macromoléculas tendem a

formar regiões cristalinas ; incorporar grupos laterais polares ; incorporar anéis aromáticos e heteroaromáticos na cadeia principal ou como grupos laterais ; provocar reticulação do material . Outra maneira de se obter estabilidade térmica é através do uso de estruturas onde possa haver ressonância e de estruturas com ângulos de ligação não tensionados . A quebra de ligações químicas pode ser retardada através do uso de estruturas designadas como polímeros escada ("ladder polymers") . Num caso simples duas cadeias são quimicamente ligadas a intervalos regulares , formando a escada . Uma outra maneira de aumentar a estabilidade térmica é substituir átomos de C ou H por átomos de silício , fósforo , boro ou fluor (42,43,44,45) .

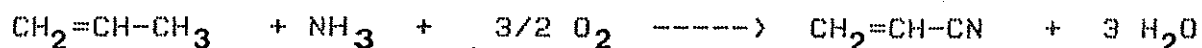
## 1.4 - A BORRACHA NITRÍLICA

### 1.4.1 - HISTÓRICO

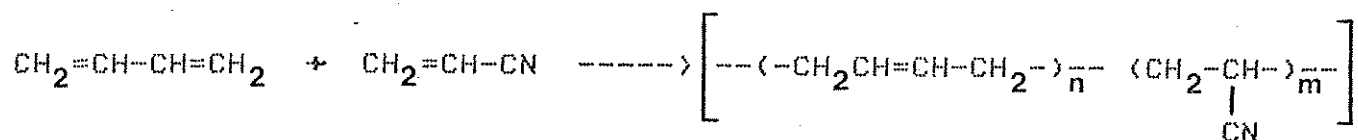
A necessidade de se dispor de uma borracha resistente a óleos e solventes data do início deste século com pesquisas efetuadas nos Estados Unidos por volta de 1910 (46,47) . A primeira referência a elastômeros nitrílicos é encontrada numa patente francesa de 1931 , envolvendo a polimerização do butadieno e acrilonitrila . As borrachas nitrílicas foram desenvolvidas a partir de 1930 na Alemanha sendo que o copolímero poli(butadieno-acrilonitrila) recebeu o nome de "BUNA N" . Sua fabricação e comercialização efetivas começaram em 1935 pela I. G. Farbenindustrie , na Alemanha , com o nome de PERBUNAN . A partir de 1936 muitos esforços foram desenvolvidos nos Estados Unidos visando a síntese deste material . A B.F. Goodrich foi a primeira firma americana a produzir este tipo de borracha . Com a II Guerra Mundial , praticamente toda a produção foi canalizada para fins militares . Uma das aplicações foi o revestimento de tanques de combustível dos veículos militares (48) .

### 1.4.2 - PREPARAÇÃO

As matérias primas para a obtenção desta borracha são a acrilonitrila e o butadieno . O butadieno pode ser obtido do petróleo e a acrilonitrila a partir do propileno , através da seguinte reação :



A copolimerização é feita em emulsão e , pode ser a frio (5°C) ou a quente (50°C) . Teoricamente , pode-se escrever a reação da copolimerização assim :



onde n depende da temperatura de polimerização .

#### 1.4.3 - PROPRIEDADES

A resistência do NBR aos óleos , solventes e combustíveis é devida à alta polaridade da acrilonitrila . Essa polaridade explica também as características de condutividade elétrica dessa borracha . O NBR apresenta outras características igualmente importantes , dependendo da sua formulação : baixa permeabilidade aos gases ; características anti-estáticas ; resistência à abrasão ; resistência ao calor e resistência à umidade . As variações que podem ser introduzidas na molécula de NBR e que proporcionam as características finais da borracha são : grau de ramificação , peso molecular e relação n/m .

No copolímero , o teor de acrilonitrila é variável dentro de uma faixa de 15 a 45 % e , são expressos pelas palavras : baixo , médio , alto e muito alto teor de acrilonitrila . A Tabela 1.3 mostra o efeito do teor de acrilonitrila no NBR .



APLICAÇÃO	CARACTERÍSTICA NECESSÁRIA
mangueiras para condução de óleos, solventes e combustíveis	resistência a óleos e combustíveis resistência à abrasão
mangueiras para condução de gases	baixa permeabilidade aos gases
anéis, gaxetas e retentores	resistência ao óleo, calor e abrasão
revestimento de cilindros e tanques	resistência a solventes e à abrasão
solados industriais	resistência a óleos e à abrasão
artefatos têxteis	resistência à abrasão e anti-estaticidade
adesivos especiais	resistência a óleos e ao calor

Tabela 1.4 - Aplicações do NBR (46) .

#### 1.4.5 - OBJETIVOS DO TRABALHO

Estudar a fotodegradação e a termodegradação do NBR , tendo em vista que as unidades de acrilonitrila são mais estáveis (49,50) ao passo que as unidades de butadieno são mais sensíveis à degradação (51) .

Verificar como o teor de acrilonitrila ou a relação n/m afeta a estabilidade do NBR .

Testar antioxidantes comerciais e verificar a sua capacidade de proteção do NBR contra a foto e termodegradação em função dos pré-requisitos necessários à boa performance dos mesmos .

## 2 - PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 - MATERIAL E REAGENTES

- Amostras de NBR fornecidas pela Nitriflex S.A.Ind. e Com., com os seguintes teores de acrilonitrila :

Amostras	% de Acrilonitrila
N-206 SAO*	45
N-300 "	39
N-615 "	32
N-726 "	29

\* - SAO = sem antioxidante .

- Espectrofotômetro IV Jasco, modelo A-202.
- Espectrofotômetro UV/Visível Baush & Lomb , modelo Spectronic 2000.
- Lâmpada Tohwalite TB 20 BLB que emite uma banda larga centrada em 350 nm, com intensidade média de  $1,32 \times 10^3 \mu W/cm^2$ .
- Actinômetro da Yellow Springs Instruments Co. , YSI-Kettering, modelo 65 A.
- Espectrômetros de  $^1H$  - RMN Varian , T-60 e XL-100.
- Termobalança Perkin Elmer , TGS-1 .
- Estufa Fanen , modelo 330 , com ventilação forçada .



- Du Pont Thermal Analyser 1090 B , módulo DSC (modelo 910) e módulo TGA (modelo 951) (Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Pirelli Pneus S/A - Santo André) .
- Micrômetro .
- Anéis de aço inox com cerca de 3.0 cm de diâmetro interno.
- Placas de Teflon de  $(5 \times 5) \text{cm}^2$
- Polietileno de baixa densidade com espessura média de  $30 \mu\text{m}$  .
- 2,6-di-t-butil-4-hidroxitolueno (BHT) (Shell Química) .
- bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) decanodioato (T770) (Ciba-Geigy) .
- Octadecil 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato (I1076) (Ciba-Geigy) .
- Os reagentes e solventes utilizados , de grau PA ou comercial seco e destilado , são citados no decorrer do texto .

## 2.2 - PURIFICAÇÃO DO NBR

Dissolveu-se o NBR em clorofórmio destilado na proporção de 5,0 g/100 ml , com agitação , durante 24 h e proteção da luz . Após dissolução , filtrou-se a solução à vácuo , antes da primeira purificação (coagulação) pois o NBR contém um gel (que é o próprio NBR reticulado) incorporado à borracha para dar-lhe determinadas características de processabilidade (44) . Fêz-se a coagulação do NBR adicionando-se a solução polimérica sobre metanol , cujo volume era de três a quatro vezes o do solvente usado para a dissolução . Lavou-se o coagulado com pequenas porções de metanol e , secou-se à vácuo durante quatro horas sempre com proteção da luz . O polímero puro foi guardado sob argônio

a  $-10^{\circ}\text{C}$  até o instante de ser usado (52).

Este procedimento foi repetido com as quatro amostras de NBR utilizadas .

### 2.3 - PREPARAÇÃO DO FILME DE NBR

Preparou-se filmes de NBR com uma média de  $30\ \mu\text{m}$  de espessura através do gotejamento de 2,5 ml de solução do material (0,25 g/ml) em clorofórmio destilado sobre placas de Teflon de  $(5 \times 5)\ \text{cm}^2$ . Após evaporação do solvente, no escuro e à temperatura ambiente, por 24 h, os filmes foram removidos das placas e fixados em anéis de aço inox com cerca de 3,0 cm de diâmetro interno (Figura 2.1) (53).

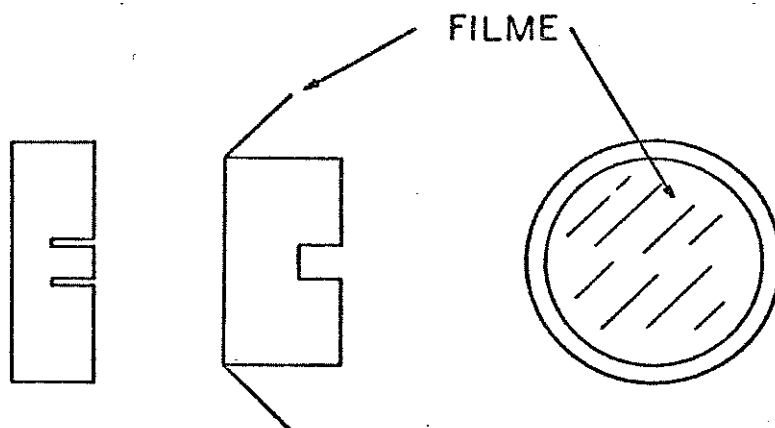


Fig . 2.1 - Esquema da montagem do filme de NBR no anel (54) .

### 2.4 - IRRADIAÇÃO DO FILME DE NBR

Utilizou-se para a irradiação dos filmes, uma lâmpada com banda de emissão máxima em 350 nm (Figura 2.2) fixada no interior de uma

caixa escura . Os filmes foram colocados a uma distância fixa da lâmpada (3,5 cm) de maneira a controlar a quantidade de luz que incidia sobre os mesmos .

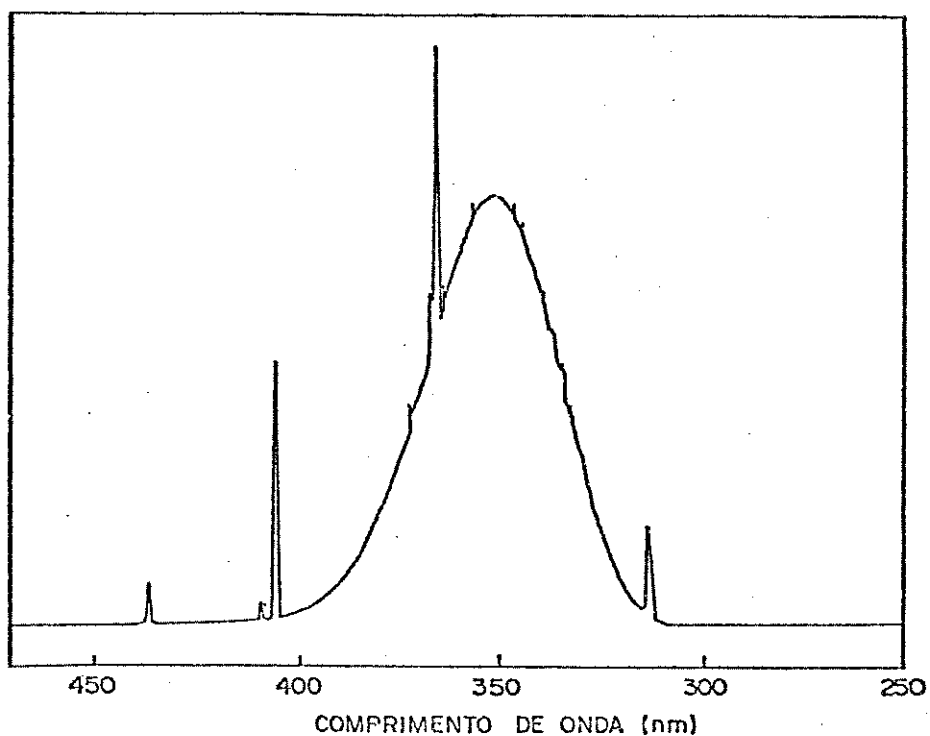


Fig . 2.2 - Espectro de emissão da lâmpada Tohwalite TB 20 BLB (55) .

## 2.5 - FOTO-OXIDAÇÃO DO NBR

A foto-oxidação das amostras de NBR , em duplicata , foi acompanhada através do registro dos espectros IV dos filmes , após cada período de irradiação , até o momento em que não foi verificada modificação apreciável das bandas de absorção .

## 2.6 - IRRADIAÇÃO DO NBR EM ATMOSFERA INERTE

Preparou-se o filme de NBR (amostra N-726 SAO P) conforme descrito na seção 2.3 e , registrou-se o espectro IV do mesmo . Colocou-se o filme em um aparelho de vidro Pyrex (Figura 2.3) e fêz-se vácuo por três horas , seguido de injeção de argônio por três vezes . Irradiou-se o filme de NBR no interior do aparelho através da janela de vidro de 1 mm de espessura (Transmitância = 100 % a 360 nm ) , por um período de 17 horas , o dobro do período de indução (PI) para esta amostra . Após esse período , retirou-se o filme do aparelho , registrou-se o espectro IV e fêz-se a irradiação do mesmo conforme descrito na seção 2.4 , acompanhando-se as mudanças através do registro dos espectros IV .

Fêz-se essa mesma experiência com outro filme , só que , após irradiação em atmosfera inerte , deixou-se o filme no escuro , acompanhando-se as mudanças ocorridas através do registro dos espectros IV (56) .

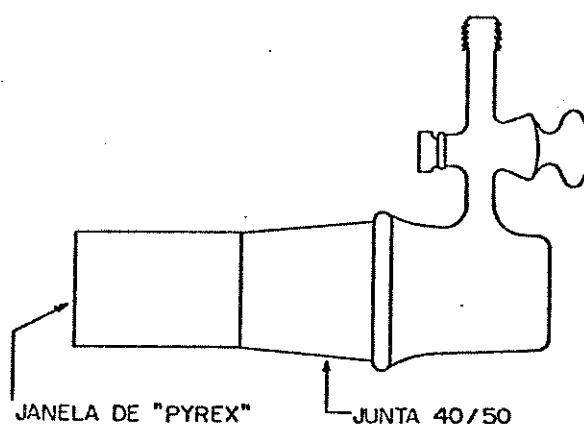


Fig . 2.3 - Aparelho para irradiação em atmosfera inerte (56)

## 2.7 - IDENTIFICAÇÃO DE PRODUTOS DE FOTO-OXIDAÇÃO DO NBR

Mergulhou-se um filme de NBR oxidado , preso ao anel , em uma solução de NaOH a 20 % em metanol e , outro filme em anilina destilada , por um período de mais ou menos duas horas . Em seguida os filmes foram lavados com metanol várias vezes e , foram secos . As reações ocorridas foram observadas através das modificações nos espectros IV dos filmes (57) .

## 2.8 - FOTO-OXIDAÇÃO DO NBR CONTENDO ANTIOXIDANTES COMERCIAIS

Preparou-se filmes de NBR , contendo 0,5 % do estabilizante em questão , conforme descrito na seção 2.3 . A foto-oxidação das amostras , em duplicata , foi acompanhada através do registro dos espectros IV , após cada período de irradiação .

## 2.9 - TERMO-OXIDAÇÃO DO NBR

Fêz-se a termo-oxidação das amostras de NBR , em duplicata , na forma de filmes , em estufa ventilada a  $(100 \pm 2)^{\circ}\text{C}$  .

Os filmes de NBR foram preparados através do gotejamento de solução do material em clorofórmio sobre um filme de polietileno (usado como suporte) preso ao anel de aço inox .

A termo-oxidação das amostras foi acompanhada através do registro dos espectros IV dos filmes , após cada período na estufa , até o

momento em que não foi observada modificação apreciável dos mesmos , usando-se um filme de polietileno como referência .

A termo-oxidação das amostras de NBR , em duplicata , foi feita também a 140 °C , usando-se calorimetria diferencial de varredura (DSC) . Ver princípios da técnica no apêndice A . A amostra de NBR foi pesada no cadinho (panela) na forma de pequenos pedaços , sendo que as massas utilizadas estavam entre 16 e 17 mg . O cadinho foi então colocado no módulo DSC do termoanalisador o qual já estava programado para o registro da termo-oxidação nas seguintes condições : 1 - aquecimento da amostra de 30 °C até 140 °C em atmosfera de Nitrogênio a uma velocidade de aquecimento de 40 °C/min . Depois que a amostra atingiu 140 °C , deixou-se a mesma nessas condições por 3 minutos para estabilização térmica . 2 - troca do Nitrogênio por Oxigênio (vazão de 3,5 ml/min) e , registro da termo-oxidação a 140 °C .

## 2.10 - TERMO-OXIDAÇÃO DO NBR CONTENDO ANTIOXIDANTES COMERCIAIS

A termo-oxidação das amostras de NBR contendo antioxidantes comerciais , em duplicata , foi feita somente através de DSC e , nas mesmas condições mencionadas na seção 2.9 , com exceção da massa de amostra a qual esteve entre 10 e 11 mg . A amostra foi pesada no cadinho na forma de pequenos pedaços retirados do filme de NBR o qual foi preparado conforme descrito na seção 2.8 .

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 - PURIFICAÇÃO DO NBR

A Figura 3.1 mostra o espectro UV/Visível para o filme de NBR (amostra N-726 SAO) sendo que os espectros para as demais amostras são semelhantes, diferindo somente na intensidade da banda de absorção. Vê-se que o NBR absorve na região de 277 nm, absorção esta atribuída a compostos carbonílicos formados a partir de resíduos de processo presentes no copolímero pois, após purificação do mesmo, esta banda de absorção desapareceu. Foram feitas três purificações em uma das amostras de NBR e, como os espectros obtidos após cada purificação eram iguais, concluiu-se que apenas uma purificação era suficiente.

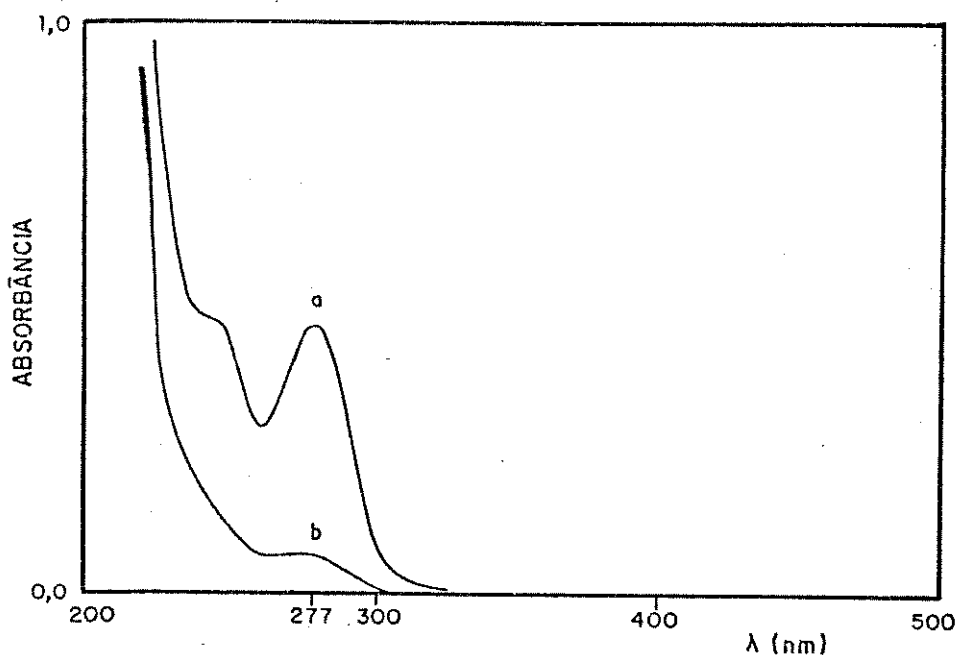


Fig . 3.1 - Espectro UV/Visível do NBR (amostra N-726 SAO)

a - NBR não purificado

b - NBR purificado

### 3.2 - CARACTERIZAÇÃO DO NBR

A caracterização do NBR foi feita através das seguintes técnicas: análise química elementar (Rhodia), espectrofotometria UV e IV, espectroscopia  $^1\text{H-RMN}$  e análise termogravimétrica (TGA).

Através da análise química elementar foi possível calcular o teor real de acrilonitrila em cada amostra, a saber:

Amostras	% Acrilonitrila	Análise Química (%)
N-726 SAO P*	29	27,2
N-615 SAO P	32	33,3
N-300 SAO P	39	38,3
N-206 SAO P	45	45,9

\* - SAO P = sem antioxidante e purificada uma vez.

A técnica mais utilizada na caracterização de polímeros é a espectrofotometria no IV. A Figura 3.2 mostra o espectro de transmitância na região do IV para o NBR (amostra N-726 SAO P) e, as bandas mais importantes, com as respectivas atribuições, estão listadas na Tabela 3.1.



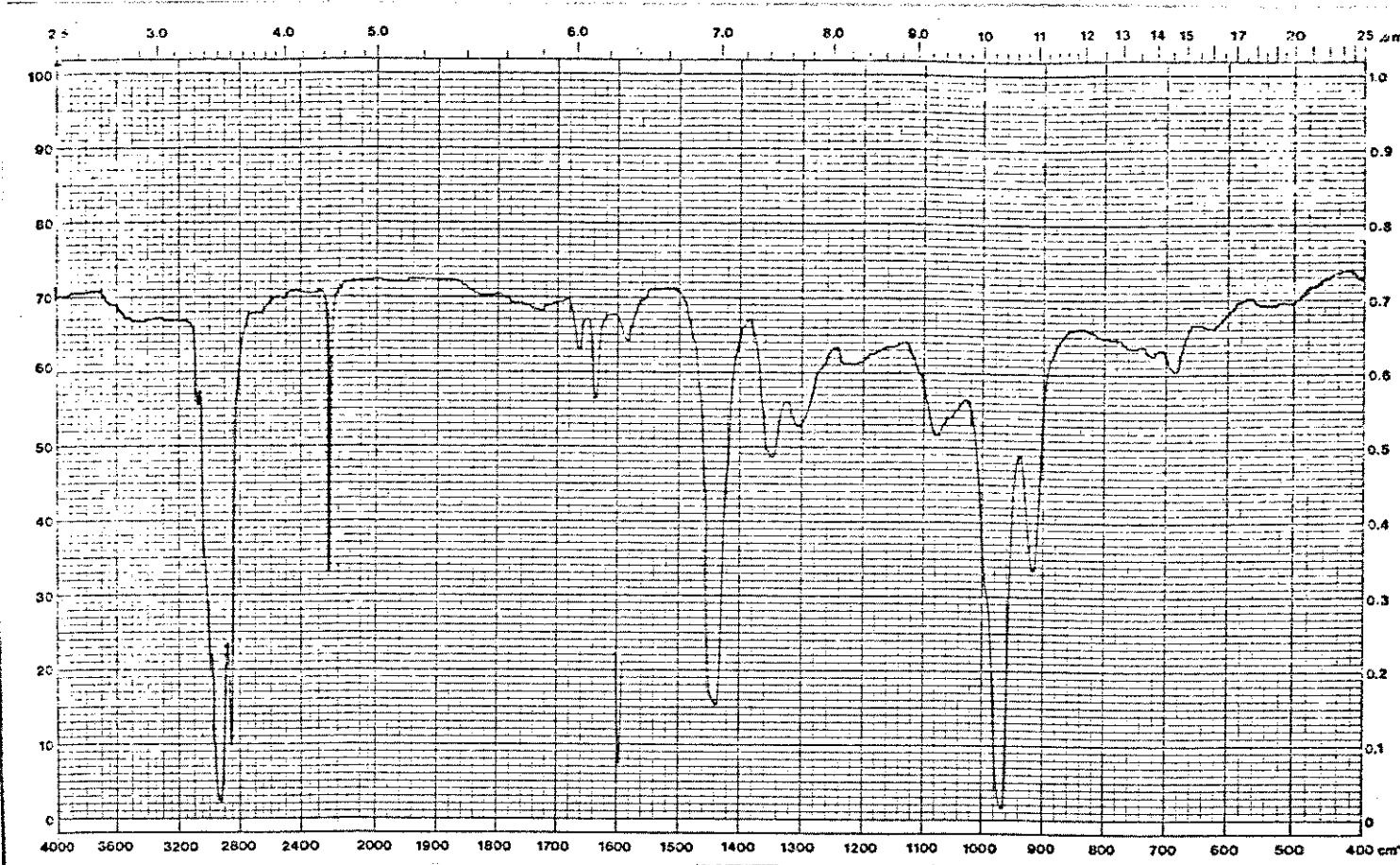


Fig . 3.2 - Espectro IV do NBR (amostra N-726 SAO P)

Nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade	Atribuição
3000	F	$\nu$ CH (trans CH=CH)
2925	F	$\nu$ CH assim. ( $-\text{CH}_2-$ )
2850	F	$\nu$ CH sim. ( $-\text{CH}_2-$ )
2250	F	$\nu$ -CN
1665	f	$\nu$ C=C (trans)
1640	f-m	$\nu$ C=C ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )
1580	f	
1440	F	$\delta$ CH no plano ( $-\text{CH}_2-$ )
1350	f	$\delta$ CH no plano (trans C=C)
1300	f	$\delta$ CH no plano (trans e vin.)
1080	o	
965	F	$\delta$ CH fora plano (trans CH=CH)
910	F	$\delta$ CH fora plano ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )

Tabela 3.1 - Bandas de absorção do NBR no IV. Atribuições conforme referências (58,59) :  $\nu$  = estiramento ;  $\delta$  = deformação ; F = forte ; f = fraco ; m = médio ; o = ombro .

De acordo com a Tabela 3.1 , é possível distinguir entre as unidades 1,4-trans e 1,2-vinílicas do butadieno através das absorbâncias a aproximadamente 965 e 910  $\text{cm}^{-1}$  , respectivamente ; a unidade 1,4-cis do butadieno não está presente em quantidade significativa (haveria uma banda na região de 725  $\text{cm}^{-1}$ ) (60) .

A Figura 3.1 mostra o espectro UV/Visível para o NBR purificado (amostra N-726 SAO P) . O espectro para as outras amostras tem o mesmo aspecto . Vê-se que o material absorve fracamente acima de 300 nm .

A Figura 3.3 mostra o espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do NBR (amostra N-726 SAO P) . As atribuições dos sinais foram feitas com a ajuda dos espectros do polibutadieno e da poliácrlonitrila encontrados nas referências 61 e 62 , pois não foi encontrado na literatura o espectro para o copolímero . Vê-se que o espectro é muito complexo pois , a configuração final de um polímero é consequência de fatores tais como isomerização dos monômeros antes da polimerização , presença de espécies isoméricas formadas a partir de polimerização em multipassos , isomerismo rotacional da cadeia polimerizada e orientação da cadeia polimérica induzida por processo . Sem contar que , dependendo do processo , as unidades monoméricas podem se ligar com diferentes sequências de distribuição , ou seja , em bloco , alternadas ou ao acaso . Portanto , fica difícil fazer uma atribuição mais detalhada aos sinais do espectro (1,63) .

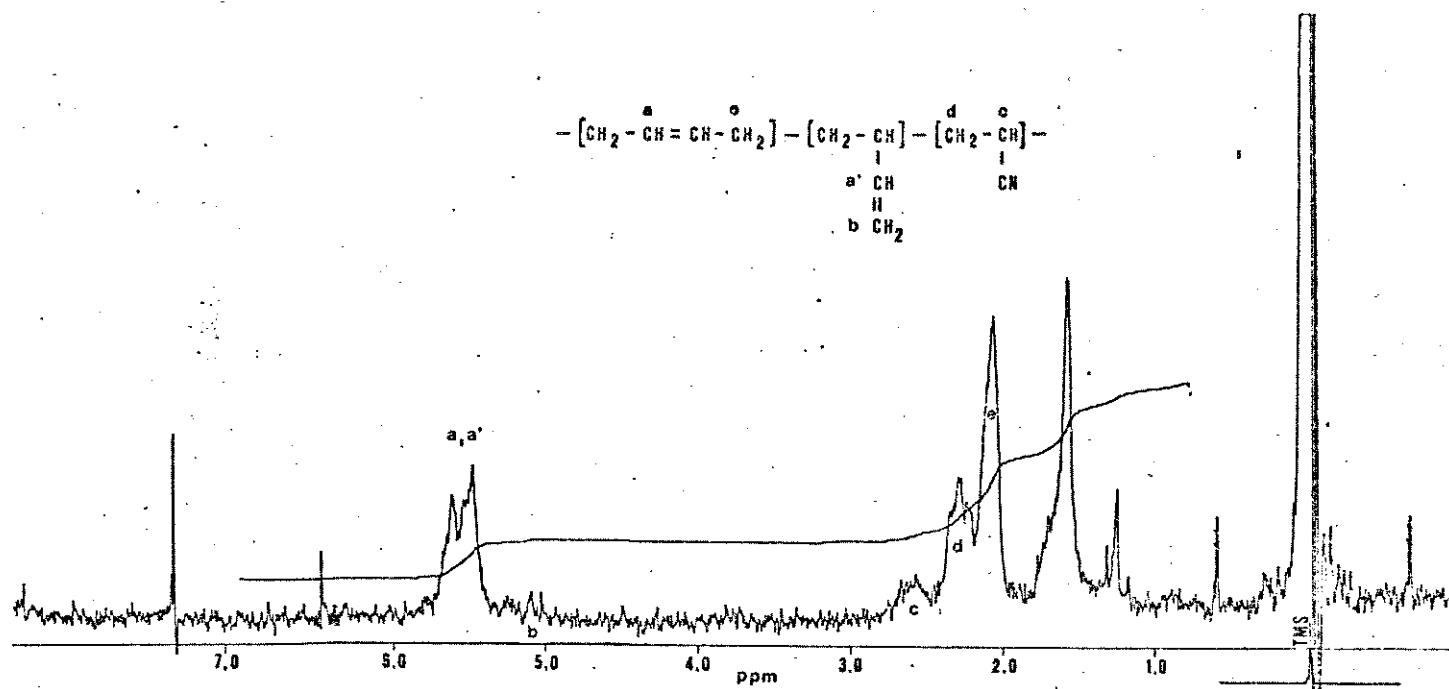


Fig . 3.3 - Espectro  $^1\text{H}$ -RMN do NBR em  $\text{CDCl}_3$  (amostra N-726 SAO P)

A Figura 3.4 mostra o termograma do NBR , amostra N-726 SAO P , sendo que o mesmo é semelhante para as demais amostras . Observa-se dois patamares de perda de massa , o primeiro ( $420^\circ\text{C}$ ) atribuído à decomposição de unidades de butadieno e , o segundo ( $562^\circ\text{C}$ ) à decomposição das unidades de acrilonitrila . A Tabela 3.2 mostra a temperatura T ( $^\circ\text{C}$ ) e massa residual m ( % da massa inicial ) para as amostras de NBR nesses patamares . Para o registro desse termograma foi utilizada a termobalança Perkin Elmer TGS-1 .

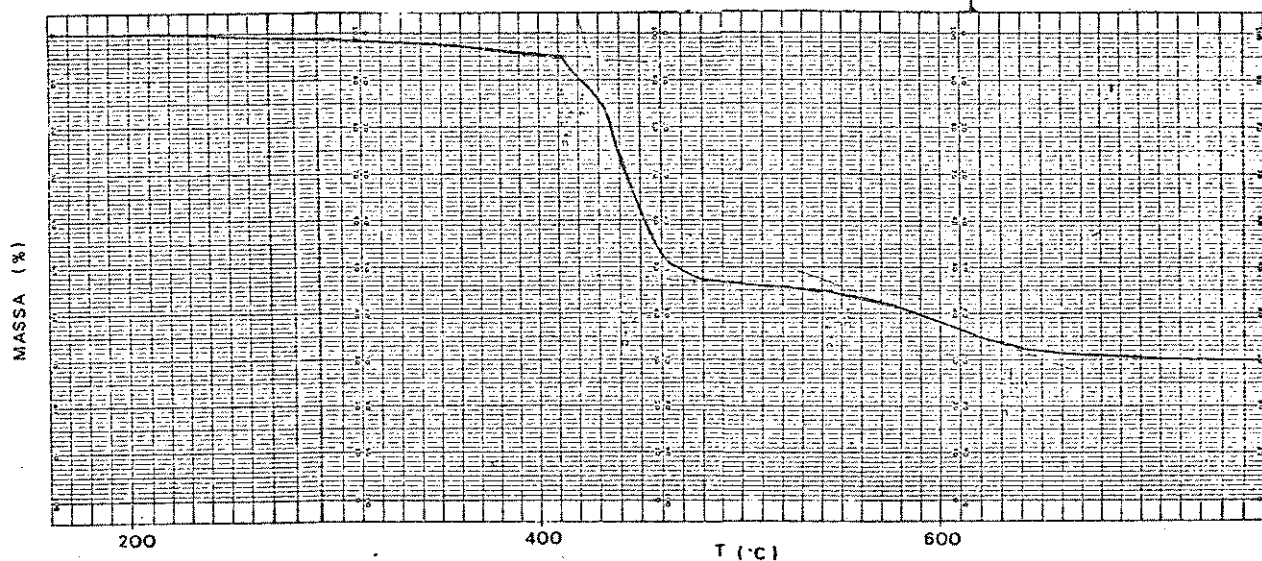


Fig . 3.4 - Termograma do NBR (amostra N-726 SAO P)

Velocidade de aquecimento = 10°C/min

		Patamar 1		Patamar 2	
		T (°C)	m (%)	T (°C)	m (%)
N-206	SAO P	400	94	586	30
N-300	SAO P	403	93	576	31
N-615	SAO P	416	93	578	35
N-726	SAO P	420	95	562	45

Tabela 3.2 - Dados do TGA para as amostras de NBR

Velocidade de aquecimento = 10°C/min .

### 3.3 - FOTO-OXIDAÇÃO DO NBR

A Figura 3.5 mostra a série de espectros IV registrados durante a foto-oxidação do NBR, amostra N-726 SAO P e as variações ocorridas nos mesmos. Vê-se que os filmes oxidados absorvem fortemente nas regiões de  $3450\text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{-OOH}$ ) e  $1710\text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{-CO}$ ). Estas absorções são atribuídas à formação de hidroperóxidos e compostos carbonílicos, respectivamente. Vê-se também que a banda na região de  $2250\text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{-CN}$ ), não sofre alteração durante toda a foto-oxidação. Pode-se concluir, portanto, que a degradação do copolímero é devida às unidades repetitivas do butadieno. O mesmo comportamento foi observado para as outras amostras de NBR.

As Figuras 3.6 a e 3.6 b, mostram os gráficos de absorbância versus tempo de irradiação nas regiões de  $3450$  e  $1710\text{ cm}^{-1}$ , sendo que as absorbâncias foram calculadas pelo método da linha base (64) aplicado à série de espectros IV obtidos para cada amostra de NBR durante a foto-oxidação. Os valores de absorbância obtidos foram divididos pelo valor da absorbância de cada amostra de NBR em  $2250\text{ cm}^{-1}$  para normalizá-los, eliminando assim o efeito das diferenças de espessura entre os filmes utilizados.

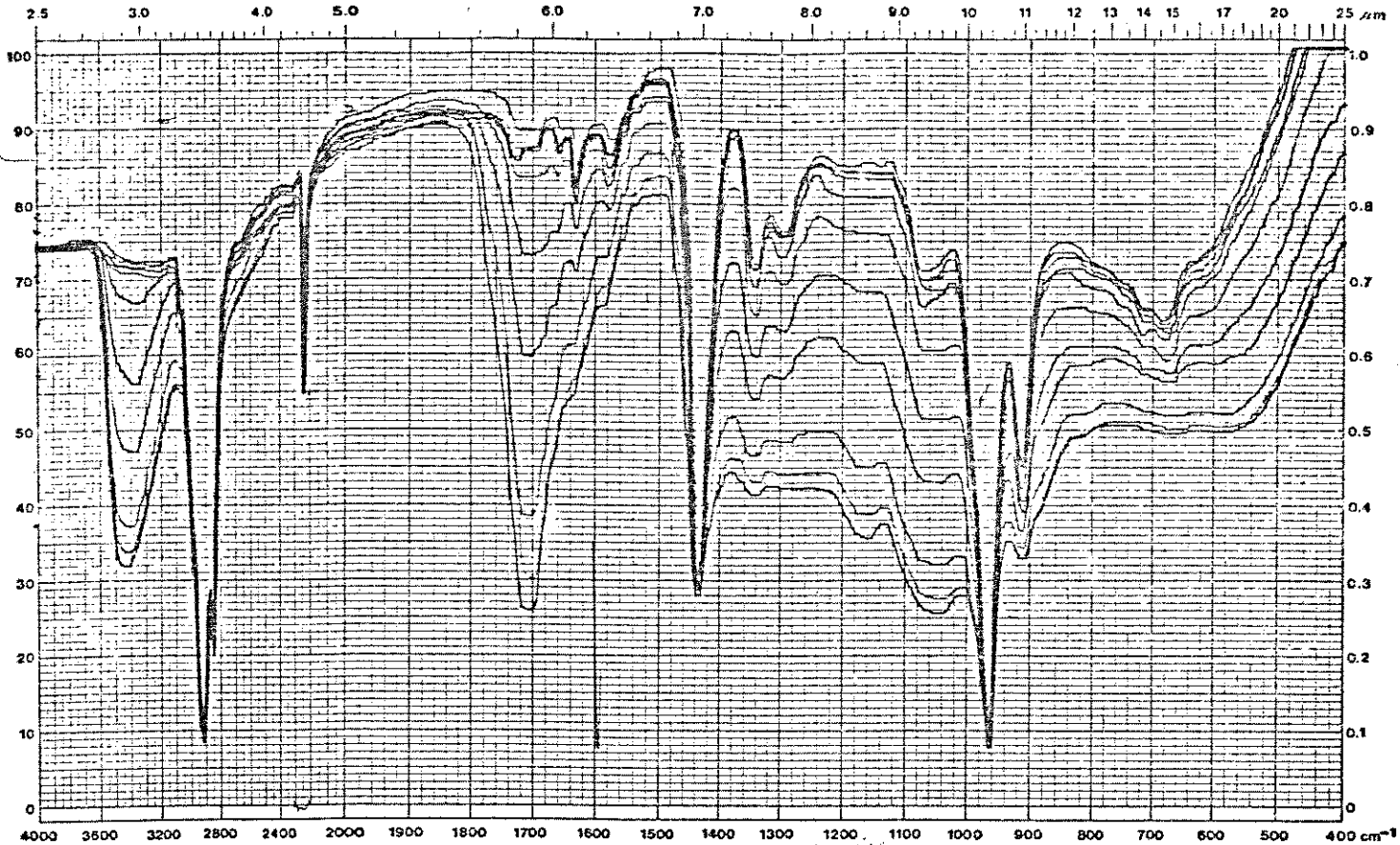
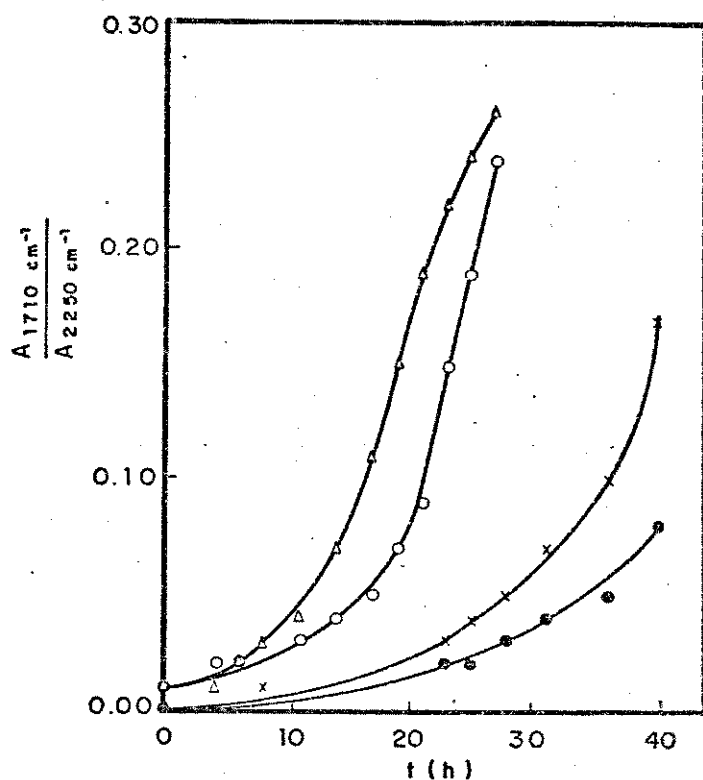
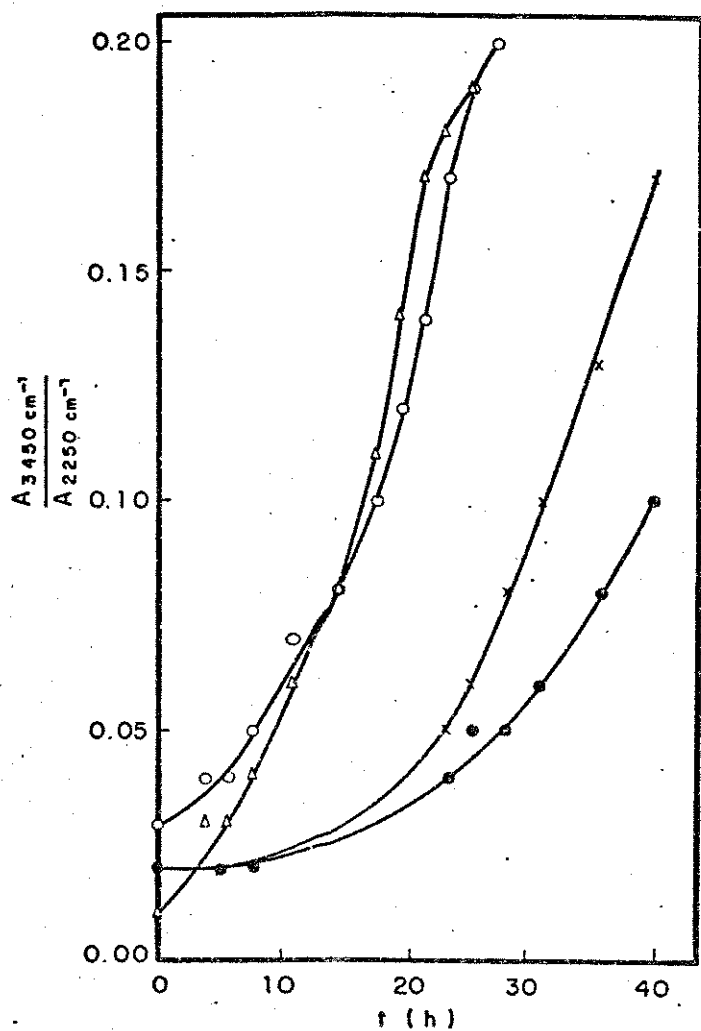


Fig . 3.5 - Espectros IV de foto-oxidação do NBR

(amostra N-726 SAO P)



Figs . 3.6 a / 3.6 b - Variação da absorvância nas regiões de 3450 e 1710  $\text{cm}^{-1}$  em função do tempo de irradiação para as seguintes amostras de NBR :

- = N-206 SAO P
- x = N-300 SAO P
- Δ = N-615 SAO P
- = N-726 SAO P



Através de regressão linear aplicada às curvas das Figuras 3.6 a e 3.6 b calculou-se o Período de Indução (PI) para a foto-oxidação do NBR . O PI é definido como sendo o tempo a partir do qual os produtos de degradação começam a ser formados . A Tabela 3.3 apresenta os PI para a formação de produtos contendo grupos -OH e -CO medidos através da variação de absorbância no IV nas regiões de  $3450$  e  $1710\text{ cm}^{-1}$  , respectivamente .

Amostra	% Acrilonitrila	PI (h) ( $3450\text{ cm}^{-1}$ )	PI (h) ( $1710\text{ cm}^{-1}$ )
N-206 SAO P	45,9	16,3	20,1
N-300 SAO P	38,3	15,2	17,8
N-615 SAO P	33,3	8,0	11,0
N-726 SAO P	27,2	8,5	16,3

Tabela 3.3 - PI de foto-oxidação das amostras de NBR (a variação máxima observada nos PI entre as duplicats foi de 1%) .

Verifica-se que quanto maior o teor de acrilonitrila no NBR , maior o PI para a formação dos produtos da foto-oxidação , ou seja , mais resistente é o material .

A amostra N-615 SAO P , apesar de conter um teor de acrilonitrila maior que o da amostra N-726 SAO P , é menos resistente que esta , provavelmente devido à formação de estruturas mais fracas durante a fabricação da mesma . Esta fragilidade foi observada durante a manipulação da amostra a qual ficava amarelada muito rapidamente , indicando

a sua degradação .

Como o PI para formação de hidroperóxidos é menor que o PI para formação de compostos carbonílicos , conclui-se que hidroperóxidos são formados em primeiro lugar . O NBR reticulou durante a sua foto-oxidação pois , ao final do processo o filme do material estava mais rígido .

A Figura 3.7 mostra a série de espectros UV para a foto-oxidação do NBR , amostra N-726 SAO P . Observa-se um aumento de absorção na região de 277 nm à medida que o NBR é foto-oxidado . Essas absorções são atribuídas a compostos carbonílicos formados a partir da decomposição fotoquímica dos hidroperóxidos formados primeiramente (65) .

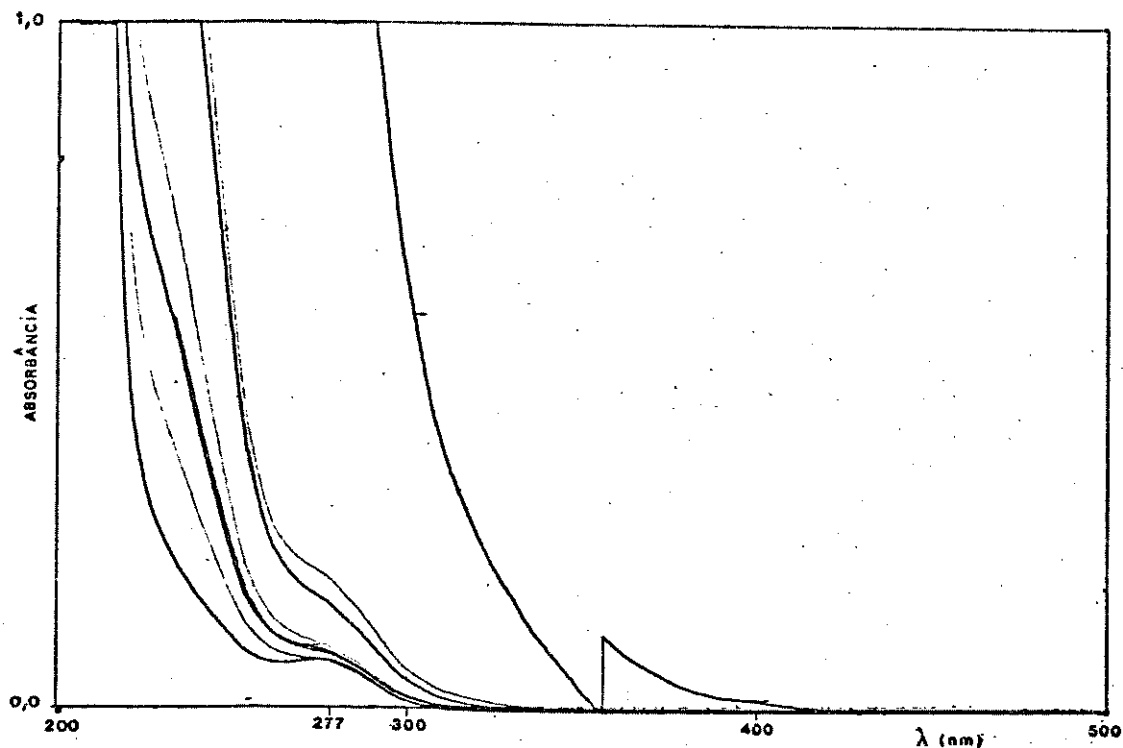


Fig . 3.7 - Espectros UV/Visível de foto-oxidação do NBR

### 3.4 - IRRADIAÇÃO DO NBR EM ATMOSFERA INERTE

As Figuras 3.8 e 3.9 mostram a série de espectros IV de foto-oxidação e oxidação no escuro após pré-irradiação do NBR em atmosfera inerte (amostra N-726 SAO P) durante 17 horas. Os espectros foram registrados de 4000 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  pois abaixo de 1500  $\text{cm}^{-1}$  não ocorrem mudanças significativas de absorção. As Figuras 3.10 a e 3.10 b mostram os gráficos de absorbância em função do tempo de irradiação, após pré-irradiação em atmosfera inerte para o NBR (amostra N-726 SAO P), nas regiões de 3450 e 1710  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. As Figuras 3.11 a e 3.11 b mostram os gráficos de absorbância versus tempo de permanência no escuro após a pré-irradiação em atmosfera inerte para o NBR (amostra N-726 SAO P) nas regiões de 3450 e 1710  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A Tabela 3.4 mostra os PI observados.

amostra N-726 SAO P	PI (h)	
	3450 $\text{cm}^{-1}$	1710 $\text{cm}^{-1}$
Irradiada	12,4	14,2
Escuro	282,6	487,9

Tabela 3.4 - PI para a foto-oxidação e oxidação no escuro do NBR, após pré-irradiação em atmosfera inerte

O segundo espectro da Figura 3.8 (ver seta) foi registrado logo após a retirada da amostra da atmosfera inerte. Como pode ser visto,

nessas condições o NBR não sofre degradação significativa , uma vez que o crescimento de intensidade da banda de absorção em  $3450\text{ cm}^{-1}$  é muito pequeno . Por outro lado , a irradiação do NBR em atmosfera inerte provocou a reticulação do mesmo , pois os PI , nas regiões de  $3450$  e  $1710\text{ cm}^{-1}$ , após pré-irradiação em atmosfera inerte , são maiores que os PI para o NBR irradiado normalmente (ver na Tabela 3.3 os PI para a amostra N-726 SAD P) . Isso indica que o NBR sofre algum tipo de fotólise quando irradiado em atmosfera inerte .

Após a irradiação em atmosfera inerte a amostra foi removida do aparelho e deixada ao ar no escuro e o seu espectro IV foi registrado a intervalos periódicos de tempo . Apesar da ausência de luz observou-se uma lenta oxidação do polímero (após 40 dias) . Esta oxidação pode ter sido causada por radicais livres de longa vida que permaneceram no material reagindo com o oxigênio do ar e iniciando o processo (66) .

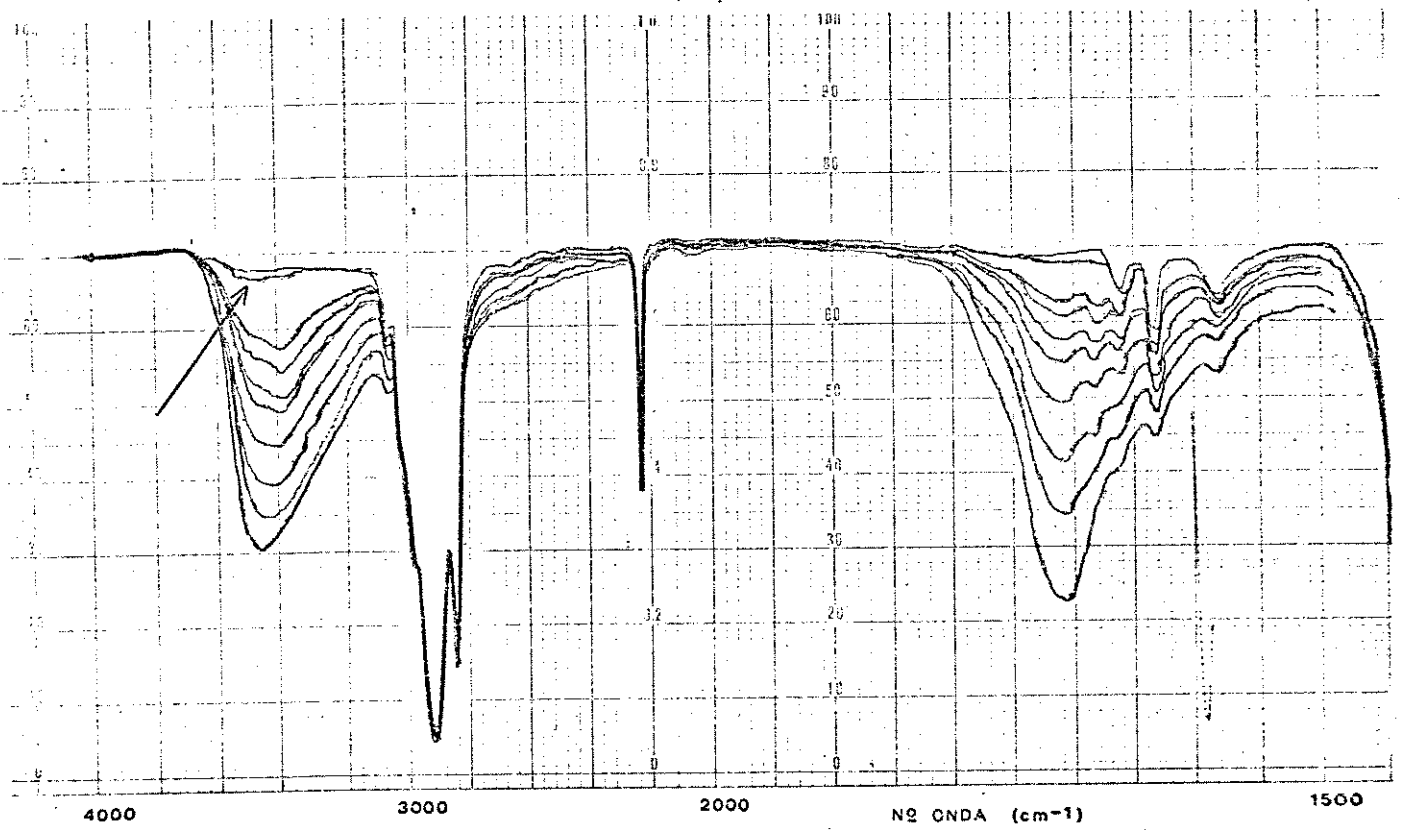


Fig . 3.8 - Espectros IV de foto-oxidação do NBR , após pré-irradiação em atmosfera inerte (amostra N-726 SAO P) .

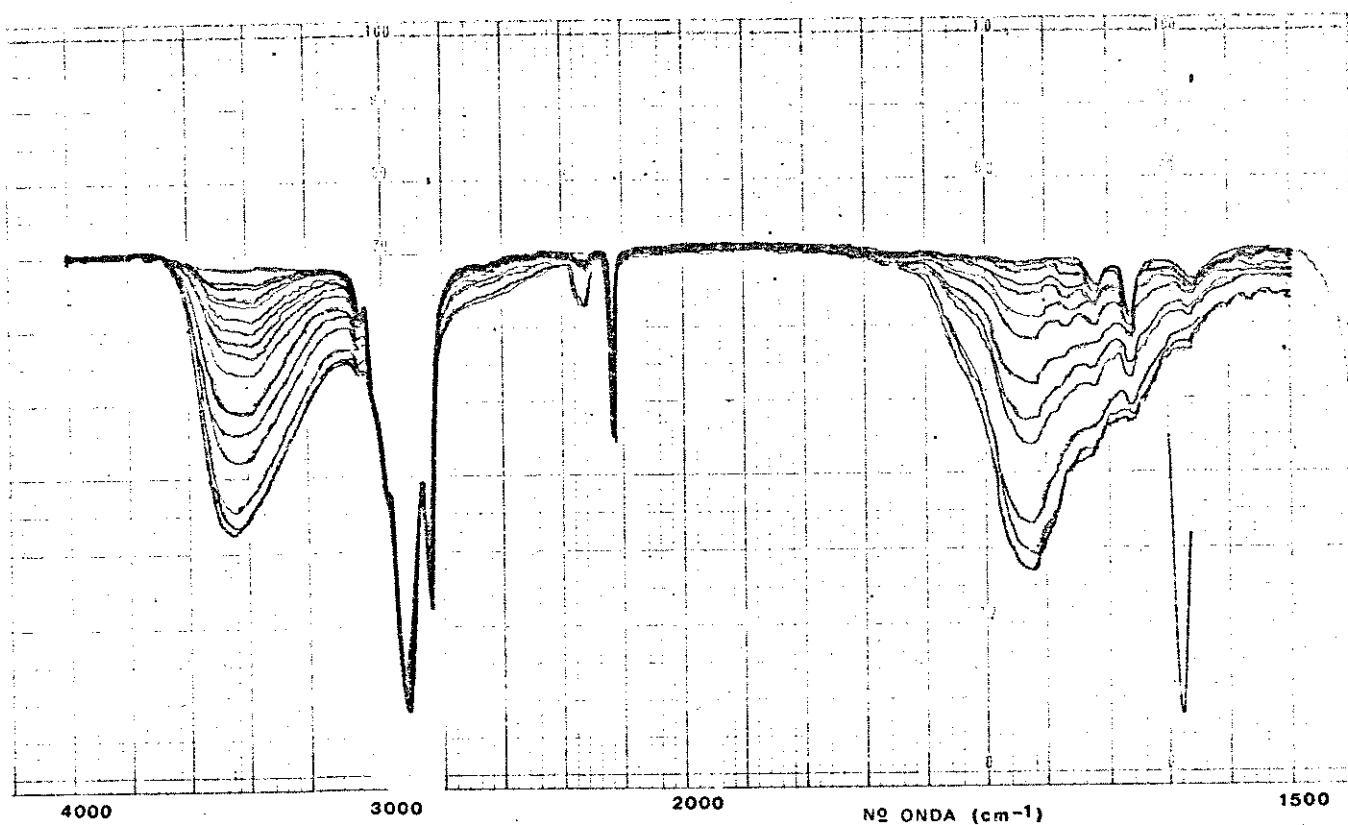
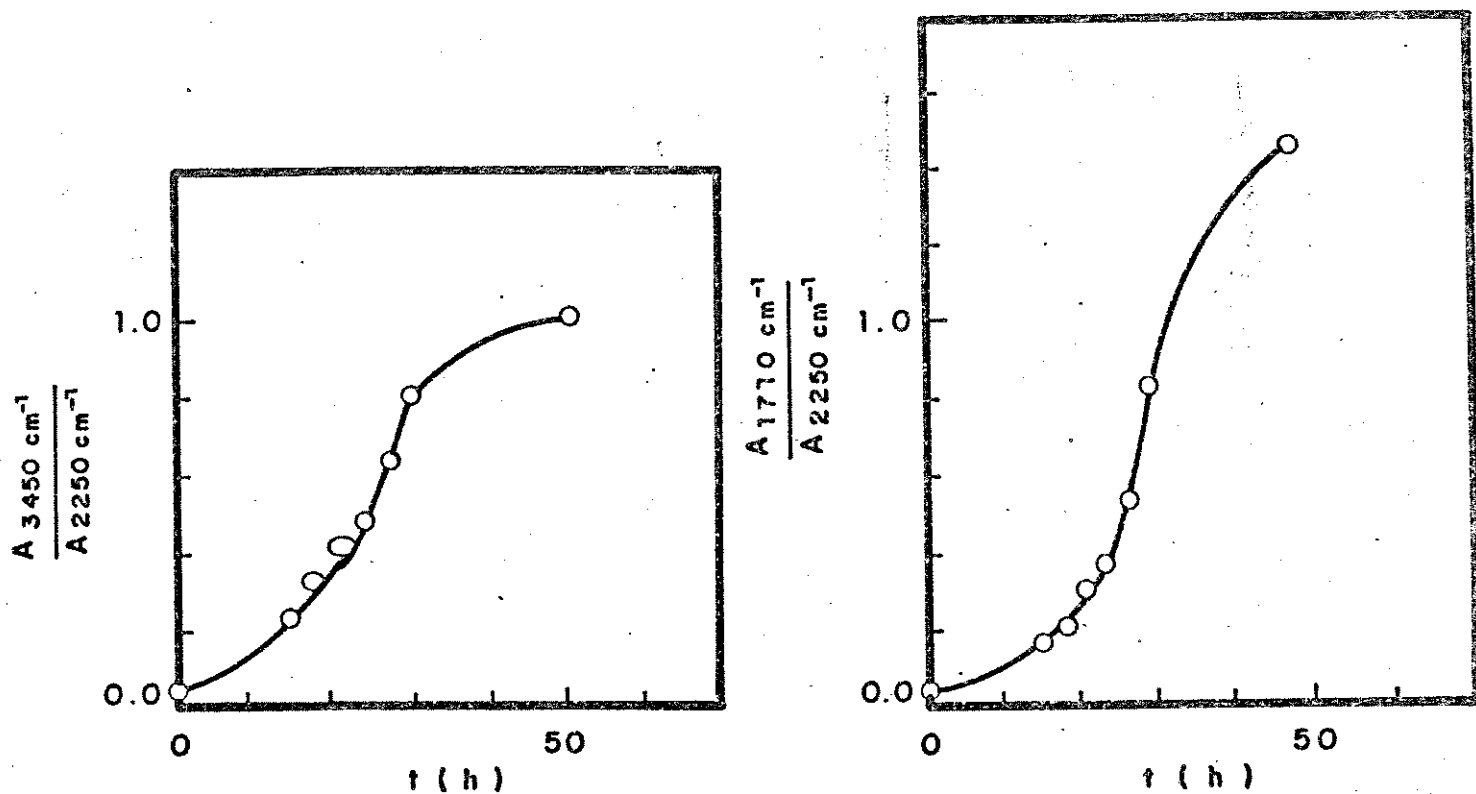


Fig . 3.9 - Espectros IV de oxidação do NBR no escuro , após pré-irradiação em atmosfera inerte (amostra N-726 SAO P)



Figs . 3.10 a / 3.10 b - Variação da absorvância nas regiões de 3450 e 1710  $\text{cm}^{-1}$ , em função do tempo de irradiação do NBR, após pré-irradiação em atmosfera inerte (amostra N-726 SAD P).

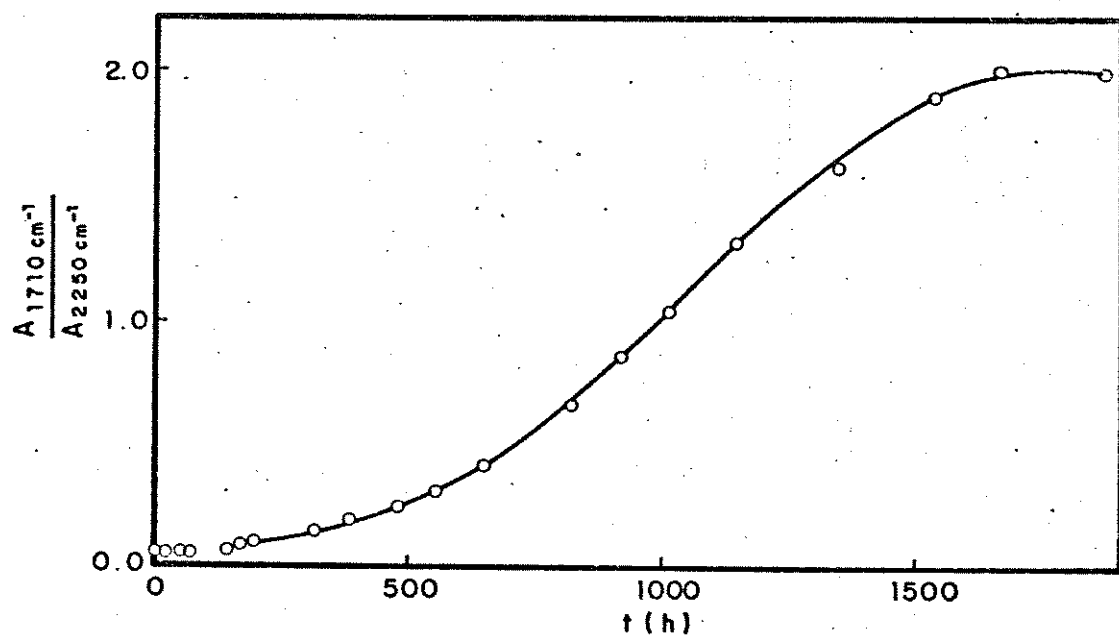
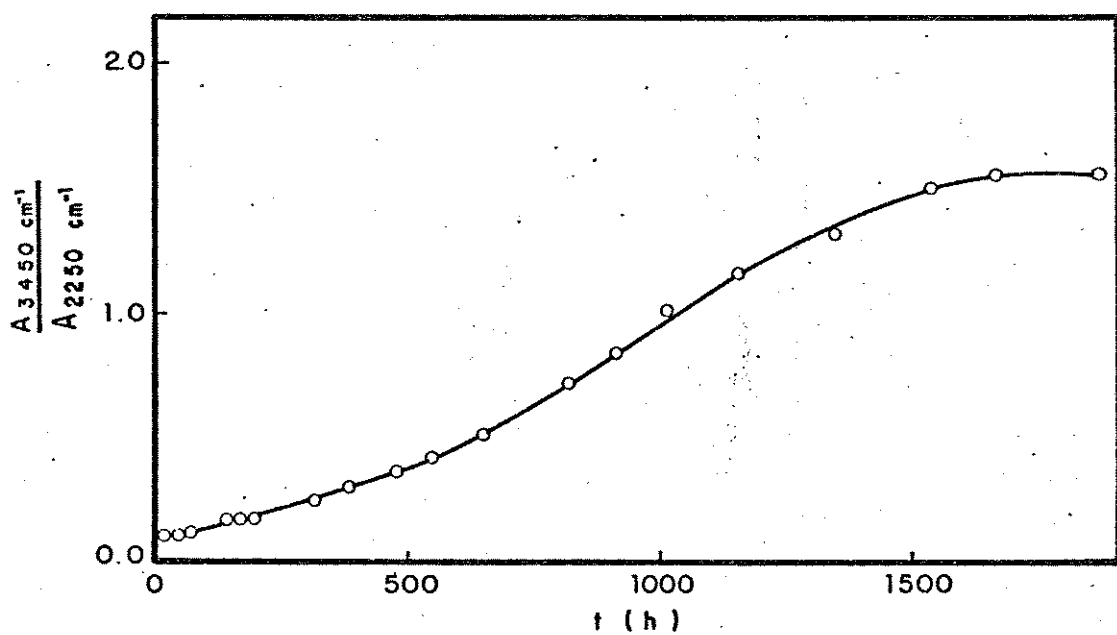
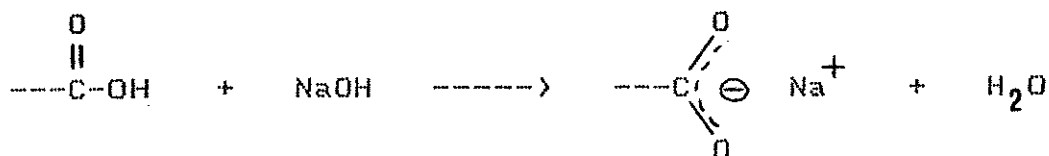


Fig . 3.11 a / 3.11 b - Variação da absorvância nas regiões de 3450 e 1710 cm<sup>-1</sup> em função do tempo de permanência do NBR no escuro , após pré-irradiação em atmosfera inerte (amostra N-726 SAO P)



### 3.5 - IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DA FOTO-OXIDAÇÃO DO NBR .

A reação do filme foto-oxidado com NaOH tem como objetivo , observar a presença de grupos carboxílicos no copolímero oxidado , através da reação :



De acordo com esta reação , as absorções no espectro IV relativas ao estiramento  $\text{-C=O}$  (região de  $1710 \text{ cm}^{-1}$ ) e estiramento  $\text{-OH}$  (região de  $3450 \text{ cm}^{-1}$ ) do ácido carboxílico , desapareceriam , surgindo uma nova banda na região de  $1580 \text{ cm}^{-1}$  relativa ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato .

Conforme indicado nos espectros da Figura 3.12 (amostra N-726 SAO P) e , Figura 3.13 (amostra N-206 SAO P) após reação com NaOH há um deslocamento da banda da região de  $3450 \text{ cm}^{-1}$  para a região de  $3380 \text{ cm}^{-1}$  (devido ao álcool que está presente e não reage) .

A banda na região de  $1710 \text{ cm}^{-1}$  desaparece surgindo uma outra em  $1660 \text{ cm}^{-1}$  atribuída a estiramento  $\text{-C=O}$  de cetona  $\alpha, \beta$  insaturada e , uma outra na região de  $1560 \text{ cm}^{-1}$  , atribuída a estiramento assimétrico de  $\text{-COO}^-$  .

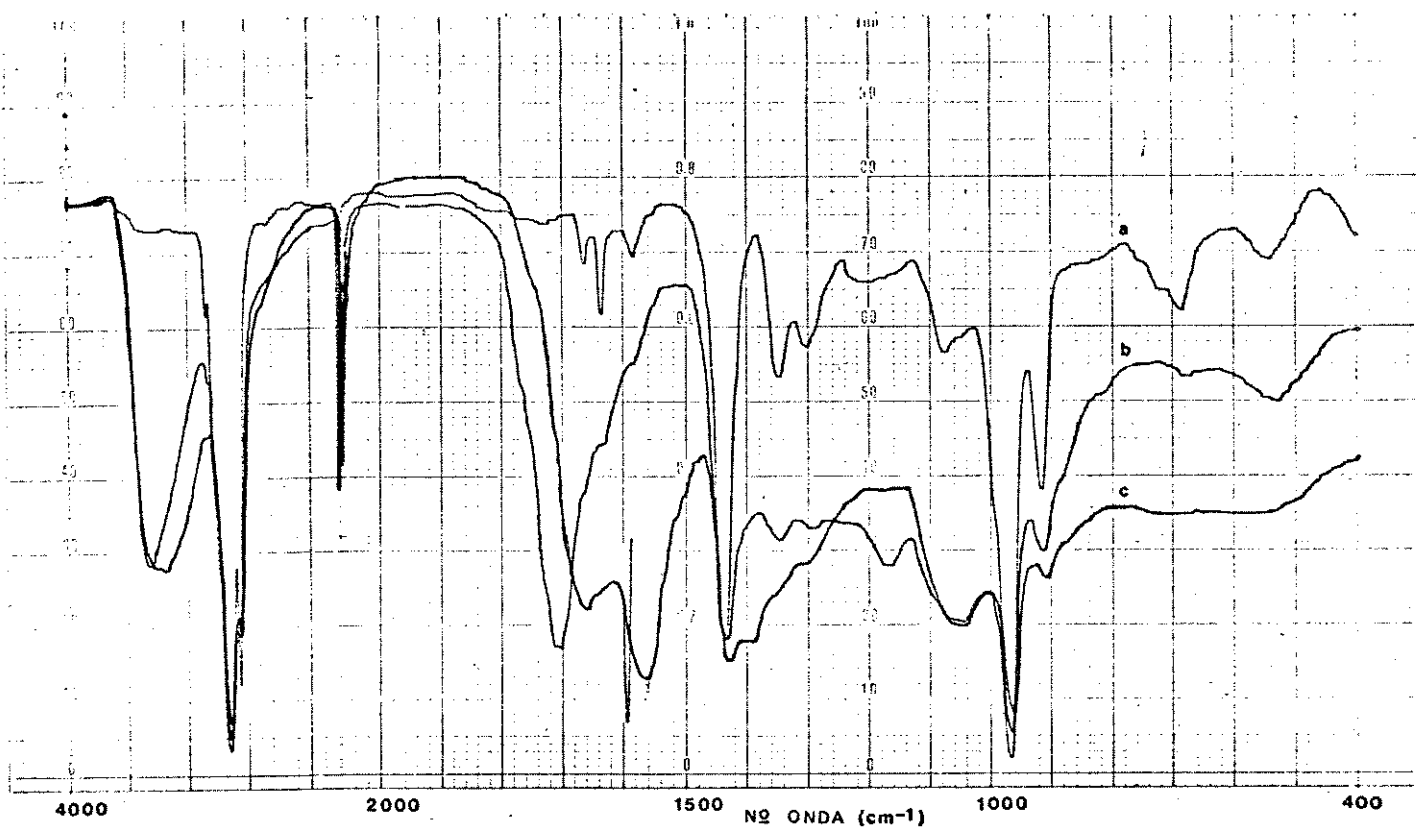


Fig . 3.12 - Espectros IV do NBR (a) , NBR oxidado (b) e NBR oxidado após reação com NaOH (c) (amostra N-726 SAO P) .

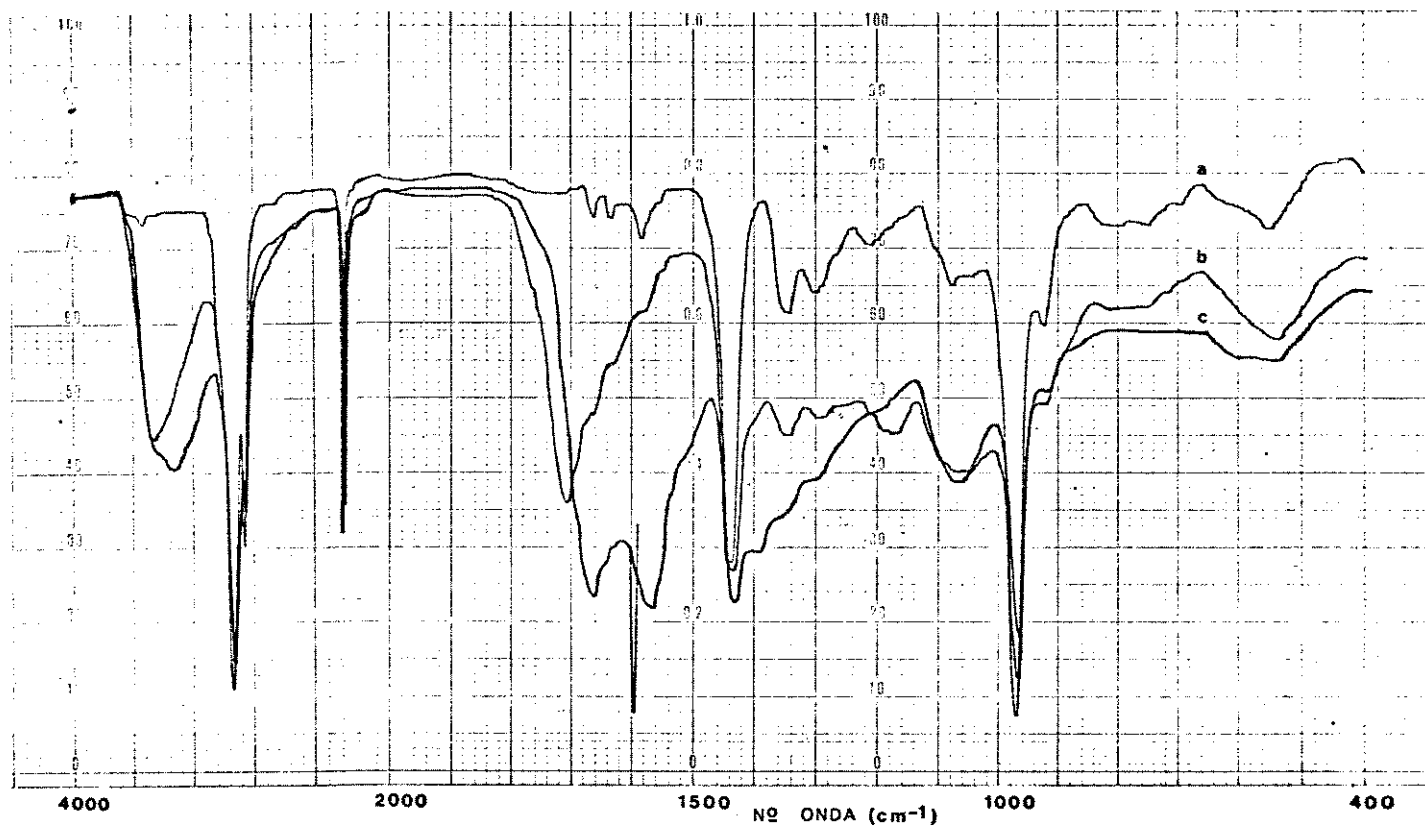


Fig . 3.13 - Espectros IV do NBR (a) , NBR oxidado (b) e NBR oxidado após reação com NaDH (c) (amostra N-206 SAD P) .

A reação do filme de NBR oxidado com anilina tem como objetivo observar a formação de compostos carbonílicos através da reação de condensação de base de Schiff :



Nesse caso , ocorreria diminuição de intensidade da absorção na região de  $1710 \text{ cm}^{-1}$  e , apareceriam novas bandas relativas ao estiramento  $\text{-C=N-}$  da imina formada , estiramento  $\text{-C=C-}$  de anel aromático e deformações  $\text{-C-H}$  de anel aromático monosubstituído . Isso realmente ocorreu pois , conforme os espectros apresentados , Figura 3.14 (amostra N-726 SAO P) e Figura 3.15 (amostra N-206 SAO P) , houve diminuição de intensidade da absorção na região de  $1710 \text{ cm}^{-1}$  e , surgiram duas bandas na região de  $1500$  e  $1600 \text{ cm}^{-1}$  relativas ao estiramento  $\text{-C=C-}$  de anel aromático e  $\text{-C=N-}$  da imina , combinados . Surgiram também duas bandas em  $690$  e  $745 \text{ cm}^{-1}$  relativas à deformação  $\text{-C-H-}$  fora do plano do anel aromático monosubstituído .

O deslocamento da banda em  $1710$  para  $1700 \text{ cm}^{-1}$  é devido à superposição das bandas relativas ao estiramento  $\text{-CO}$  (dos compostos carbonílicos presentes) e ao estiramento da imina formada .

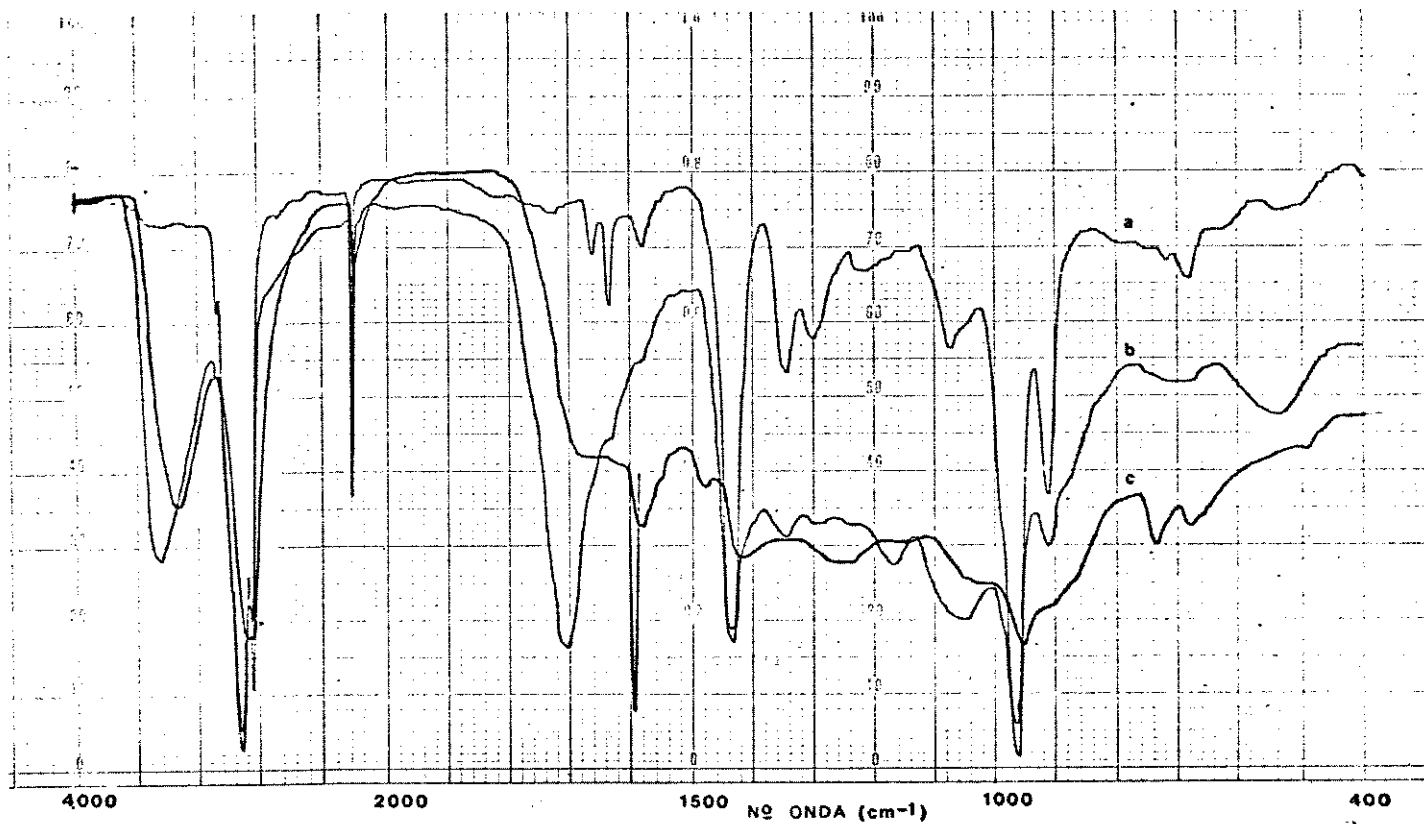


Fig . 3.14 - Espectros IV do NBR (a) , NBR oxidado (b) e NBR oxidado após reação com anilina (c) (amostra N-726 SAO P) .

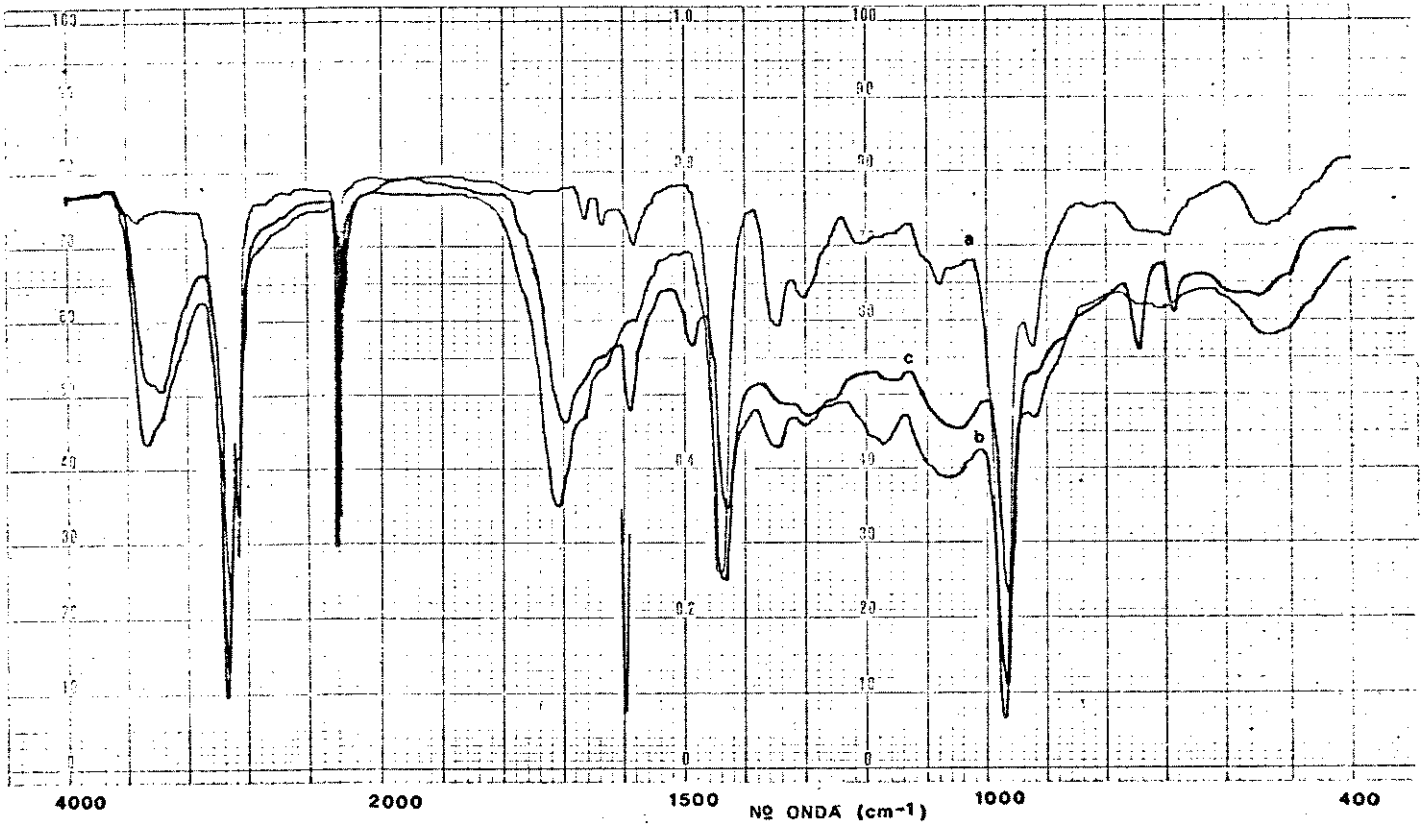


Fig . 3.15 - Espectros IV do NBR (a) , NBR oxidado (b) e NBR oxidado após reação com anilina (c) (amostra N-206 SAO P) .

### 3.6 - FOTO-OXIDAÇÃO DO NBR CONTENDO ANTIOXIDANTES COMERCIAIS

Foram utilizados os seguintes antioxidantes comerciais : BHT , T770 e I1076 . Ver no apêndice B alguns dados técnicos desses materiais .

As Figuras 3.16 , 3.17 e 3.18 mostram os termogramas para o BHT o T770 e o I1076 . Através dos mesmos pode-se avaliar a volatilidade de cada antioxidante . Para o registro desses termogramas foi utilizado o Módulo TGA (modelo 951) do Du Pont Thermal Analyser 1090 B .

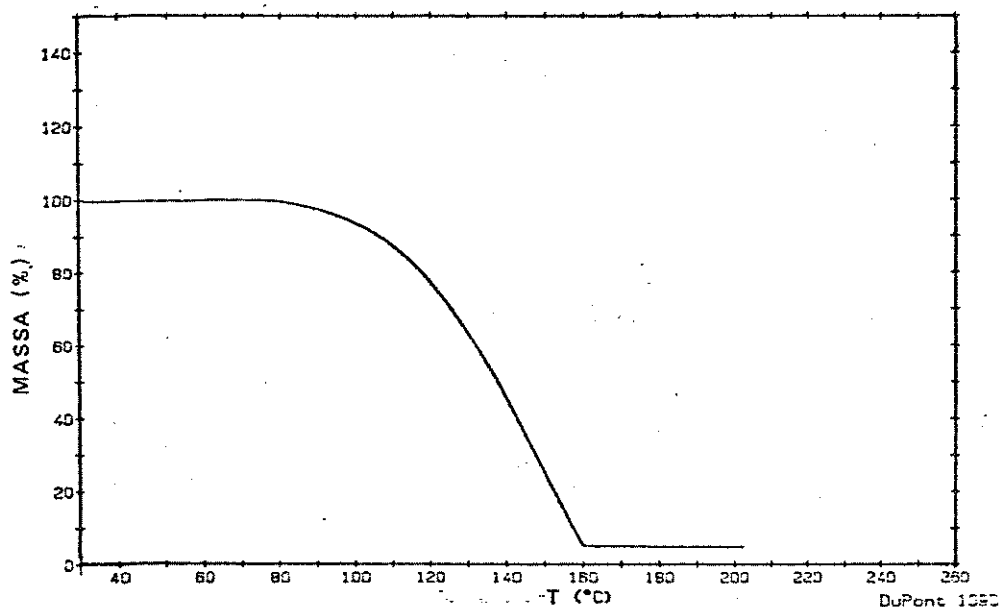


Fig . 3.16 - Termograma do BHT

Velocidade de aquecimento = 10°C/min

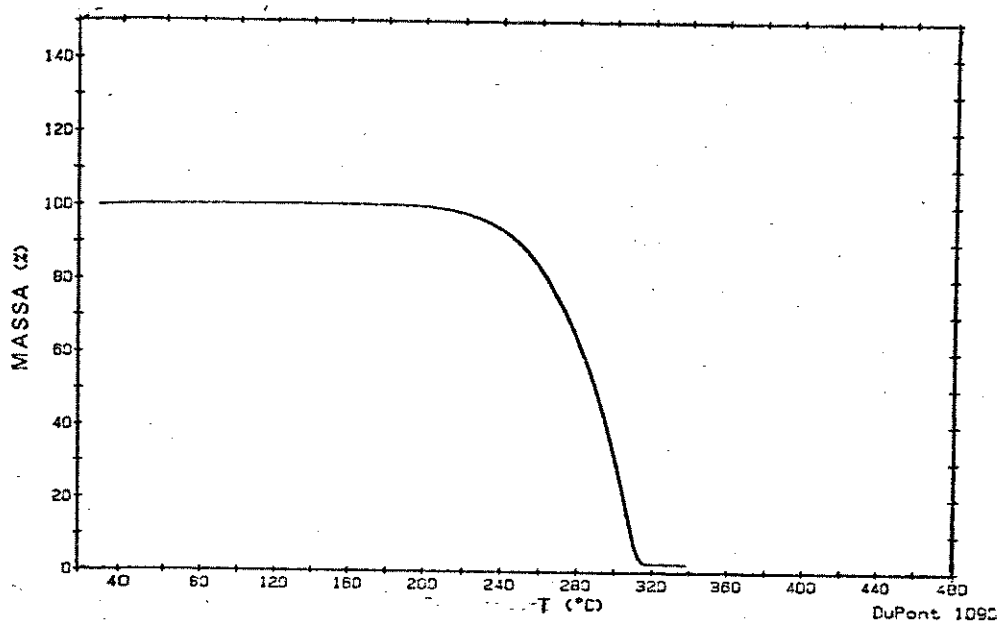


Fig . 3.17 - Termograma do T770

Velocidade de aquecimento = 10°C/min

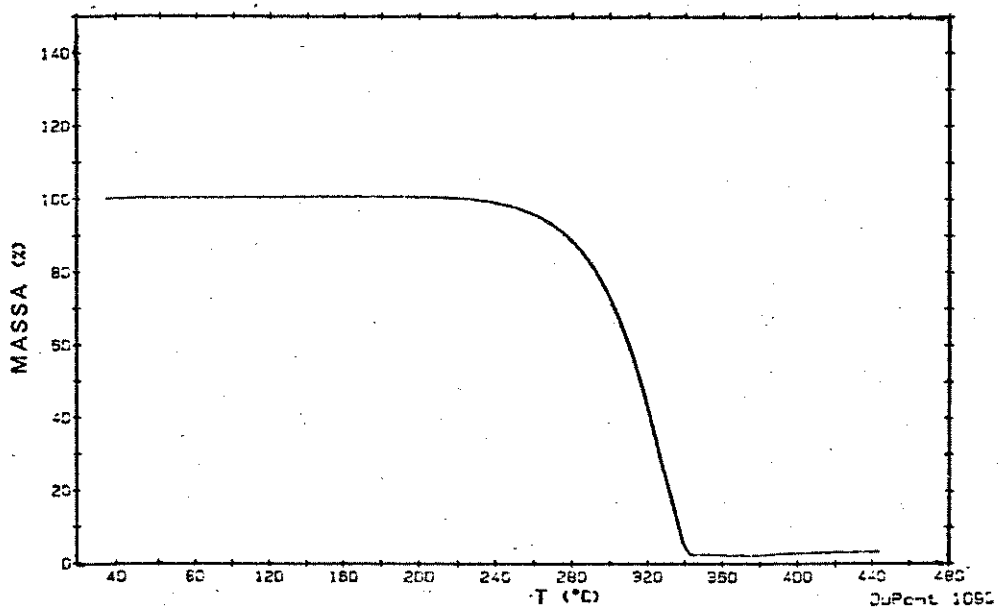


Fig . 3.18 - Termograma do I1076

Velocidade de aquecimento = 10°C/min



A série de espectros IV registrados durante a foto-oxidação das amostras de NBR contendo antioxidantes comerciais são semelhantes. A Figura 3.19 mostra a série de espectros para a amostra N-726 SAO P contendo I1076.

As Figuras 3.20, 3.21, 3.22 e 3.23, mostram os gráficos de absorbância versus tempo de irradiação na região de  $3450\text{ cm}^{-1}$  para as amostras de NBR contendo os antioxidantes comerciais e, a Tabela 3.5 mostra os PI. Para se ter uma idéia do grau de proteção é suficiente que se calcule o PI para a formação de grupos  $\text{-OH}$  usando a absorção em  $3450\text{ cm}^{-1}$  pois os hidroperóxidos são os primeiros produtos a serem formados quando cessa a proteção do antioxidante.

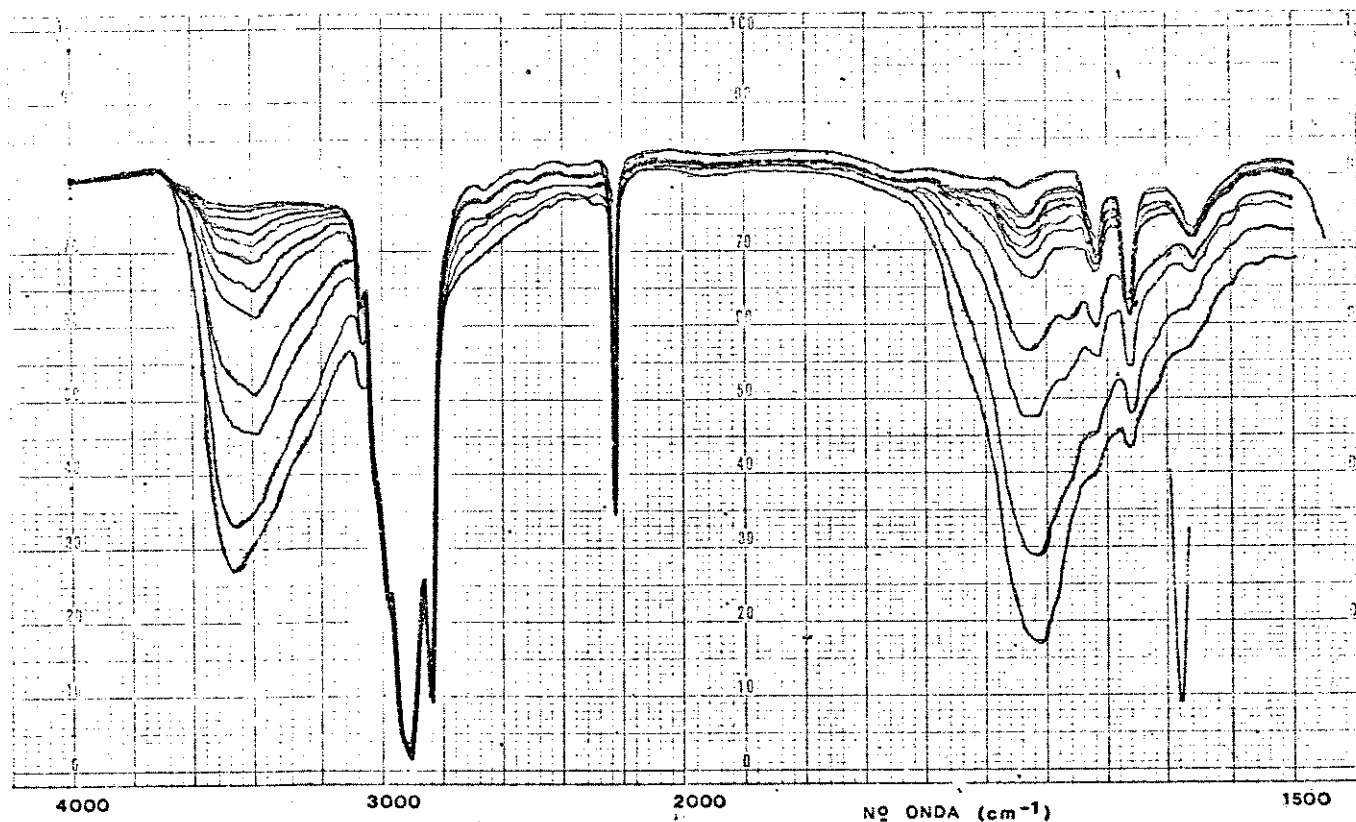


Fig. 3.19 - Espectros IV de foto-oxidação do NBR contendo 0,5% de I1076 (amostra N-726 SAO P)

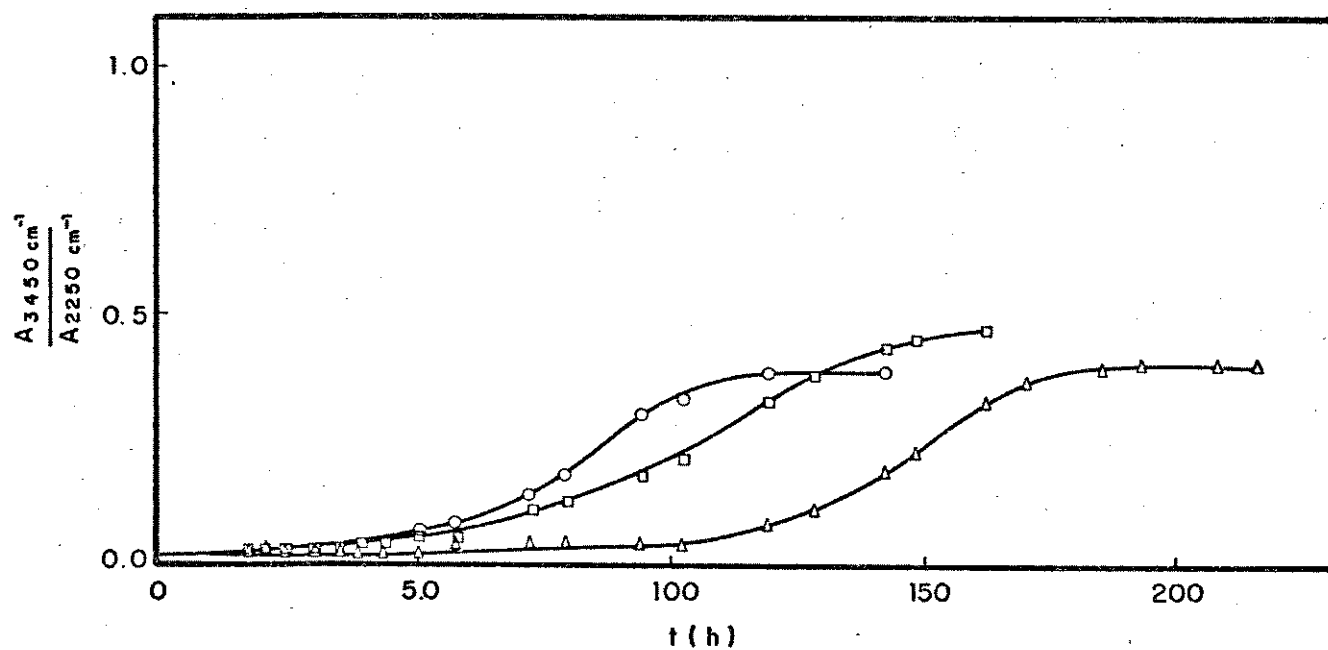


Fig . 3.20 - Variação da absorvância na região de  $3450 \text{ cm}^{-1}$  em função do tempo de irradiação do NBR (amostra N-206 SAD P) .

○ = BHT

□ = T770

△ = I1076

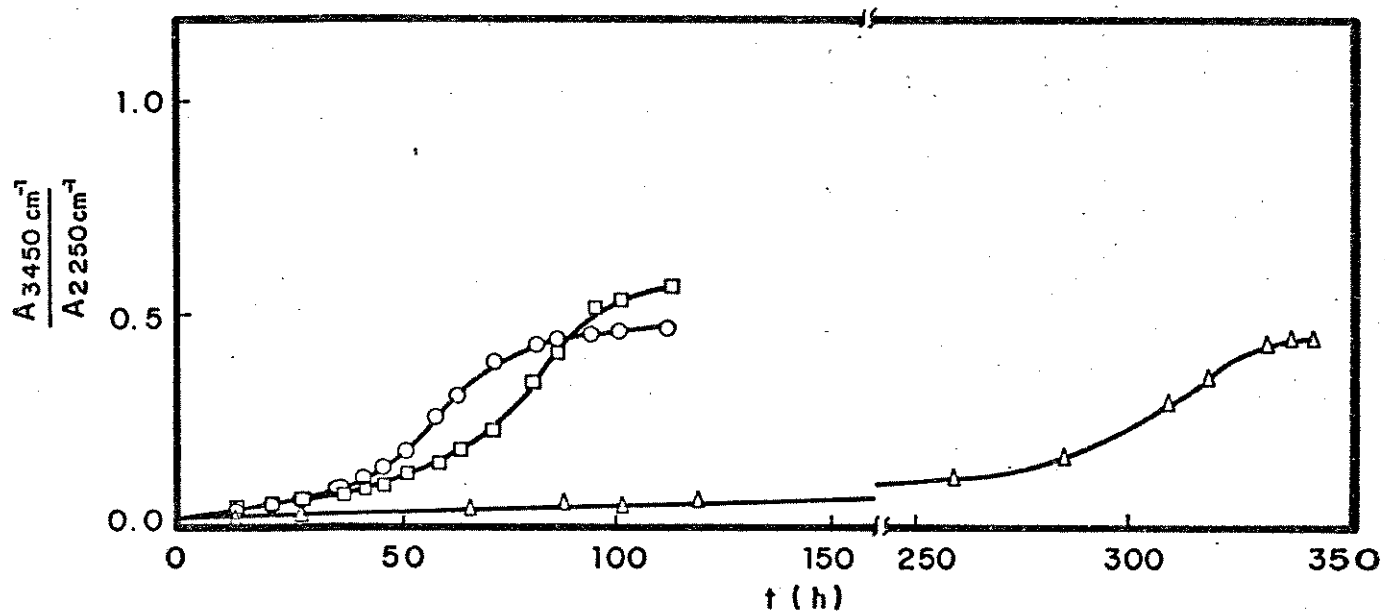


Fig . 3.21 - Variação da absorvância na região de 3450  $\text{cm}^{-1}$  em função do tempo de irradiação do NBR (amostra N-300 SAD P) .

○ = BHT

□ = T770

△ = I1076

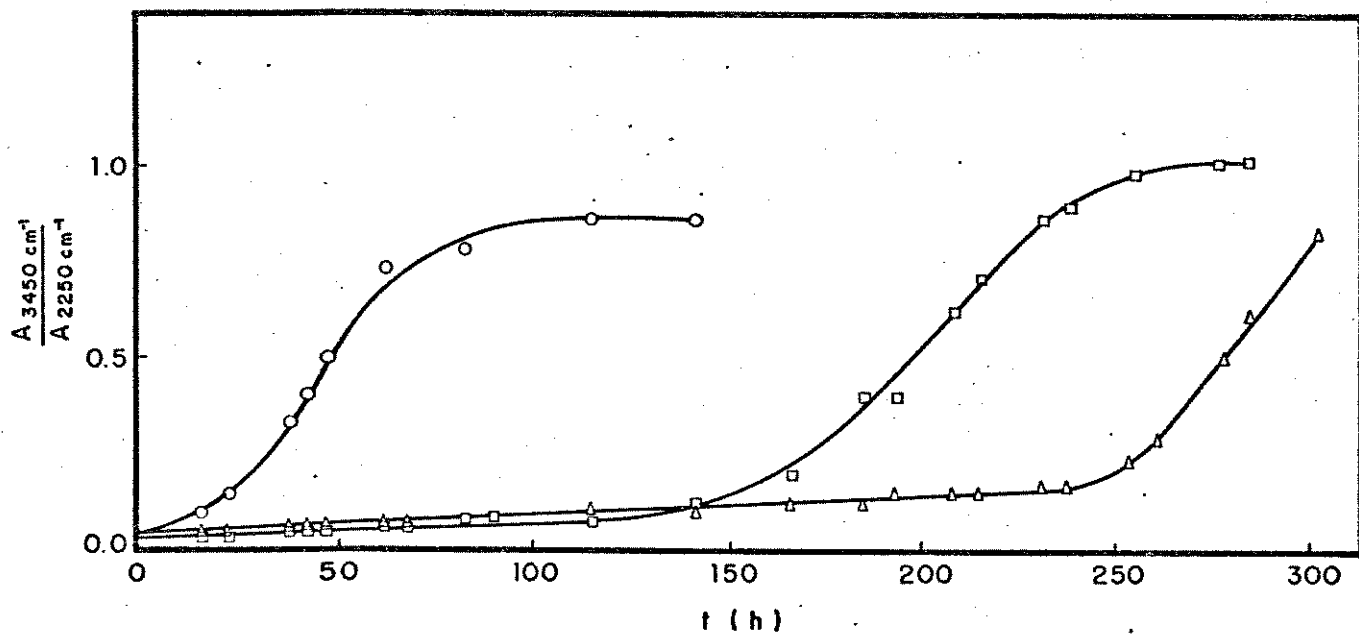


Fig . 3.22 - Variação da absorvância na região de  $3450 \text{ cm}^{-1}$  em função do tempo de irradiação do NBR (amostra N-615 SAO P).

$\circ$  = BHT

$\square$  = T770

$\triangle$  = I1076

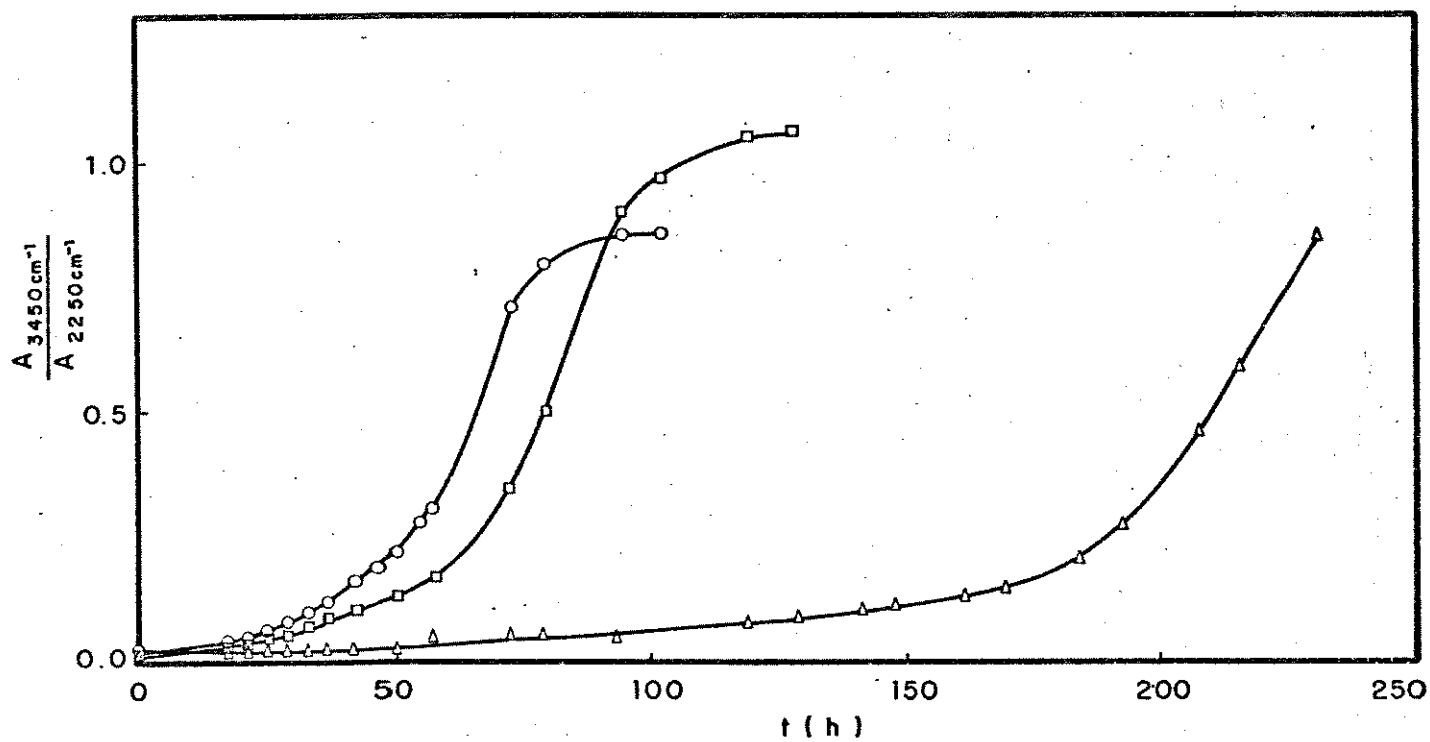


Fig . 3.23 - Variação da absorvância na região de  $3450 \text{ cm}^{-1}$  em função do tempo de irradiação do NBR (amostra N-726 SAO P) .

○ = BHT

□ = T770

△ = I1076

amostra	% acrilonitrila	PI (h)		
		BHT	T770	I1076
N-206 SAO P	45,9	50,1	68,8	114,3
N-300 SAO P	38,3	32,7	51,1	270,0
N-615 SAO P	33,3	21,0	147,0	238,0
N-726 SAO P	27,2	43,1	57,7	181,0

Tabela 3.5 - PI de foto-oxidação das amostras de NBR contendo antioxidantes comerciais .

Observa-se , para uma mesma amostra de NBR , a seguinte ordem de proteção dos antioxidantes : BHT < T770 < I1076 . Aparentemente , existe um efeito do aumento de peso molecular dos antioxidantes , o qual , no caso da foto-oxidação está afetando a persistencia do antioxidante no material , ou seja , quanto maior o peso molecular , menor a extractabilidade , a volatilidade e a migração do antioxidante no material .

As amostras N-300 SAO P e N-615 SAO P apresentam menor compatibilidade com os antioxidantes BHT e T770 pois os PI para as mesmas são menores que para as amostras extremas (com maior e menor teor de acrilonitrila) , N-726 SAO P e N-206 SAO P , com tais antioxidantes . Aqui deve estar em jogo o fator polaridade pois , as amostras N-300 SAO P e N-615 SAO P são de média polaridade , em termos do teor de acrilonitrila . O T770 apresenta grande compatibilidade com a amostra N-615

SAO P provavelmente porque , sendo esta amostra a menos estável , ela fornece mais radicais livres os quais são um pré-requisito para que o T770 , uma amina impedida , comece a agir .

Já o I1076 é mais compatível com as amostras de baixa e média polaridade , ou seja , N-726 SAO P , N-615 SAO P e N-300 SAO P , conforme pode ser visto pelos PI crescentes . No caso da amostra N-206 SAO P ; observa-se o menor PI justamente porque esta amostra é a mais polar em termos do teor de acrilonitrila .

### 3.7 - TERMO-OXIDAÇÃO DO NBR

#### 3.7.1 - TERMO-OXIDAÇÃO DO NBR EM ESTUFA VENTILADA A 100°C

Como o NBR é usado na fabricação de artefatos que , além de resistirem a óleos , solventes e combustíveis , devem resistir ao calor escolheu-se a temperatura de 100°C , que é a temperatura de ebulição da água . Este valor está bem abaixo da temperatura de início de decomposição do NBR , conforme mostram os dados da análise termogravimétrica (TGA) apresentados na Tabela 3.2 .

O polietileno foi usado como suporte porque os filmes de NBR rasgaram durante o período em estufa em virtude de sua pequena espessura . À temperatura de 100°C o NBR reticula , ou seja , o filme utilizado no processo de termo-oxidação fica mais rígido , da mesma maneira como foi observado na sua foto-oxidação .

A Figura 3.24 mostra a série de espectros IV registrados durante a termo-oxidação do NBR (amostra N-726 SAO P) . A semelhança destes espectros com os espectros de foto-oxidação do NBR leva-nos à conclusão de que os produtos formados durante a foto-oxidação também são formados durante a termo-oxidação , ou seja , hidroperóxidos (região de  $3450\text{ cm}^{-1}$ ) e compostos carbonílicos (região de  $1710\text{ cm}^{-1}$ ) . Da mesma maneira , a banda devida ao estiramento  $\text{-CN}$  (região de  $2250\text{ cm}^{-1}$ ) não sofre alteração durante toda a termo-oxidação a esta temperatura .

As Figuras 3.25 e 3.26 mostram os gráficos de absorvância nas regiões de  $3450$  e  $1710\text{ cm}^{-1}$  em função do tempo de permanência do NBR a 100°C , respectivamente .



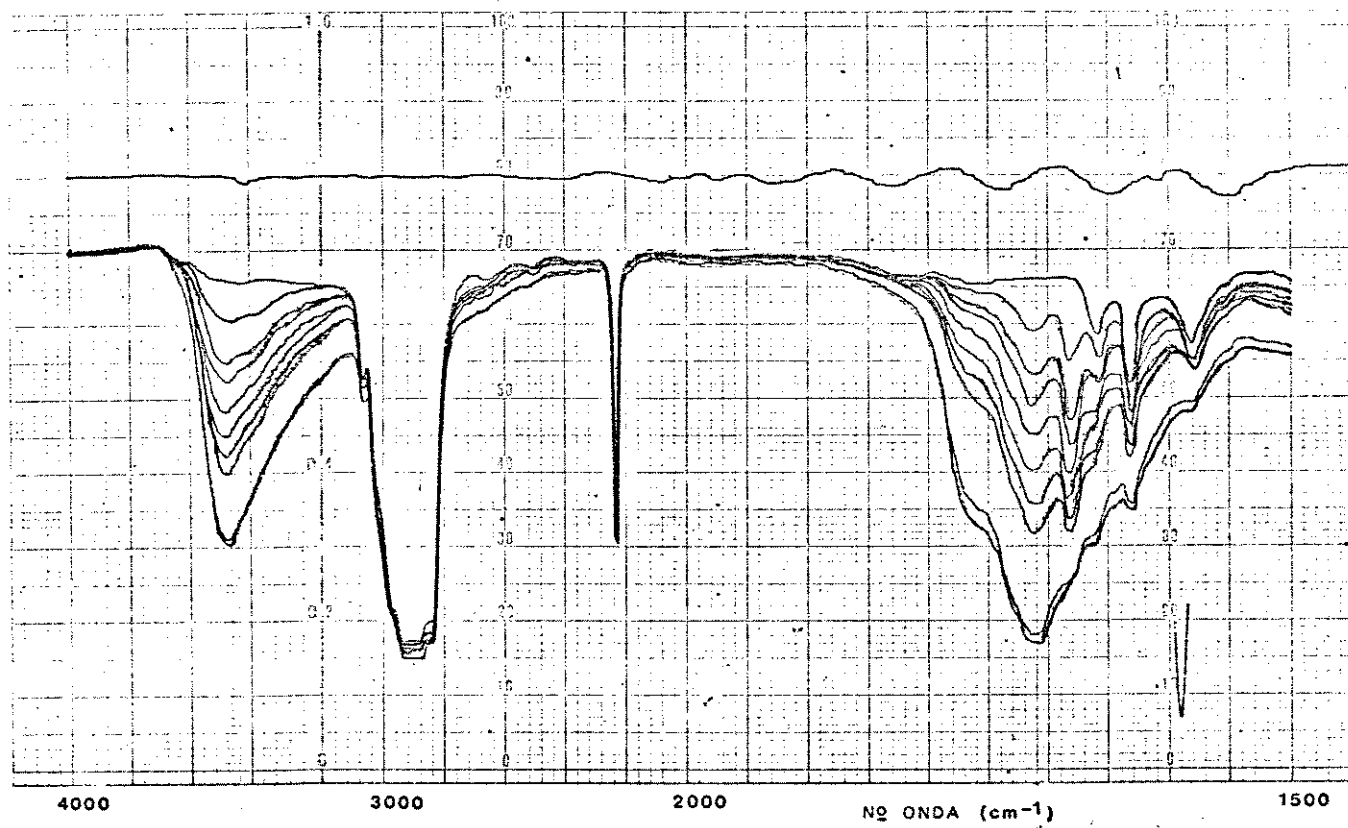


Fig . 3.24 - Espectros IV da termo-oxidação do NBR  
(amostra N-726 SAO P)

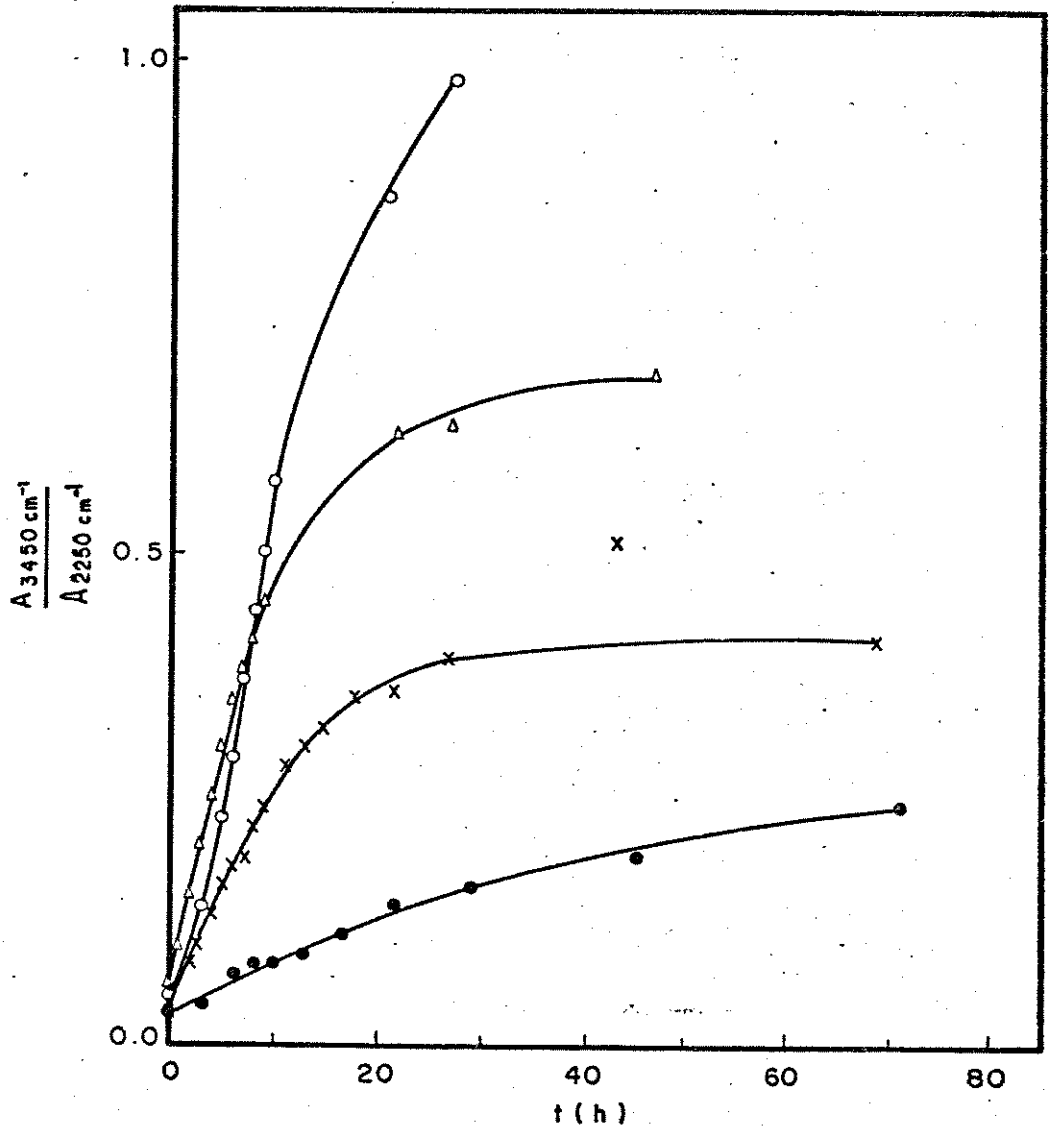


Fig . 3.25 - Variação da absorvância na região de  $3450 \text{ cm}^{-1}$  em função do tempo de permanência do NBR a  $100^\circ\text{C}$

● = N-206 SAO P

x = N-300 SAO P

$\Delta$  = N-615 SAO P

o = N-726 SAO P

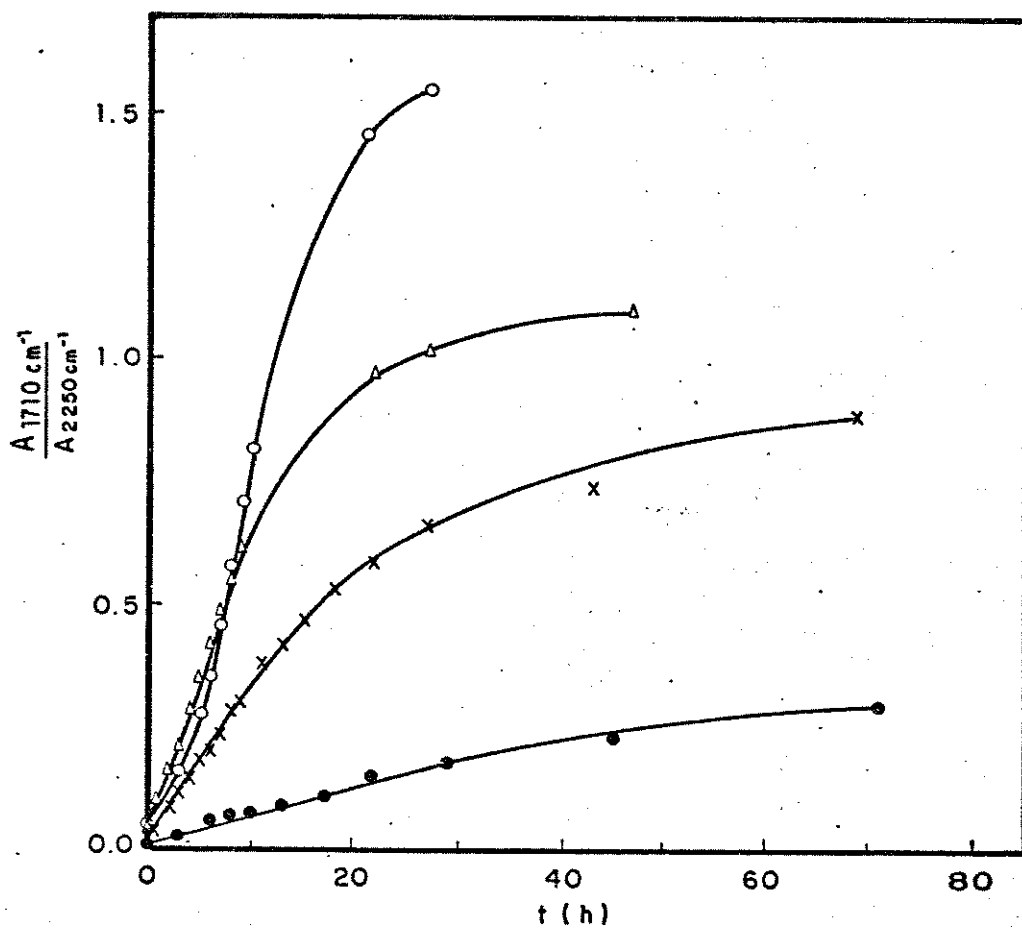


Fig . 3.26 - Variação da absorvância na região de  $1710 \text{ cm}^{-1}$  em função do tempo de permanência do NBR a  $100^\circ\text{C}$

● = N-206 SAO P

x = N-300 SAO P

Δ = N-615 SAO P

o = N-726 SAO P

Como a termo-oxidação do NBR em estufa ventilada a 100°C ocorre muito rapidamente, não foi possível observar um período de indução para a formação de produtos de degradação em unidades de tempo. Expressou-se os resultados então em termos da constante de velocidade máxima de reação, conforme mostrado na Tabela 3.6.

amostra	% acrilonitrila	$K_{max} \cdot 10^{-2} (h^{-1})$ (3450 $cm^{-1}$ )	$K_{max} \cdot 10^{-2} (h^{-1})$ (1710 $cm^{-1}$ )
N-206 SAO P	45,9	0,436	0,571
N-300 SAO P	38,3	2,35	2,97
N-615 SAO P	33,3	5,12	6,46
N-726 SAO P	27,2	6,84	12,30

Tabela 3.6 - PI de termo-oxidação das amostras de NBR em estufa ventilada a 100°C.

Vê-se que quanto maior o teor de acrilonitrila menor a velocidade de degradação térmica em estufa ventilada a 100°C.

Como já foi dito anteriormente, os produtos formados durante a foto-oxidação do NBR também são formados durante a sua termo-oxidação em estufa ventilada a 100°C.

### 3.7.2 - TERMO-OXIDAÇÃO DO NBR POR DSC A 140°C

Pretendia-se inicialmente , fazer a termo-oxidação do NBR por DSC a 100°C . Porém , o aparelho não registrou nenhum sinal a essa temperatura , provavelmente devido à dificuldade de difusão do oxigênio através da amostra , a qual foi utilizada na forma de pequenos pedaços . Somente a 140°C foi conseguido o sinal , de maneira que fez-se a termo-oxidação a essa temperatura .

A Figura 3.27 mostra as curvas de DSC obtidas na termo-oxidação das amostras de NBR a 140°C . AS curvas de DSC foram normalizadas através da seguinte equação :

$$mW = mW' \times C/M$$

onde :

mW = fluxo de calor normalizado (mW/mg)

mW' = fluxo de calor medido (mW)

C = 1,087 (constante da célula de DSC)

m = massa da amostra (mg)

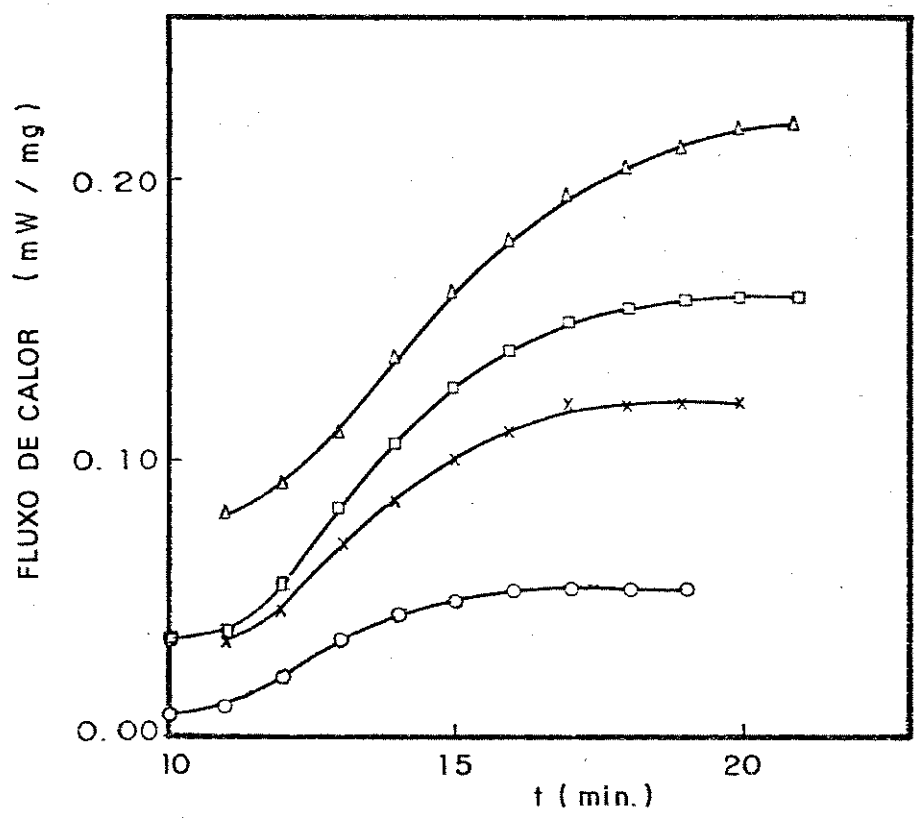


Fig . 3.27 - Curvas de termo-oxidação do NBR (DSC a 140°C)

○ = N-206 SAO P

× = N-300 SAO P

◻ = N-615 SAO P

△ = N-726 SAO P

A Tabela 3.7 apresenta os PI para a termo-oxidação das amostras de NBR , nessas condições . Os PI foram calculados através de regressão linear aplicada às curvas da Figura 3.27 .

amostra	% acrilonitrila	PI (min)
N-206 SAO P	45,9	10,5
N-300 SAO P	38,3	9,6
N-615 SAO P	33,3	9,3
N-726 SAO P	27,2	8,0

Tabela 3.7 - PI de termo-oxidação das amostras de NBR (DSC a 140°C)

Verifica-se que quanto maior o teor de acrilonitrila no NBR , maior o PI para a formação de produtos de termo-oxidação , ou seja , mais resistente é a amostra nessas condições .

### 3.8 - TERMO-OXIDAÇÃO DO NBR CONTENDO ANTIOXIDANTES COMERCIAIS

As Figuras 3.28 , 3.29 , 3.30 e 3.31 mostram as curvas obtidas na termo-oxidação por DSC a  $140^{\circ}\text{C}$  para as amostras contendo antioxidantes comerciais . As curvas foram normalizadas da maneira já descrita na seção 3.7.2 . A Tabela 3.8 apresenta os PI de termo-oxidação nessas condições . O BHT não foi usado na termo-oxidação das amostras de NBR devido à sua alta volatilidade , conforme mostra o seu termo-grama apresentado na Figura 3.16 .

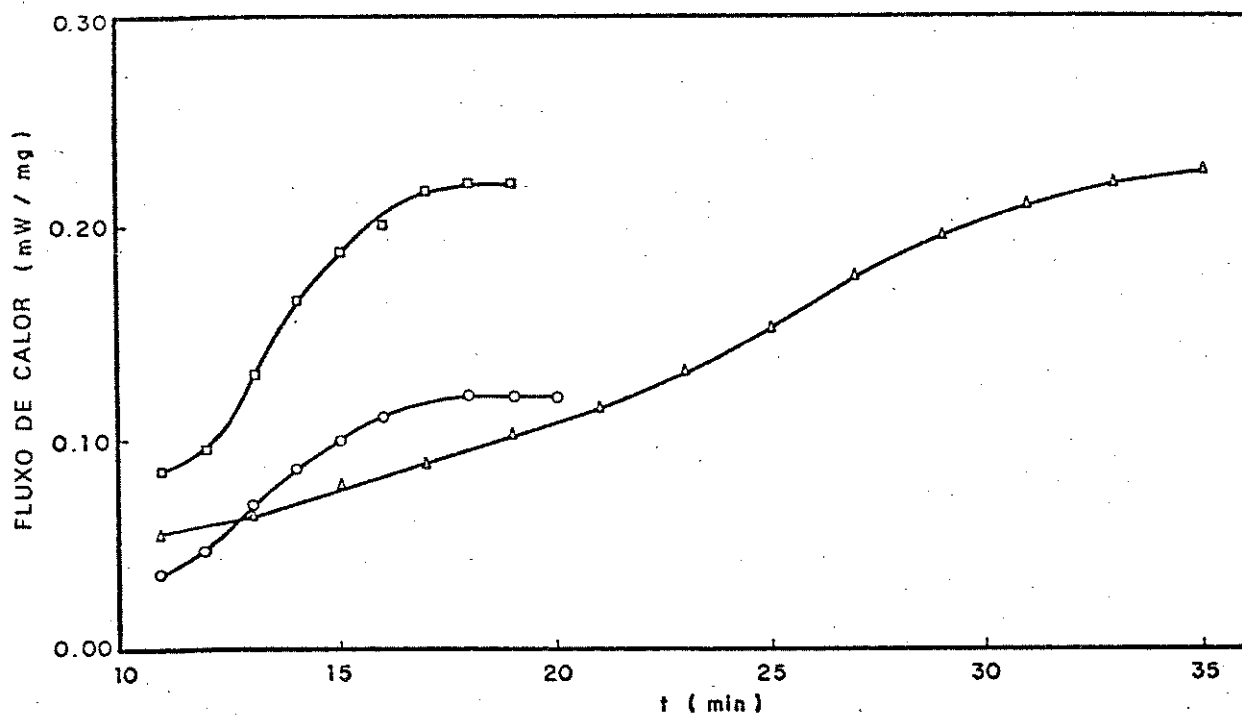


Fig . 3.28 - Curvas de termo-oxidação do NBR (DSC a  $140^{\circ}\text{C}$ )

(amostra N-206 SAO P) .

○ = amostra sem antioxidante comercial

□ = T770

△ = I1076



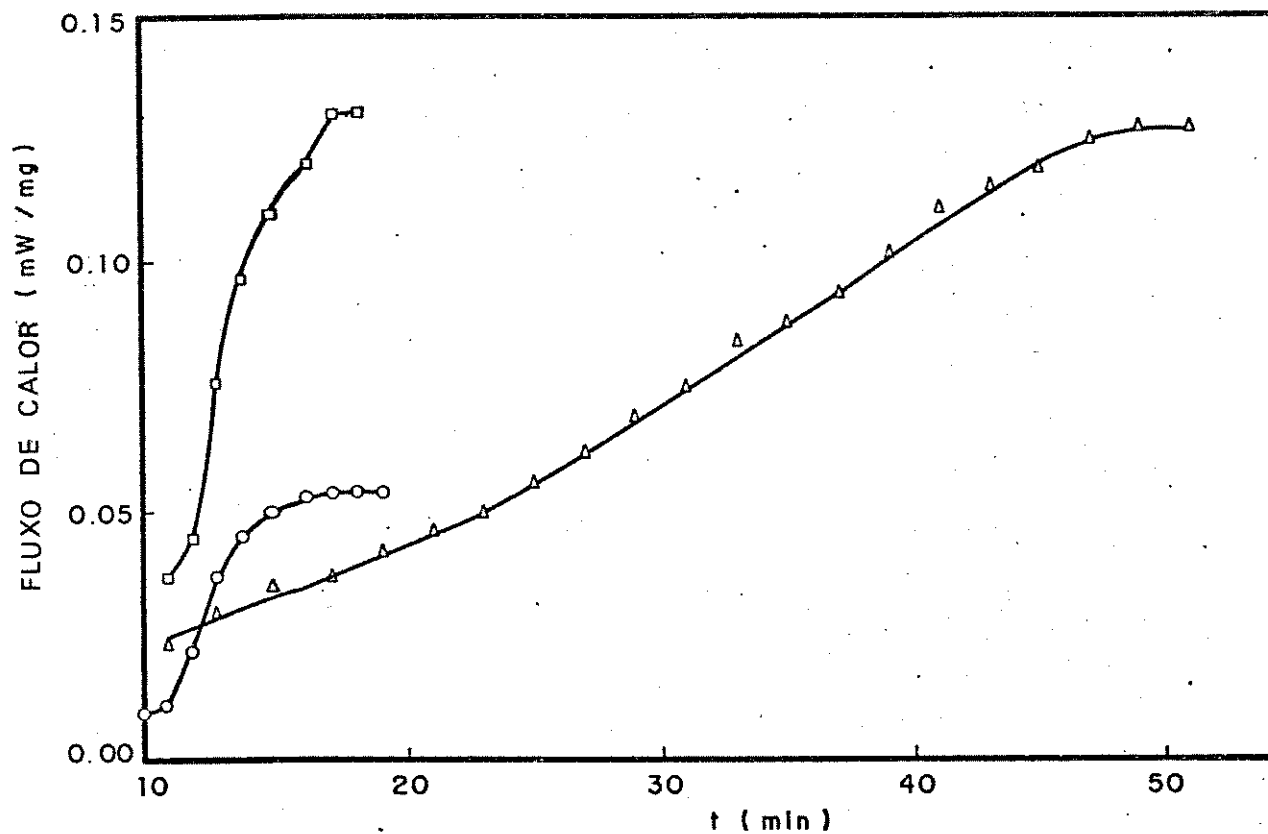


Fig . 3.29 - Curvas de termo-oxidação do NBR (DSC a 140°C)

(amostra N-300 SAO P)

○ = amostra sem antioxidante comercial

□ = T770

△ = I1076

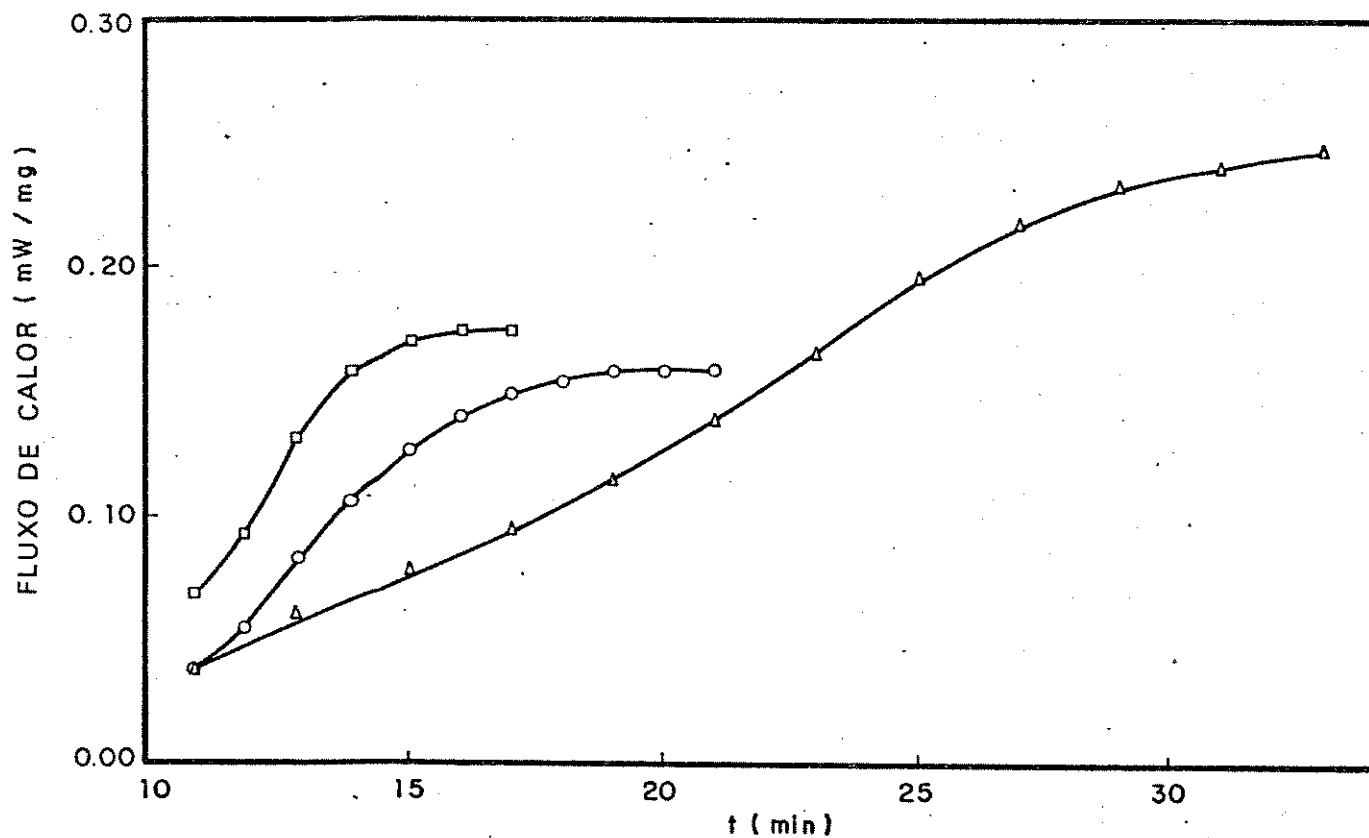


Fig . 3.30 - Curvas de termo-oxidação do NBR (DSC a 140°C)

(amostra N-615 SAO P)

○ = amostra sem antioxidante comercial

□ = T770

△ = I1076

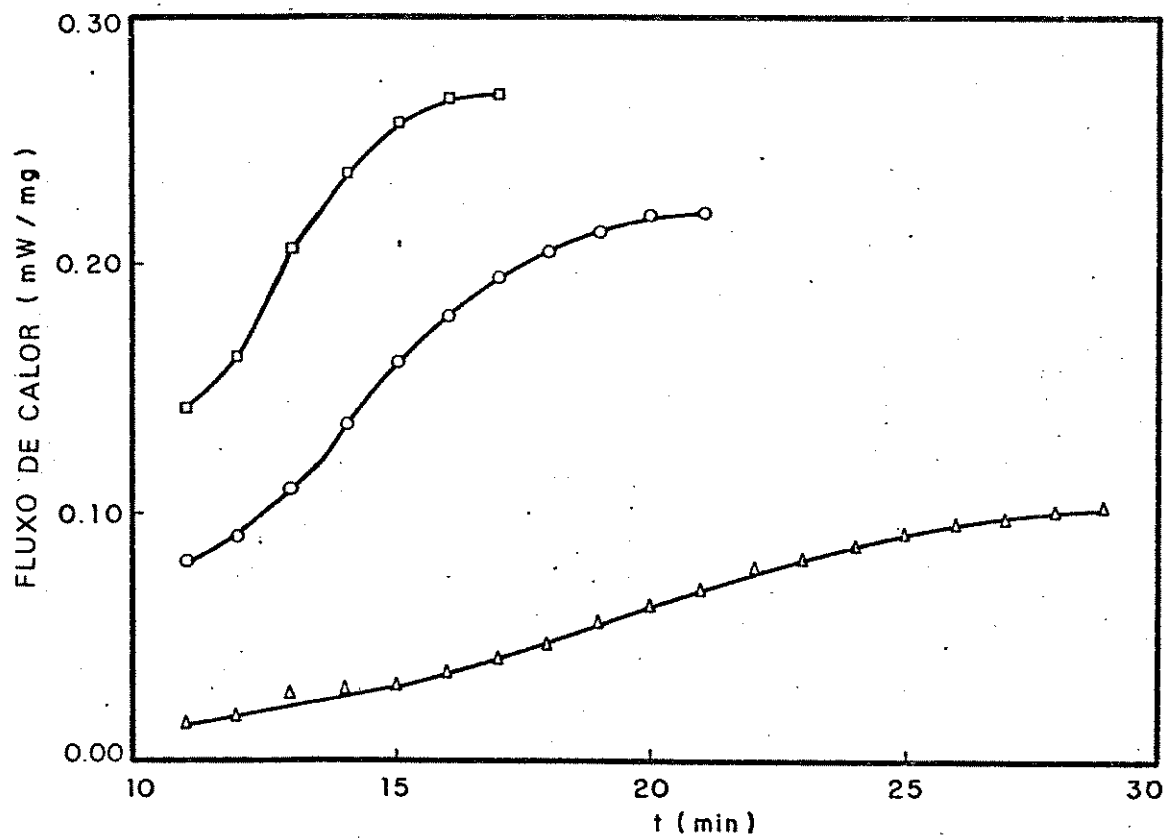


Fig . 3.3i - Curvas de termo-oxidação do NBR (DSC a 140°C)  
(amostra N-726 SAO P)

○ = amostra sem antioxidante comercial

□ = T770

△ = I1076

amostra	% acrilonitrila	PI (min)	
		T770	I1076
N-206 SAO P	45,9	10,6	7,8
N-300 SAO P	38,3	9,2	12,8
N-615 SAO P	33,3	9,6	11,3
N-726 SAO P	27,2	8,2	10,8

Tabela 3.8 - PI de termo-oxidação das amostras de NBR contendo antioxidantes comerciais (DSC a 140°C) .

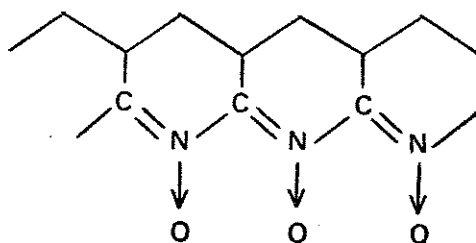
Observa-se para as amostras N-300 SAO P , N-615 SAO P e N-726 SAO P a seguinte ordem de proteção dos antioxidantes : I1076 > T770 . No caso da amostra N-206 SAO P observa-se o contrário , ou seja , T770 > I1076 , evidenciando mais uma vez , como no caso da fotodegradação do NBR contendo antioxidantes comerciais , que o I1076 é menos compatível com esta amostra de NBR , a qual é a mais polar em termos do teor de acrilonitrila . Pode-se dizer que o I1076 teve efeito pró-degradante sobre a amostra N-206 SAO P pois o PI de termo-oxidação , nessas condições , é menor que o PI para a termo-oxidação da amostra sozinha . Da mesma maneira , o I1076 é mais compatível com as amostras de baixa a média polaridade , ou seja , N-726 SAO P , N-615 SAO P e N-300 SAO P , conforme pode ser visto pelos PI crescentes . No caso da amostra N-300 SAO P , não pode ser afirmado que o T770 teve efeito pró-degradante sobre ela uma vez que o PI observado é da mesma ordem

de grandeza que o PI para a termo-oxidação da amostra sem antioxidante .

#### 4 - CONCLUSÕES

Como a banda devida ao estiramento  $-CN$  (região de  $2250\text{ cm}^{-1}$ ) no espectro IV do NBR não sofre alteração nem durante a foto-oxidação nem durante a termo-oxidação em estufa ventilada a  $100^\circ\text{C}$  do mesmo , conclui-se que a degradação do copolímero ocorre somente nas unidades butadieno . A degradação do NBR reflete o mesmo comportamento observado durante a degradação dos homopolímeros puros , polibutadieno e poliacrilonitrila (65) .

A constatação de que a banda devida ao estiramento  $-CN$  não sofre alteração durante a termo-oxidação em estufa ventilada a  $100^\circ\text{C}$  é surpreendente uma vez que , L . H . Peebles Jr . e colaboradores (67 - 72) trabalhando com compostos modelo para o poliácrlonitrila afirmam que durante a termo-oxidação dos mesmos ocorre a formação de ligações imina e nitrona conjugadas , ou seja , uma polinitrona , cuja estrutura é mostrada abaixo :



Se tal composto fosse formado, deveria ocorrer diminuição de intensidade da banda em  $2250\text{ cm}^{-1}$  e, aparecimento de bandas em outras regiões no espectro IV do NBR termo-oxidado. No entanto, isso não foi observado. O problema no caso é que esses pesquisadores trabalharam com compostos modelo líquidos contendo, no máximo, duas unidades repetitivas de acrilonitrila e, tais compostos não refletem o comportamento do poliácrlonitrila. Eles verificaram, inclusive, que as reações que conduzem à formação da polinitrona ocorrem muito lentamente, sendo que a mesma constitui menos que 1% do composto modelo original após uma semana de termo-oxidação a  $145^{\circ}\text{C}$ . Isso explicaria, segundo eles, a excelente estabilidade do poliácrlonitrila nessas condições, com ausência de voláteis e peso molecular estável. Infelizmente, em alguns trabalhos, tais fatos são comentados de maneira generalizada e, inclusive, misturando processos de degradação, como por exemplo em (65): "o poliácrlonitrila é muito mais estável que o polibutadieno frente à foto-oxidação mas, a temperaturas elevadas, a degradação aumenta e uma estrutura em "malha" com grupos nitrona é formada" ou em (49): "foto-oxidação do poliácrlonitrila, especialmente a temperaturas elevadas, não resulta na sua degradação; ao contrário, uma estrutura em "malha" com grupos nitrona pode ser formada".

A semelhança entre os espectros IV de foto-oxidação e termo-oxidação em estufa ventilada a  $100^{\circ}\text{C}$  do NBR indica que durante ambos os processos de degradação são formados os mesmos produtos. Destes produtos foram identificados: hidroperóxido, através da absorção em  $3450\text{ cm}^{-1}$ ; ácido carboxílico e álcool, através da reação do filme foto-oxidado com NaOH; cetona, através da reação do filme foto-oxidado

com anilina . Em função do fato que a degradação do NBR é devida somente ao polibutadieno , pode-se dizer que esteres e epóxidos também são formados conforme verificou De Paoli no seu estudo da foto-oxidação do polibutadieno (12) .

Verificou-se , através da medida dos PI que , quanto maior o teor de acrilonitrila no NBR , mais resistente é o material , tanto foto quanto termicamente .

Durante ambos os processos de degradação , houve reticulação do NBR , o que confirma que os mesmos ocorrem via formação de radicais livres . Através da observação de carbonila  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturada no espectro IV do filme de NBR foto-oxidado após reação com NaOH e também de acordo com o trabalho de De Paoli (12) , o qual verificou a formação de esteres e ácidos carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados , podemos concluir que esses radicais são alílicos e muito provavelmente formados nas unidades 1,4-trans presentes em maior quantidade no polibutadieno .

A irradiação do NBR em atmosfera inerte provocou reticulação do mesmo pois , houve um aumento no PI para a foto-oxidação feita em seguida em condições normais , ou seja , a irradiação em atmosfera inerte provoca a fotólise no NBR com diminuição da velocidade inicial na degradação posterior . Isso evidencia a importância dos hidroperóxidos como uma fonte de radicais e como a causa principal da cisão de cadeias durante a foto-oxidação de polímeros (11) .

Quanto aos testes com antioxidantes , os resultados obtidos foram convenientemente comentados nas seções 3.6 e 3.8 .

Os resultados obtidos neste trabalho na verdade são específicos para as condições aqui estudadas pois , na prática , uma borracha nunca é usada sozinha ou contendo um unico estabilizante . Ela sempre re-

ceberá cargas e demais aditivos em função do uso do artefato a ser fabricado . Isso implica muitas vezes em conseguir compatibilidade entre substâncias que têm efeitos opostos sobre a estabilidade da borracha em si . Por exemplo , quando da confecção de artefatos brancos , usa-se , entre outras cargas , o dióxido de titânio , o qual , como já foi dito , provoca a degradação do polímero . Nesse caso , deverá ser usado um sistema protetivo mais complexo , que iniba a ação do dióxido de titânio e que proteja o artefato em função do uso a que ele se destina . Já no caso da confecção de artefatos pretos , usa-se o negro de fumo como carga , o qual , tem propriedades antioxidantes , de maneira que o sistema protetivo aqui poderá não ser tão complexo . Enfim , cada caso é um caso , devendo ser cuidadosamente estudado para que se consiga o maior ou o menor tempo de vida útil desejado para o material .



## 5 - REFERÊNCIAS

- 1 - J . L . Koenig , Analytical Chemistry , 59 , 1141 A (1987) .
- 2 - Peter Lowenberg , Luiz Carlos O . Cunha Lima , Miguel B . Mano e Heloisa B . Mano , Revista de Química Industrial , setembro , 272 (1980) .
- 3 - P . R . Dean II , J . A . Kuczkowski , "The Function and Selection of Antidegradants" , The Educational Symposium on Rubber Compounding , Rubber Division of American Chemical Society Chicago (1982 ) .
- 4 - F . Henninger , F . Gugumus e E . Pedrazzetti , "Processing , Heat and Stabilization of Polyolefins" , The Third Technical Seminar of Polymers , Salvador , Brasil (1984) .
- 5 - J . A . Kuczkowski e J . G . Gillick , Polymer-Bound Antioxidants Rubber Chem . Technol . , 57 , 652 (1984) .
- 6 - M .- A . De Paoli , Tese de Livre - Docência , UNICAMP , (1982) , pág 9 .
- 7 - W . Schnabel , "Polymer Degradation - Principles and Practical Applications" , Hanser International , Munique (1981) , pág 97 .
- 8 - P . Suppan , "Principles of Photochemistry" , The Chemical Society , London (1973) .
- 9 - N . J . Turro , "Molecular Photochemistry" , Benjamin , New York (1967) .
- 10 - N . J . Turro , "Modern Molecular Photochemistry" , Benjamin , New York (1978) .
- 11 - G . Scott , British Polym . J . , 16 , 271 (1984) .
- 12 - M .- A . De Paoli , Eur . Polym . J . , 19 , 761 (1983) .

- 13 - G . Geuskens e M . S . Kabamba , Polym . Degrad . Stab . , 4 ,  
69 (1982) .
- 14 - R . V . Gemmer e M . A . Golub , "Applications of Polymer  
Spectroscopy" , E . G . Brame Jr ed . , Academic Press , New York  
(1978) , pág 79 .
- 15 - R . V . Gemmer e M . A . Golub , J . Polym . Sci . , Polym .  
Chem . Ed . , 16 , 2985 (1978) .
- 16 - Referência 7 , pág 30 .
- 17 - G . Geuskens e C . David , Pure Appl . Chem . , 57 , 233 (1979) .
- 18 - D . J . Carlson , A . Garton e D . M . Wiles , "Devel . Polym .  
Stabil ." , G . Scott ed . , Appl . Sci . Publishers , Essex ,  
(1980) , pág 231 .
- 19 - H . J . Heller e H . R . Blattmann , Pure Appl . Chem . , 36 ,  
141 (1973) .
- 20 - Referência 7 , pág . 117 .
- 21 - F . H . Winslow , Pure Appl . Chem . , 49 , 495 (1977) .
- 22 - Referência 11 , pg . 275 .
- 23 - "Plastics Additives Handbook" , R . Gachter e H . Muller ed . ,  
Hanser Publishers , Munique (1985) , pág .
- 24 - Referência 7 , pág . 118 .
- 25 - A . Beckett e G . Porter , Trans . Far . Soc . , 59 , 2051 (1963)
- 26 - Referência 7 , pg 120 .
- 27 - Referência 7 , pg 121 .
- 28 - S . W . Beaven , P . A . Hackett e D . Phillips , Eur . Polym .  
J . , 10 , 925 (1974) .
- 29 - S . W . Beaven e D . Phillips , J . Photochem . , 3 , 349 ,  
(1974/75) .

- 30 - J . S . Hargreaves e D . Phillips , J . Polym . Sci . , Polym . Chem . Ed . , 17 , 1711 (1979) .
- 31 - J . S . Hargreaves e D . Phillips , Eur . Polym . J . , 15 , 119 (1979) .
- 32 - M .- A . De Paoli e G . W . Schultz , Polym . Bull . , 8 , 437 (1982) .
- 33 - D . J . carlson e D . M . Wiles , J . Macromol . Sci . Rev . , Macromol . Chem . , C 14 , 155 (1976) .
- 34 - G . Scott , Pure Appl . Chem . , 55 , 1615 (1983) .
- 35 - B . Ranby e J . F . Rabek , "Photodegradation , Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers" , John Wiley , New York , (1975) , pág . 414 .
- 36 - G . Scott e M . Fauzi-Yusoff , Polym . Degrad . Stab . , 3 13 , (1980) .
- 37 - Referencia 3 , pág . 20 .
- 38 - D . M . Wiles , J . P . Tovborg Jensen e D . J . Carlson , Pure Appl . Chem . , 55 , 1651 (1983) .
- 39 - J . Pospisil , Plasty a Kaucuk , 23 , 259 (1986) .
- 40 - Referência 7 , pág . 50 .
- 41 - Referência 4 , pág . 9 .
- 42 - Referência 7 , pág . 25 .
- 43 - E . L . Strauss , Polymer Degradation Processes in Ablation , in H . H . G . Jellineck (ed) , Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers , Elsevier , Amsterdam , (1978) , pág . 527 .
- 44 - G . F . D ' Alelio e J . A . Parker eds . , Ablative Plastics , Marcel Dekker , New York (1971) .
- 45 - D . L . Schmidt , Report AFML - TR - 66 - 78 (1966) .

- 46 - Boletim Técnico ABTB , n 30 (1984) .
- 47 - Encyclopedia of Polymer Science and Technology , Wiley - Inter-science , New York , vol I , (1964) , pág . 413 .
- 48 - E . C . Grison . , E . Hoinacki . e J . A . B . de Mello , "Curso de Tecnologia de Borracha" , Associação Brasileira de Química , vol I , (1984) , pág . 99 .
- 49 - Referência 35 , pág . 190 .
- 50 - Referência 7 , pág . 210 .
- 51 - Referência 12 .
- 52 - M . A . Rodrigues , Tese de Mestrado , UNICAMP , (1984) , pág . 334 .
- 53 - Referência 6 , pág . 61 .
- 54 - Referência 6 , pág . 62 .
- 55 - Referência 6 , pág . 59 .
- 56 - Referência 6 , pág . 63 .
- 57 - Referência 6 , pág . 62 .
- 58 - R . M . Silverstein , G . C . Bassler e . C . Morrill , "Spectrometric Identification of Organic Compounds" , John Wiley and Sons , New York (1981) , pág . 95 .
- 59 - V . M . Parikh , "Absorption Spectroscopy of Organic Molecules" , Addison-Wesley , London (1974) , pág . 461 .
- 60 - J . K . Dyer , "Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos" , Edgar Blucher Ltda . , São Paulo , (1969) pág . 36 ..
- 61 - Jeol High Resolution NMR Spectra , Sadtler Research Laboratories Inc . (1967) .
- 62 - J . Haslam , H . A . Willis e D . C . M . Squirrell ,

- "Identification and Analysis of Plastics", 2 ed. , Heyden ,  
London (1981) pág . 443 .
- 63 - F . A . Bovey , Org . Coat . Appl . Polym . Sci . Proc . , 48  
(1983) .
- 64 - Referência 6 , pág . 70 .
- 65 - T . A . Skowronski , J . F . Rabek e B . Ranby , Polym . Degrad .  
Stab . , 5 , 173 (1983) .
- 66 - Referência 6 , pág 99 .
- 67 - L . H . Peebles Jr . , J . Polym . Sci . , A-1 , 5 , 2637 (1967)
- 68 - J . R . Kirby , J . Brandrup e L . H . Peebles Jr . ,  
Macromolecules , 1 , 53 (1968) .
- 69 - J . Brandrup , J . R . Kirby e L . H . Peebles Jr . ,  
Macromolecules , 1 , 59 (1968) .
- 70 - J . Brandrup e L . H . Peebles Jr . , Macromolecules , 1 , 64  
(1968) .
- 71 - J . Brandrup , Macromolecules , 1 , 72 (1968) .
- 72 - H . N . Friedlander , L . H . Peebles Jr . , J . Brandrup e J .  
R . Kirby , Macromolecules , 1 , 79 (1968) .
- 73 - Catálogo da Du Pont Instruments para o Módulo DSC modelo 910 .
- 74 - Boletim Técnico Informativo Shell .
- 75 - Boletim Técnico Informativo Ciba-Geigy .
- 76 - Boletim Técnico Informativo Ciba-Geigy .

## APÊNDICE A

## PRINCÍPIOS DA TÉCNICA DE DSC

A Calorimetria Diferencial de Varredura é uma técnica na qual a diferença de energia que flui para uma substância e um material de referência é medida como uma função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a um programa de temperatura controlado (Figura A.1). Desta forma, a DSC permite a medida de transformações físicas tais como ponto de fusão, cristalização, transição vítrea e, transformações químicas, como no caso, a termo-oxidação (73).

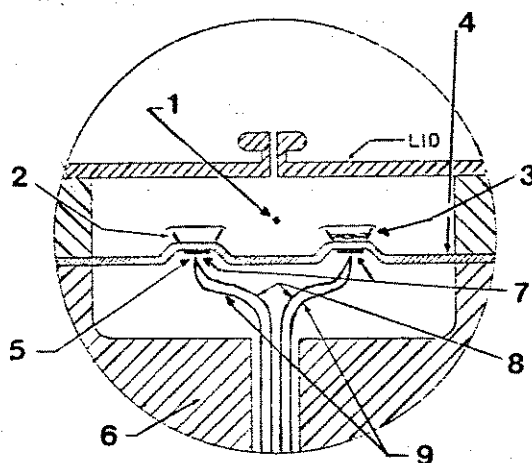


Fig . A.1 - Célula de DSC (73) .

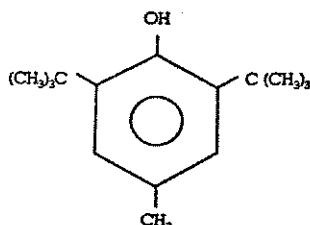
1-entrada de gás ; 2-panela de referência ; 3-panela de amostra ; 4-disco termoeletrico (constantan) ; 5-junção do termopar ; 6-bloco de aquecimento ; 7-disco de cromel ; 8-fio de alumel ; 9-fio de cromel .

## APÊNDICE B

Dados técnicos dos antioxidantes comerciais : BHT , T770 e I1076 .

O BHT é um antioxidante fenólico utilizado em produtos como borrachas , plásticos , gorduras animais e vegetais , rações animais , cosméticos , resinas , produtos de petróleo , etc .

## Estrutura química



## 2,6-di-t-butil-4-hidroxitolueno

Propriedades físicas :-

Aparencia : pó cristalino incolor .

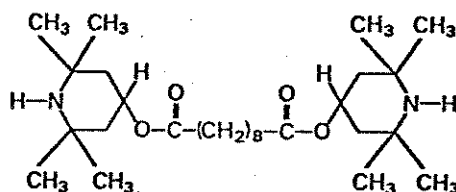
Ponto de fusão : 68°C .

PM : 220 .

Solúvel em etanol , metanol , tolueno , benzeno , clorofórmio , óleos vegetais , etc . É insolúvel em água , glicerol e solução de NaOH . É um antioxidante não manchante , sendo usado portanto em produtos claros (74) .

O T770 é membro de uma classe de antioxidantes que contem grupos amina estericamente impedidas . É mais efetivo que muitos produtos comercialmente disponíveis . Conseqüentemente , novas áreas de aplicação que demandam alta fotoestabilidade surgiram para uma variedade de polímeros como o polipropileno , polietileno de alta densidade , ABS e poliuretanas . Ao contrário dos absorvedores de luz UV , a efetividade do T770 não depende da espessura do artefato , portanto , o mesmo é muito mais efetivo para a proteção de filmes .

#### Estrutura química



bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) decanodioato

Propriedades físicas :-

Aparência : pó cristalino incolor a levemente amarelado .

Ponto de fusão : 81 - 86°C .

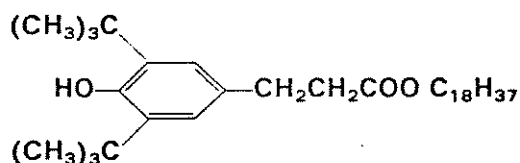
PM : 472 .

é solúvel em acetona , benzeno , clorofórmio , hexano , metanol, etc . é insolúvel em água . O T770 não absorve luz acima de 290 nm (75) .



O I1076 é um antioxidante fenólico estericamente impedido . Por causa de sua estrutura química ele tem boa compatibilidade com muitos substratos e poliolefinas tais como polietileno , polipropileno e polibuteno-1 ; elastômeros como EPM e EPDM ; poliestireno cristalino poliestireno de alto impacto e ABS . Pode ser usado também em políesteres lineares , PVC , adesivos e outros substratos .

#### Estrutura química



#### Octadecil 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato

Propriedades físicas :-

Aparência : pó branco a levemente amarelado .

Ponto de fusão : 49 - 54°C .

PM : 531 .

é solúvel em acetona , benzeno , clorofórmio , acetato de etila, hexano , metanol . É insolúvel em água . O I1076 é fotoestável e tem excelente retenção de cor (76) .