



1150054977



IQ  
T/UNICAMP So78p 1

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**“Poli(óxido de etileno-*co*-epicloridrina):  
degradação foto-oxidativa e térmica, e blenda com  
polipropileno”**

**Tese de Doutorado**

**Aluno: Mauro A. Soto Oviedo**

**Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli**

**Campinas**

**2003**

**UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL**

1150054977

UNIDADE	I 10
Nº CHAMADA	111111
	54977
V	EX
TOMOS BCI	54977
PROC.	16-124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	02/08/03
Nº CPD	

CPD 111111

BIB ID 297139

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP

Ov4e

Oviedo, Mauro A. Soto  
Poli(óxido de etileno-co-epicloridrina):  
degradação foto-oxidativa e térmica e blenda com  
polipropileno / Mauro A. Soto Oviedo. -- Campinas,  
SP: [s.n], 2003.

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Química.

1. Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno).  
2. Foto-degradação. 3. Degradação termo-  
oxidativa. 4. Elastômeros termoplásticos.  
I. De Paoli, Marco-Aurelio. II. Universidade  
Estadual de Campinas. III. Título.

À ELIANA

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Marco-Aurelio De Paoli, pela orientação, paciência, amizade e constante incentivo.

Aos Prof.(s) Roy Lehrle e Ian Parsons pela orientação durante o estágio realizado na Universidade de Birmingham, Birmingham, Inglaterra.

A Profa. Maria Isabel Felisberti pelas sugestões e discussões durante o decorrer do trabalho.

Aos meus colegas do Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem Ana Claudia, Augusto, Claudia, Cristiane, Demerval, Dênisson, Dirnei, Jilian, Fabiana, Karen, Márcia, Olacir, Viviane, Rogério, Rogério S. e Tiago, pela amizade e colaboração.

Aos técnicos do laboratório Diego, Katlen, Sarah e Simone pela ajuda e alegre convivência durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Ana Flávia, Adriana e Aline pela amizade e apoio durante meu doutorado.

À minha amiga Ana Maria, por ser minha amiga desde graduação e sempre estar perto durante minha estadia no Brasil.

A Roselena e Silmara pela amizade desde o início de meu doutorado.

Aos amigos Alejandra, Ayumi, Sumathy, Joyce, Maximo e Peter, pelo apoio e amizade durante minha estadia na Universidade de Birmingham.

A Fabiana, Cássia, Gustavo e Renata, do laboratório de análise térmica do Instituto de Química da Unicamp pela ajuda e convivência.

A todos os funcionários do Instituto de Química da Unicamp que participaram direta e indiretamente deste trabalho.

A toda minha família “brasileira”, em especial a Clarissa Assmann e Milton Assmann (*In Memoriam*), pelo apoio, paciência e carinho devotado durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, irmãs e sobrinho, que sempre estiveram ao meu lado, mesmo a distância, proporcionando todo o apoio e carinho necessário para meus estudos fora de Chile.

À Fapesp pela bolsa de doutorado concedida (Processo 98/14198-5).

E acima de tudo a Deus...

## RESUMO

---

Título: “POLI(EPICLORIDRINA-*co*-ÓXIDO DE ETILENO): DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA E TÉRMICA, E BLENDS COM POLIPROPILENO ”

Autor: Mauro Alfredo Soto Oviedo

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Palavras-chave: Poli(epicloridrina-*co*-óxido de etileno), foto-degradação, degradação termo-oxidativa, pirólise-GC-MS, elastômeros termoplásticos.

---

Polímeros derivados de óxido de etileno e epicloridrina, como o elastômero poli(epicloridrina-*co*-óxido de etileno), estão sendo estudados como eletrólitos poliméricos para aplicação em dispositivos foto-eletróquímicos. Estes materiais formam complexos com sais metálicos e apresentam alta condutividade iônica. Nestes dispositivos a conversão de energia depende do transporte de íons pelo eletrólito polimérico, o qual consiste na coordenação de um cátion por vários átomos de oxigênio da cadeia polimérica. Estes dispositivos são submetidos a diferentes tipos de radiação, principalmente UVB, UVA e visível. Portanto, durante seu uso existe a possibilidade de uma degradação do eletrólito polimérico devido à absorção de luz pelo polímero ou pelas impurezas que contém cromóforos. Durante o processo de degradação tem-se a formação de novos grupos funcionais e cisões de cadeias. Estes eventos mudam a distância entre os átomos de oxigênio da cadeia polimérica dificultando o transporte iônico, que levam a uma menor eficiência e estabilidade do dispositivo foto-eletróquímico.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi estudar o mecanismo de degradação foto-oxidativa e térmica do elastômero poli(epicloridrina-*co*-óxido de etileno). A degradação foto-oxidativa foi estudada por espectroscopia de infravermelho, reação de derivatização, cromatografia de permeação em gel e microscopia eletrônica de varredura. Através dos resultados obtidos foi possível observar que a degradação do elastômero, caracterizada por produtos de degradação que apresentam grupos carbonílicos, hidroxílicos e ésteres, se deve principalmente à geração de radicais livres causada tanto pela cisão das ligações C-O, na cadeia de ambos *co*-monômeros, como pela cisão da ligação C-Cl, da unidade clorometilênica do *co*-monômero de epicloridrina. Ainda foi observada a formação de

hidroperóxidos na etapa inicial do processo degradativo, os quais são responsáveis pela formação de diferentes produtos que contêm grupos carbonílicos. Desta forma, foi possível propor um mecanismo da degradação foto-oxidativa para o elastômero.

Também foi realizada uma análise da degradação térmica do elastômero através da técnica de pirólise-GC-MS, a fim de propor um mecanismo de degradação térmica e avaliar a constante de velocidade de degradação do material a diferentes temperaturas. Através desta técnica, a qual permite a identificação dos produtos voláteis de degradação por GC-MS, foi observado que a degradação térmica do elastômero ocorre pela despolimerização dos macrorradicais formados pelo rompimento homolítico das ligações C-O e C-C, e principalmente pela abstração de hidrogênio do átomo de carbono adjacente à ligação C-O. Desta forma, foi proposto um mecanismo para a degradação térmica do elastômero. Os valores médios obtidos para a constante de velocidade de degradação térmica do elastômero, a partir da pirólise seqüencial do elastômero, foram  $0,15 \pm 0,03$ ,  $0,25 \pm 0,06$  e  $0,60 \pm 0,20$  para 350, 387, 400°C, respectivamente. Cabe ressaltar que, os valores obtidos neste estudo são consideravelmente maiores do que os informados na literatura para outros materiais poliméricos como, por exemplo, para o poli(cloreto de vinila) e o poli(cloropreno), confirmando a instabilidade do material em comparação com outros materiais poliméricos.

Como parte deste trabalho fez-se ainda uma avaliação das propriedades físico-químicas de elastômeros termoplásticos baseados na blenda poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) e polipropileno, na presença de compatibilizantes e do efeito da vulcanização dinâmica. Este estudo surgiu do interesse de se obter um material com propriedades semelhantes ao elastômero, mas processável como um termoplástico. Observou-se, através de microscopia eletrônica de varredura e ensaios mecânicos, que a adição de um compatibilizante (polipropileno enxertado com anidrido maleico ou resina dimetilol fenólica) leva a uma diminuição da tensão interfacial entre as fases da blenda. Os estudos da resistência a solventes, segundo norma ASTM D 471-93, mostraram que as blendas, compatibilizadas ou vulcanizadas dinamicamente, apresentam uma alta resistência aos solventes ASTM A, B, C e D. O estudo das propriedades mecânicas indicou que as blendas, compatibilizadas ou vulcanizadas dinamicamente, apresentam, em geral, propriedades mecânicas inferiores ao elastômero reticulado com etilenotiuréia. Assim, a partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se propor a utilização destes materiais

para a construção de tubos transportadores de combustível, para baixas temperaturas, e de diferentes peças para a área automobilística obtidas através do processo de moldagem por injeção.

## ABSTRACT

---

Title: “POLY(EPICHLOROHYDRIN-CO-ETHYLENE OXIDE): PHOTO-OXIDATIVE AND THERMAL DEGRADATION, AND BLEND WITH POLYPROPYLENE”.

Author: Mauro Alfredo Soto Oviedo

Advisor: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Key Words: poly(epichlorohydrin-*co*-ethylene oxide), photo-degradation, oxidative thermal degradation , pyrolyse-GC-MS, thermoplastic elastomer

---

Polymers derived from ethylene oxide and epichlorohydrin, like poly(epichlorohydrin-*co*-ethylene oxide) elastomer, are studied as polymer electrolyte for application in photo-electrochemical devices. These materials present the ability to form complexes with alkali salts, presenting high ionic conductivity. In these devices the conversion of the solar energy depends of the transport of ions by the polymer electrolyte, which consist in the coordination of the cation with various oxygen atoms of the polymeric chain. These devices are submitted to different radiations, mainly UVB, UVA, and visible. Hence, during their use there is the possibility of degradation of the polymer electrolyte due to the absorption of light by the polymer itself or by inherent or inadvertent impurities containing chromophores. During the degradation process there is the formation of new functional groups and chain-scission. These events change the distance between the oxygen atoms of the polymeric chain difficulting the ionic transport, leading to a lower efficiency and stability of the photo-electrochemical devices.

Thus, the objective of the present work was to study the photo-oxidative and thermal degradation mechanism of the poly(epichlorohydrin-*co*-ethylene oxide) elastomer. The photo-oxidative degradation was studied by infrared spectrophotometry, derivatization reactions, gel permeation chromatography and scanning electron microscopy. From these results it was possible to observe that the elastomer degradation is characterized by degradation products containing carbonyl, hydroxyl and esters groups. Its generation is mainly due to the free radicals resulting from the homolytic break of C-O bonds, in both co-monomer units, and C-Cl bonds, from the chloromethylene group of the epichlorohydrin co-monomer unit. The formation of hydroperoxides was also observed in the initial stage of

the degradation process, they are responsible for the formation of different carbonyl containing products. Thus, in this study it was possible to propose a mechanism for the photo-oxidative degradation of the elastomer.

Aiming to propose a mechanism for the thermal degradation and to evaluate the degradation reaction rate constants at different temperatures, the thermal degradation of the elastomer was also studied using the pyrolysis-GC-MS technique. Through this technique, which provides the identification of the volatile pyrolyses products of degradation by GC-MS, it was observed that the thermal degradation of the elastomer occurs by homolytic chain scission localized at the C-O and C-C bonds, and by hydrogen abstraction from a carbon atom adjacent to the C-O bond. Thus, a mechanism for the thermal degradation of the elastomer was proposed. The average values found for the overall rate constants of thermal degradation reaction of the elastomer, from sequential pyrolyses, were  $0.15 \pm 0.03$ ;  $0.25 \pm 0.03$ , and  $0.6 \pm 0.2 \text{ s}^{-1}$  at 350, 387, and 400 °C, respectively. In addition, the values obtained in this study are appreciably higher than those reported in the literature for other polymeric materials, like, e.g. polyvinyl chloride and polychloroprene. This confirmed the high instability of the material in comparison to similar chlorinated polymers.

In this work the physico-chemical properties of the blends based on poly(epichlorohydrin-*co*-ethylene oxide) and polypropylene, prepared with a compatibilizer, and the effect of its dynamic vulcanization were also evaluated. The interest of this study was to obtain a material with the properties of an elastomer but processable like a thermoplastic, thus a thermoplastic elastomer, TPE. By scanning electron microscopy and stress-strain studies it was observed that the addition of a compatibilizer (polypropylene grafted with dimethylol or maleic anhydride groups) causes a reduction in the interfacial tension between polypropylene and the elastomeric phases. The studies of resistance to solvent, according to ASTM D 471-93, showed that the blends compatibilized, or dynamically vulcanized, present a high resistance to ASTM A, B, C, and D solvents. The studies of mechanical properties show that the blends, compatibilized and dynamically vulcanized, present, in general, poorer mechanical properties than the elastomer crosslinked with ethylenethiourea. Thus, from the results obtained in this work, we propose the use of these materials for the construction of fuel hoses for low temperatures uses, and fabrication of different finished parts for the automotive industries by injection molding.

## CURRICULUM

### FORMAÇÃO ACADÊMICA

Mestre em Biotecnologia Industrial

Departamento de Biotecnologia Industrial, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena-SP.

Título: “Obtenção de agentes quelantes através da oxidação enzimática da lignina de cana de açúcar”.

Orientador: Prof. Dr. Adilson R. Gonçalves

Conclusão em novembro de 1998

Bioquímico

Facultad de Química e Farmacia, Escuela de Bioquímica, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

Tese: “Polímeros quelantes de íons metálicos: Síntesis y Propiedades”, Departamento de Polímeros, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

Orientador: Prof. Dr. Bernabé L. Rivas

Conclusão em abril de 1996

Licenciado em Bioquímica

Facultad de Química e Farmacia, Escuela de Bioquímica, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

Conclusão em dezembro 1994

### PUBLICAÇÕES

Soto-Oviedo, M.-A.; Lehrle, R.S.; Parsons, I.W.; De Paoli, M.-A., “Study of the thermal degradation of poly(epychlorohydrin-co-ethylene oxide): Thermal degradation

mechanism and rate constant by pyrolysis-GC-MS”, *Polymer Degradation and Stability*, no prelo.

Gonçalves, A.R.; Soto-Oviedo, M.-A., “Production of chelating agents through the enzymatic oxidation of acetosolv sugar bagasse lignin”, *Appl. Biochem Biotech.*, 98 (2002) 365.

Soto-Oviedo, M.-A.; De Paoli, M.-A., “Photo-oxidative degradation of poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) elastomer”, *Polym. Degrad. Stab.*, 76 (2002) 219.

Rivas, B.L.; Pooley, A.S.; Soto, M.; Geckeler, K.E., “Water-soluble copolymers of 1-vinyl-2-pyrrolidone and acrylamide derivatives: Synthesis, characterization, and metal binding capability studied by liquid-based retention technique”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 72 (1999) 741.

Rivas, B.L.; Pooley, A.S.; Soto, M.; Maturana, H.A.; Geckeler, K.E., “Poly(N,N’-dimethylacrylamide-co-acrylic acid): Synthesis, characterization, and application for the removal and separation of inorganic ions solution”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67 (1998) 93.

Rivas, B.L.; Pooley, A.S.; Soto, M.; Geckeler, K.E., “Synthesis, characterization, and polychelatogenic properties of poly(acrylic acid-co-acrylamide)”, *J. Polym. Sci.: Part A. Polym. Chem.*, 35, 12 (1997) 2461.

Rivas, B.L.; Pooley, A.S.; Soto, M., “Copolymers of 4-vinylpyridine with acrylamide and N,N’-dimethylacrylamide: Synthesis and characterization”, *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 41, 4 (1996) 409.

## PARTICIPAÇÃO EM REUNIÕES CIENTÍFICAS

Soto-Oviedo, M.A.; Reis, A. D.; De Paoli, M.-A., “Vulcanização dinâmica dos elastômeros termoplásticos baseados na blenda Epichlomer-C/PP”, 15º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais –CBECIMAT, Natal – RN (novembro/2002).

Soto-Oviedo, M.-A.; De Paoli, M.-A., “Processamento e propriedades da blenda Epichlomer-C/PP: Um novo elastômero termoplástico”, apresentado no 6º Congresso Brasileiro de Polímeros / IX International Macromolecular Colloquium, Gramado, Brasil (novembro/2001).

- Faez, R.; Santos, J.F.S.; Soto-Oviedo, M.-A.; De Paoli, M.-A.; Rezende, M.C., “Efeito de irradiação UV no comportamento da absorção de radiação eletromagnética (8-12 GHz) da blenda EPDM/PAni”, apresentado no *6º Congresso Brasileiro de Polímeros / IX International Macromolecular Colloquium*, Gramado, Brasil (novembro/2001).
- Soto-Oviedo, M.; De Paoli, M.-A., “Foto-oxidación y Estabilización del Elastómero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)”, VII Simposium Latinoamericano de Polímeros (SLAP) – VI Congresso Iberoamericano de Polímeros e I Simposium de la Química da Quitina (SOLAQ), Habana, Cuba (novembro/2000).
- Soto-Oviedo, M.; De Paoli, M.-A., “Degradação Termo-oxidativa do Elastómero Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)”, 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais – CBECIMAT, São Pedro - SP (dezembro/2000).
- Soto-Oviedo, M.; De Paoli, M.-A., “Photo-oxidation mechanism of the elastomer poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide)”, 1<sup>st</sup> International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilization, Palermo, Italy (setembro/2000).

## ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO GERAL	1
I- Introdução geral	3
I.1- Considerações gerais dos materiais poliméricos	5
I.2- Degradação foto-química e foto-oxidativa	6
I.2.1- Irradiação solar	8
I.2.2- Mecanismo de foto-oxidação	11
I.3- Degradação térmica e termo-oxidativa	13
I.4- Estabilizantes e mecanismos de estabilização de materiais poliméricos	15
I.4.1- Estabilizantes térmicos e anti-oxidantes	16
I.4.2- Foto-estabilizantes	18
I.4.2.1- Absorvedores UV	19
I.4.2.2- Desativadores de estados excitados	21
I.4.2.3- Anti-oxidantes primários	22
I.4.2.4- Bloqueados de UV	23
I.4.2.5- Desativadores de metais	24
I.5- Envelhecimento de materiais poliméricos	24
I.6- Retrospectiva histórica dos estudos de degradação de materiais poliméricos no Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem (LPCR)	26
CAPÍTULO II – OBJETIVOS	31
CAPÍTULO III -       DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA E FOTO-ESTABILIZAÇÃO	35
III.1-Introdução	37
III.2- Parte Experimental	41
III.2.1- Preparação da amostra e degradação foto-oxidativa	41
III.2.2- Reação de derivatização	43
III.2.3- Irradiação dos filmes de Epichlomer-C sob atmosfera inerte	43
III.2.4- Cromatografia de permeação em gel (GPC)	43
III.2.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	44

III.2.6- Estabilização da Epichlomer-C	44
III.3- Resultados e Discussão	45
III.3.1- Estudo da degradação foto-oxidativa	45
III.3.2- Estudo da foto-estabilização	54
III.4- Conclusões	56
CAPÍTULO IV - DEGRADAÇÃO TERMICA E TERMO-OXIDATIVA	59
IV.1- Introdução	61
IV.2- Parte Experimental	65
IV.2.1- Unidade de pirólise e instrumento CG-MS	65
IV.2.2- Montagem da amostra sobre o filamento de pirólise	67
IV.2.3- Pirólise do elastômero de Epichlomer-C	67
IV.2.4- Métodos utilizados na medida da constante de degradação do elastômero através de pirólises seqüenciais	67
IV.2.5- Termogravimetria	70
IV.2.6- Cromatografia de permeação em gel (GPC)	70
IV.2.7- Estudo do tempo de indução da oxidação (OIT) da Epichlomer-C	71
IV.3- Resultados e Discussão	71
IV.3.1- Caracterização dos produtos de pirólise do elastômero Epichlomer-C	71
IV.3.2- Estudo da pirólise seqüencial do elastômero Epichlomer-C	78
IV.3.3- Estudo da degradação termo-oxidativa da Epichlomer-C através de cromatografia de permeação em gel (GPC)	83
IV.3.4- Estudo do efeito do termo-estabilizantes sobre a Epichlomer-C	85
IV.4- Conclusões	87
CAPÍTULO V - ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS BASEADOS NA BLENDAS EPICHLOMER-C E POLIPROPILENO	89
V.1- Introdução	91
V.1.1- Elastômeros Termoplásticos	91
V.1.2- Sistema em Estudo	92
V.2- Parte Experimental	98
V.2.1- Preparação dos elastômeros termoplásticos baseados na blenda	

Epichlomer-C/ Polipropileno utilizando diferentes compatibilizantes	98
V.2.2- Preparação dos elastômeros termoplásticos baseados na blenda Epichlomer-C/ Polipropileno vulcanizados dinamicamente	99
V.2.3- Ensaio de intumescimento e resistência a solventes	100
V.2.4- Estudo morfológico das blendas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	100
V.2.5- Análise Dinâmico-Mecânico (DMA)	101
V.2.6- Ensaio Mecânicos	101
V.2.7- Propriedades Térmicas	101
V.2.8- Medidas do Índice de Fluidez do Fundido (MFI)	102
V.3- Resultados e Discussão	102
V.3.1- Características do processamento das blendas Epichlomer-C/PP na presença de compatibilizantes e na vulcanização dinâmica	102
V.3.2- Estudo da resistência a solventes das blendas Epichlomer-C/PP	106
V.3.3- Estudo morfologia das blendas Epichlomer-C/PP compatibilizadas e vulcanizadas dinamicamente	107
V.3.4- Ensaio dinâmico-mecânicos das blendas Epichlomer-C/PP compatibilizadas e vulcanizadas dinamicamente	110
V.3.5- Estudo das propriedades mecânicas das blendas Epichlomer-C/ Polipropileno	119
V.3.6- Análise térmica das blendas Epichlomer-C/PP	123
V.3.7- Medidas do Índice de Fluidez do Fundido (MFI)	131
V.4- Conclusões	132
 CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	 135
VI.1- Conclusões gerais	137
VI.2- Perspectivas	138
 CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 141
ANEXO	151

## ABREVIATURAS

### I. Abreviaturas gerais

ASTM	American Society for Testing and Materials
BHT	2,6-di- <i>t-butil</i> -4-metil-fenol
BR	polibutadieno
DMA	análise dinâmico-mecânica
DSC	calorimetria diferencial de varredura
EDA	etilenodiamina
EPDM	poli(etileno- <i>co</i> -propileno- <i>co</i> -etilidenonorbomeno)
ETU	etilenotiuréia
ENR	borracha natural epoxidada
EVA	poli(etileno- <i>co</i> -acetato de vinila)
FTIR	infravermelho com transformada de Fourier
GPC	cromatografia de permeação em gel
GC-MS	cromatografia de gás-espectrometria de massa
Hals	amina impedida estericamente
IV	espectroscopia vibracional na região do infravermelho
KJB	método de Kezdy-Jaz-Bruylants
LPCR	Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem
MA	anidrido maleico
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MFI	índice de fluidez do fundido
NBR	poli(acrilonitrila- <i>co</i> -butadieno)
NR	borracha natural
OIT	tempo de indução da oxidação
PEBD	polietileno de baixa densidade
PEO	poli(óxido de etileno)
PEPI	poliepicloridrina
PEI	polieterimida
[P(EPI- <i>co</i> -EO)]	poli(epicloridrina- <i>co</i> -óxido de etileno), Epichlomer-C
phr	partes por cem partes de borracha

PMMA	poli(metacrilato de metila)
PPi	polipropileno isotático
PPO	poli(óxido de fenileno)
PS	poliestireno
PTMG	politetrametileneglicol
PTFE	politetrafluoretileno
PVC	poli(cloreto de vinila)
RF	resina dimetilol fenólica
SIC	corrente iônica selecionada
TGA	Termogravimetria
TIC	corrente iônica total
TPE	elastômeros termoplásticos
TPV	elastômeros termoplásticos vulcanizados
UV	radiação ultravioleta
Vis	radiação visível

## II. Abreviaturas das amostras

PB	blenda Epichlomer-C/PPi (70/30)
PB1	blenda Epichlomer-C/PPi + 5 % (m/m) de PPi-AM
PB2	blenda Epichlomer-C/PPi + 10 % (m/m) de PPi-AM
PR1	blenda Epichlomer-C/PPi + 5 % (m/m) de PPi-RF
PR2	blenda Epichlomer-C/PPi + 10 % (m/m) de PPi-RF
BVD	blenda Epichlomer-C/PPi (70/30)
BVD1	blenda Epichlomer-C/PPi + 1 % phr de ETU
BVD2	blenda Epichlomer-C/PPi + 2 % phr de ETU
BVD3	blenda Epichlomer-C/PPi + 3 % phr de ETU
BVD4	blenda Epichlomer-C/PPi + 4 % phr de ETU

## SÍMBOLOS

$\%m$	porcentagem em massa
$\Delta G_m$	energia livre molar de Gibbs
$\Delta H_f^\circ$	entalpia de fusão para PPI 100% cristalino
$\Delta H_f^{obs}$	entalpia de fusão observada
$\Delta H_m$	entalpia molar de mistura
$\Delta M$	diferença de massa após tratamento de intumescimento
$\sigma_{m\acute{a}x}$	tensão na força máxima
$\sigma_r$	resistência à ruptura
$\rho_s$	densidade do solvente
$\Delta S_m$	entropia molar de mistura
$A_0$	massa do solvente absorvido
$c$	velocidade da luz
$\lambda$	comprimento de onda
$D$	massa seca
$\varepsilon$	deformação na ruptura
$E$	energia
$e$	espessura da amostra
$E$	módulo de elasticidade
$E'$	módulo de armazenamento
$E''$	módulo de perda
$f$	fração do componente insolúvel
$G_F$	fração gel
$G_{Fr}$	fração gel relativa
$k$	constante de velocidade específica
$M$	massa
$m/m_\infty$	conversão fracional
$M_n$	massa molar média em número
$M_w$	massa molar média em massa

$M_w/M_n$	polidispersidade
$N_t$	número de cisões por grama de material
$P$	pressão
$T$	massa inicial
$T$	temperatura absoluta
$\tan \delta$	fator de perda ou <i>damping</i>
$T_c$	temperatura de cristalização
$T_f$	temperatura de fusão
$T_g$	temperatura de transição vítrea
$X_c$	grau de cristalinidade

## **CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO GERAL**

“EXISTE UMA COISA QUE UMA LONGA EXISTÊNCIA ME ENSINOU:  
TODA A NOSSA CIÊNCIA, COMPARADA À REALIDADE, É PRIMITIVA E  
INOCENTE; E PORTANTO, É O QUE TEMOS DE MAIS VALIOSO.”

ALBERT EINSTEIN  
(1879-1955)

## I - Introdução geral

O interesse na energia eólica e solar como fontes de energia alternativas cresceu muito nas três últimas décadas, correspondendo atualmente a 1,5 e 0,5 % do consumo mundial de energia, respectivamente. A utilização destas fontes de energia cresceu principalmente após a crise do petróleo de 1973, quando o alto preço do barril de petróleo tornou o preço destas competitivo. Desde então os estudos na área de fontes de energia alternativas têm recebido grande impulso nos Estados Unidos, Europa e Japão. Atualmente, esse interesse está adquirindo uma dimensão ainda maior, proveniente da atual crise energética que muitos países estão enfrentando. Pesquisas e estimativas conservadoras indicam que a proliferação de carros em todo o mundo deve aumentar o consumo global de petróleo, de 76 milhões de barris por dia atualmente, para 115 milhões de barris por dia até 2020. [1]

Segundo indústrias químicas e petroquímicas, o futuro já está traçado há algum tempo. Nele, a uma crescente demanda do petróleo se contrapõem estoques e reservas mundiais do produto cada vez mais reduzidos. E por isso mesmo, a cada dia que passa se torna mais importante ainda a opção por estudar e aplicar novas fontes alternativas, investir na reciclagem e na redução substancial de desperdícios.

A conversão de energia solar diretamente em eletricidade utilizando as propriedades fotovoltaicas de materiais adequados é, sem dúvida, um dos processos de conversão de energia mais limpa e elegante já estabelecidos. Além disso, é a melhor forma de gerar energia em equipamentos móveis ou em locais remotos ou de difícil acesso. O processo de conversão de energia através da exploração do efeito fotovoltaico é certamente muito menos complicado que os processos que ocorrem em reatores nucleares, usinas hidrelétricas ou termoelétricas.

Entre os dispositivos que utilizam o efeito fotovoltaico para a conversão de energia solar em eletricidade estão as células fotoeletroquímicas, as quais são sistemas heterogêneos que utilizam o efeito fotovoltaico que ocorre na interface semicondutor-eletrólito. [2]

No Brasil, o Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem (LPCR), do Instituto de Química da Unicamp, tem com uma das linhas de estudo o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos para sua aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos e eletrocromáticos que utilizam como materiais ativos polímeros condutores. Um dos projetos

em andamento que tem tido maior impacto na área científica, do ponto de vista da utilização da energia solar, é o desenvolvimento de células fotoeletroquímicas de TiO<sub>2</sub> nanocristalino sensibilizado (Célula solar de Grätzel de estado sólido). Neste projeto está sendo pesquisada a utilização de um eletrólito polimérico sólido baseado no elastômero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) produzido pela Daiso Co. Ltd., Osaka, Japão. O interesse neste material baseia-se na sua característica de comportar-se como eletrólito quando misturado com sais inorgânicos como o perclorato de lítio ou o iodeto de sódio em proporções controladas. [3-5]

A utilização de um eletrólito polimérico sólido apresenta inúmeras vantagens em relação a um eletrólito líquido, tais como eliminar a necessidade de uma vedação perfeita da célula fotoeletroquímica a fim de se evitar a evaporação do solvente e não permitir a entrada de umidade e/ou outras impurezas que possam comprometer sua estabilidade e durabilidade. No entanto, células fotoeletroquímicas que utilizam um eletrólito polimérico apresentam uma eficiência intimamente ligada à estabilidade do eletrólito polimérico.

O presente trabalho concentrou-se em avaliar o envelhecimento foto-oxidativo e térmico do elastômero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) afim de elucidar alguns fenômenos relacionados à sua degradação. Uma das principais fontes causadoras da degradação de polímeros é a radiação UV, a qual corresponde a cerca de 5 % da radiação solar. [6-7] Parte da radiação solar é filtrada pela camada de ozônio e outros constituintes da atmosfera, de modo que o comprimento de onda mínimo da radiação UV que atinge a superfície terrestre é 290 nm. [6] A exposição prolongada do material a uma radiação com este comprimento de onda ou maior leva à degradação do material polimérico.

Desta forma, o presente trabalho teve como principal objetivo a elucidação do mecanismo de degradação foto-oxidativo e térmico do copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), a fim de propor diferentes estabilizantes para aumentar o tempo de vida útil deste, portanto, do dispositivo fotoeletroquímico.

Como parte deste trabalho fez-se ainda uma avaliação das propriedades físico-químicas de elastômeros termoplásticos baseados na blenda poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) e polipropileno, na presença de compatibilizantes e do efeito da vulcanização dinâmica. Este estudo surgiu do interesse de se obter um material com propriedades semelhantes ao elastômero (baixa temperatura de transição vítrea, resistência a solventes e óleos ASTM, e boas propriedades mecânicas), mas processável como um termoplástico.

### 1.1. Considerações gerais dos materiais poliméricos

Um polímero ideal seria aquele que tivesse excelentes propriedades químicas e físicas, não apresentando qualquer alteração de suas propriedades durante o uso e, quando descartado, se degradasse em produtos inertes, não provocando qualquer dano ao meio ambiente. Conciliar estas propriedades é bastante difícil. Uma alternativa é produzir materiais com excelente desempenho frente à degradação, possibilitando com isto, uma vida útil maior, de forma que, quando descartados ainda apresentem propriedades que lhes permitam a reciclagem. Uma outra forma é a utilização de materiais biodegradáveis ou de fácil degradação ambiental que quando descartados, rapidamente se decompõe em produtos inertes. [8]

Encontram-se na literatura várias definições para a degradação de polímeros. Porém, pode-se dizer, que todas estão de comum acordo com a seguinte: “A degradação de materiais poliméricos pode ser compreendida como qualquer mudança química ou física sofrida pelo material e que resulta em alterações de suas propriedades”. [9] As alterações de propriedades podem ser oriundas de diversos processos degradativos, que estão relacionados com o tipo de aplicação e ambientes aos quais o material é submetido durante sua vida útil. Desta forma, basicamente podemos classificar a degradação em cinco tipos: foto-oxidativa, termo-oxidativa, termomecânica, catalítica e por intemperismo natural. [10]

Apesar da variedade de situações que podem levar à degradação dos polímeros, os mecanismos e os produtos resultantes destes processos dependem sobretudo da estrutura química do polímero. Em geral, as moléculas orgânicas possuem grupos químicos que são mais vulneráveis ao ataque químico ou ao rompimento de ligações e são estes grupos que sofrem as reações que caracterizam a degradação. A susceptibilidade dos grupos químicos a reagir com uma determinada espécie química depende de cada polímero. Isto explica porque alguns polímeros são mais susceptíveis à degradação que outros.

A foto-química dos materiais poliméricos têm sido objeto de extensos estudos, pelo fato dos mesmos estarem expostos à luz solar quando são utilizados. Esta condição induz o início do processo de degradação do material. A degradação pode ser um processo de despolimerização, de oxidação, de reticulação ou de cisão de ligações químicas. Assim, para um material polimérico é essencial conhecer a duração do período de indução do processo foto-oxidativo e a taxa de formação dos produtos de degradação, pois ambos determinam seu tempo de vida útil, o qual limita em forma direta a atividade humana, já

que esses materiais têm se tornado essenciais para a manutenção da qualidade de vida do nosso planeta. Isso devido ao fato de que os polímeros têm substituído materiais como os metais, o vidro e a madeira nos mais diversos campos de aplicação, incluindo a indústria automobilística, a eletroeletrônica e a da construção civil e em produtos com aplicações espaciais e militares.

Uma questão que surge quando se estuda a foto-degradação de materiais poliméricos é saber qual a espécie que está absorvendo luz, agindo como cromóforo, e dando seqüência a degradação. Não se espera que polímeros hidrocarbônicos saturados absorvam a luz na região espectral acima dos 290 nm, mas a presença de impurezas cromóforas remanescentes da polimerização ou de produtos da degradação térmica, gerados durante a síntese ou processamento, podem ser os responsáveis pela degradação foto-oxidativa do material.

A base da teoria moderna da auto-oxidação dos materiais poliméricos é baseada no trabalho de Farmer e Bolland do *British Rubber Producer Research Association* (BRPRA). Estes pesquisadores aplicaram o conceito de Bodenstein de uma reação em cadeia envolvendo intermediários altamente reativos (posteriormente identificados como radicais livres) para explicar o processo de auto-oxidação. Farmer mostrou a importância dos hidroperóxidos como produtos primários, e mais importante, do ponto de vista prático, Bolland foi capaz de mostrar que certos compostos oxidáveis em baixas concentrações podem inibir a auto-oxidação por interrupção da reação em cadeia. [11, 12]

Atualmente, o mecanismo de foto-oxidação amplamente aceito pela comunidade científica, o qual envolve a formação de um radical livre pela cisão de cadeia ou pela abstração de um hidrogênio, etc, e a subsequente adição de oxigênio molecular para gerar peroxi radicais, foi publicado nos anos 40 por Bolland e Gee. [12] Este conceito fundamental é a base para os extensos estudos e interpretações dos mecanismos de degradação foto-oxidativos dos materiais poliméricos durante os últimos 60 anos.

## I.2- Degradação foto-química e foto-oxidativa

A importância dos efeitos da luz sobre materiais poliméricos, especificamente sobre as borrachas, foi discutida na literatura científica pela primeira vez em 1917. O relato indica a influência da luz UV no processo de degradação e oxidação da borracha natural. [13] De acordo com esse relato a degradação ocorria com uma “velocidade extraordinária” na

presença de ar ou CO<sub>2</sub>. Já o processo de oxidação por ação da luz foi estudado sistematicamente pela primeira vez por Morgan e Naunton, em 1938, quando estes mediram a velocidade de absorção de oxigênio em borracha vulcanizada. [14]

Desde os primeiros estudos em 1917 até a presente data, muitos estudos da degradação foto-química e foto-oxidativa tem sido realizados sob os mais diversos materiais poliméricos. Hoje, é conhecido que todas as reações fotoquímicas ocorrem como um resultado de estados eletronicamente excitados que apresentam uma energia e um tempo de vida definido. A energia total de um estado de energia particular de uma molécula é a soma da energia de excitação eletrônica ( $E_e$ ), da energia vibracional ( $E_v$ ) e da energia rotacional ( $E_r$ ), onde  $E_e > E_v \gg E_r$ . [15]

Um diagrama de Jablonski que representa os estados eletronicamente excitados (omitidos os estados vibracionais) e os processos envolvidos são mostrados na figura I.1. Nesta figura a via na qual a energia de um fóton absorvido é dissipada pode ser classificada dentro de processos foto-químicos ou foto-físicos. Os processos foto-físicos incluem a fluorescência, a fosforescência, a conversão à energia térmica e a transferência de energia. Quando uma escala de tempo é considerada para todos esses processos, observa-se que estes são relativamente maiores para estados tripletes, razão pela qual eles podem tornar-se quimicamente ativos. Os processos foto-químicos incluem a formação de radicais livres, o rearranjo intermolecular, a ciclização, a foto-eliminação e a foto-ionização. Desta forma, todos esses processos podem levar eventualmente a uma foto-degradação. [15, 16]

Quando um polímero (seu cromóforo) absorve um quantum de luz, ele passa do estado fundamental  $P^0$  a um estado singlete eletronicamente excitado  $P^1$ . O estado singlete pode passar a um estado triplete  $P^3$  através de uma inversão de *spin* (cruzamento inter-sistema). Como já mencionado, anteriormente, esses estados excitados podem perder a energia de excitação por fluorescência, fosforescência, ou decaimento. A conversão interna ( $P^1$  a  $P^0$ ) transforma a energia eletrônica em energia térmica, processo que é espectroscopicamente proibido, o qual, no entanto, ocorre em muitos materiais poliméricos. [16] A energia do estado triplete pode ser convertida a energia térmica através de um cruzamento inter-sistema ou um quantum de luz pode ser emitido por fosforescência, figura I.1.

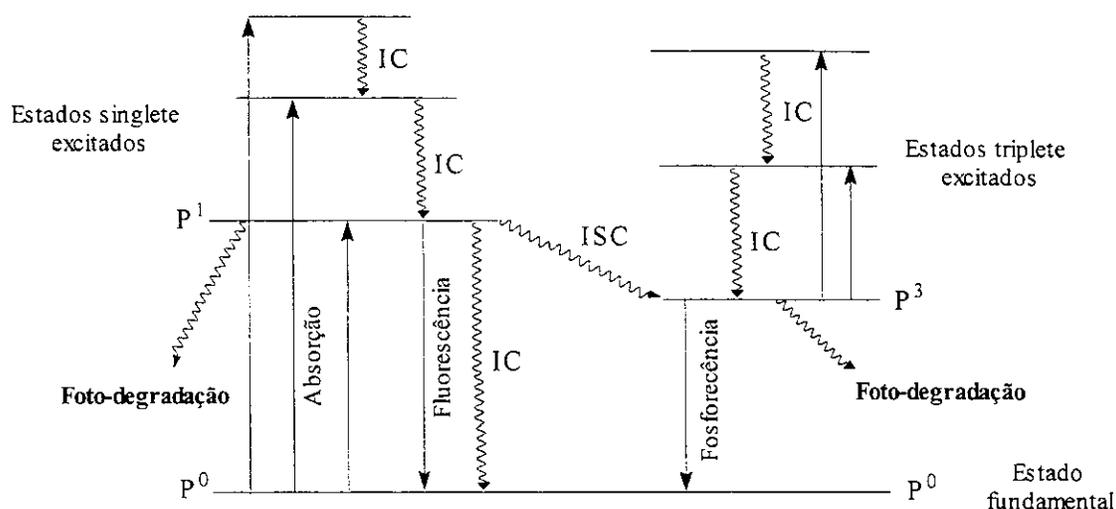


Figura I.1: Diagrama de Jablonski modificado. Onde ISC é cruzamento inter-sistema,  $P^0$ ,  $P^1$  e  $P^3$  representam o estado fundamental, o estado singlete excitado e o estado triplete excitado, respectivamente, e IC é conversão interna. [16]

As reações fotoquímicas podem resultar do estado singlete ou triplete, os quais eventualmente podem conduzir à foto-degradação dos materiais poliméricos, figura. I.1. Se consideramos a cadeia polimérica da maioria dos polímeros, observamos que estes possuem ligações C-H e C-C, de tal forma que todas as suas transições eletrônicas serão do tipo  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , ou seja transições de alta energia ( $\lambda < 200$  nm). No caso de poliésteres teremos também ligações C=O e C-O-C, que contribuirão adicionalmente com transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que ocorrem em uma região espectral de menor energia ( $250 < \lambda < 350$  nm). Desta forma, se consideramos o espectro da luz solar que atinge a superfície da Terra (aproximadamente acima dos 330 nm) concluiríamos que todos os polímeros sintéticos são estáveis à luz, no entanto, sabemos que isso não acontece.

### I.2.1- Irradiação solar

A energia solar deriva de uma reação de fusão nuclear que ocorre no interior do Sol. A cada segundo, cerca de  $6 \times 10^{11}$  kg de hidrogênio é convertido em hélio, com uma perda de massa de  $4 \times 10^3$  kg que, convertido em energia de acordo com a relação de Einstein ( $E=mc^2$ ), equivale a  $4 \times 10^{20}$  J. Aproximadamente metade da energia emitida pelo Sol está na forma de luz ultravioleta (UV) de alta energia e luz visível (vis). A outra metade consiste

de luz de radiação de menor energia na região de infravermelho (IV). A camada de ozônio na atmosfera absorve ou filtra a maior parte da radiação UVC (200 a 290 nm). O vapor de água, dióxido de carbono e outras substâncias contidas na atmosfera absorvem parte da radiação IV. Desta forma, somente as radiações UVB (290 a 320 nm), UVA (320 a 400 nm), visível (400 a 700 nm) e infravermelho (700 a 3000 nm) atingem a superfície terrestre, contribuindo respectivamente com 0,1; 4,9; 39 e 56 % da energia radiante presente ao nível do mar, figura I.2. [6, 17]

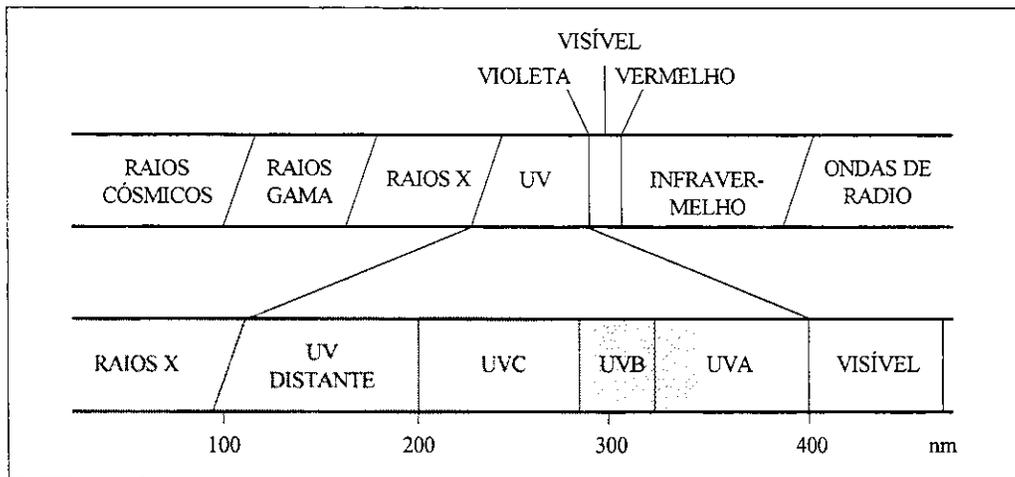
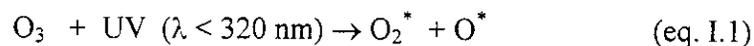


Figura I.2: Espectro de radiação eletromagnética emitida pelo Sol com escala expandida da região das radiações ultravioleta. As partes cinza e hachurada indicam a absorção total e parcial das radiações pela camada de ozônio, respectivamente. [17]

Diferentes moléculas absorvem a radiação solar em diferentes comprimentos de onda devido aos distintos estados eletrônicos que estas podem assumir. Muitas espécies absorvem energia na região do visível (de 400 a 750 nm) enquanto outras, como o oxigênio diatômico, absorvem radiação UV (que vai de 50 a 400 nm) preferencialmente na faixa de 70 a 250 nm. Na estratosfera e acima desta região (mesosfera e termosfera), moléculas de  $O_2$  e  $N_2$  filtram a radiação solar de modo que nenhuma energia com comprimento de onda ( $\lambda$ ) menor que 220 nm atinge a superfície da Terra. Já a radiação na faixa de 220 a 320 nm é filtrada principalmente pelas moléculas do oxigênio triatômico ( $O_3$ ), o ozônio (pico de absorção entre 250 e 260 nm), que se distribui na parte média e baixa da estratosfera. [18]

Moléculas de O<sub>3</sub> são formadas e destruídas em reações não catalíticas na estratosfera. Estas reações são exotérmicas, conferindo, portanto, o perfil típico de temperatura desta camada da atmosfera. Acima da estratosfera o ar é muito rarefeito e as moléculas de O<sub>2</sub> são decompostas pela radiação solar (O<sub>2</sub> + UV → 2O); parte dos átomos de oxigênio recombinam-se e formam moléculas diatômicas, que podem novamente sofrer o processo de fotólise. Assim, essas moléculas em colisão com átomos de oxigênio resultam na produção de ozônio (O + O<sub>2</sub> → O<sub>3</sub> + calor). A destruição das moléculas de O<sub>3</sub> na estratosfera é predominantemente um resultado da foto-decomposição pela absorção de fótons UV com λ < 320 nm que, segundo a equação I.1, produz moléculas e átomos de oxigênio no estado excitado. [18]



A maioria dos átomos de oxigênio formados na decomposição do O<sub>3</sub> ou do O<sub>2</sub> reagem com moléculas de O<sub>2</sub> regenerando o O<sub>3</sub>; alguns átomos de oxigênio reagem com o ozônio, destruindo-o através da conversão em duas moléculas de O<sub>2</sub>. A combinação desses processos constitui o chamado Ciclo de Chapman.

Os processos catalíticos de destruição do ozônio são de fundamental importância e começaram a ser desvendados no início da década de 1960. Várias são as espécies atômicas ou moleculares que fazem esta destruição através da remoção de um átomo de oxigênio da molécula de O<sub>3</sub>. Essas espécies são denominadas catalisadores da depleção da camada de ozônio. Esses catalisadores são radicais livres, átomos ou moléculas com pelo menos um elétron não emparelhado, o que os torna espécies altamente reativas. Dentre eles podem ser citados: OH, CH<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl, H<sub>3</sub>COO, H<sub>3</sub>CO, ClOO, ClO, HCO, e NO. [18]

Apesar do grande avanço do aparato tecnológico desenvolvido nas últimas décadas, as chaminés de nossas fábricas (que produzem bens e serviços altamente avançados no sentido de melhorar nossa qualidade de vida), os escapes de nossos automóveis e aviões, as queimadas de coberturas vegetais, naturais ou plantadas, etc. continuam a lançar na atmosfera grandes quantidades de espécies químicas gasosas e particuladas. Hoje, apesar de ainda conhecermos uma ínfima parte do poder tóxico dessas espécies (como os clorofluorcarbonetos), já sabemos o suficiente para entender o grande risco que representam para a humanidade, especialmente com respeito à depleção da camada de

ozônio. Estudos realizados por Siani e cols. em 1995 relatam que uma diminuição de 1 % do ozônio estratosférico total causa um aumento de 1,5 a 2 % da intensidade de radiação UVB que atinge a superfície terrestre. [17]

### I.2.2- Mecanismo de foto-oxidação

A etapa inicial da foto-oxidação envolve a absorção de luz, na região UVB e UVA, pelo material polimérico ou por impurezas inerentes que contém cromóforos, os quais são iniciadores que se decompõem em radicais livres ou sensibilizadores que transferem a energia de excitação para o polímero. Esse processo é o primeiro passo envolvido na foto-oxidação, como mostrado na figura I.3. O esquema apresentado na figura I.3 foi formulado originalmente por Bolland e Gee para explicar a oxidação térmica de borrachas e polímeros afins. [12] Exceto pela natureza do início da degradação, tanto a oxidação térmica como a foto-oxidação podem ser descritas por este processo de auto-oxidação. A natureza da auto-oxidação é mostrada na etapa da propagação, na qual um macroradical livre ( $R\cdot$ ) reage com o oxigênio para formar um peróxi-radical ( $ROO\cdot$ ). O peróxi-radical, por sua vez, abstrai um átomo de hidrogênio da matriz polimérica ( $RH$ ) para formar um novo alquil radical ( $R_1\cdot$ ) e um macrohidroperóxido ( $ROOH$ ). Esse ciclo de geração de macroradicais e  $ROOH$  se mantém continuamente a não ser que um supressor de radicais (*scavenger*) seja incorporado ao polímero para parar a propagação em cadeia e prevenir a degradação do polímero. Os hidroperóxidos são extremamente foto-lábeis e sua ligação O-O pode ser 100 % clivada mesmo a 360 nm, levando à formação de um macroalcoxiradical ( $RO\cdot$ ) e um radical hidroxila ( $HO\cdot$ ). [19]

Na etapa de iniciação da degradação os radicais livres podem ser formados a partir de: (i) impurezas externas de baixa massa molar; (ii) grupos cromóforos presentes na estrutura química da cadeia polimérica, tais como os grupos carbonila, os grupos hidroperóxidos e os enlaces insaturados ( $C=C$ ); e (iii) complexos de transferência de cargas, formados entre o polímero ( $RH$ ) e o oxigênio, figura I.4.

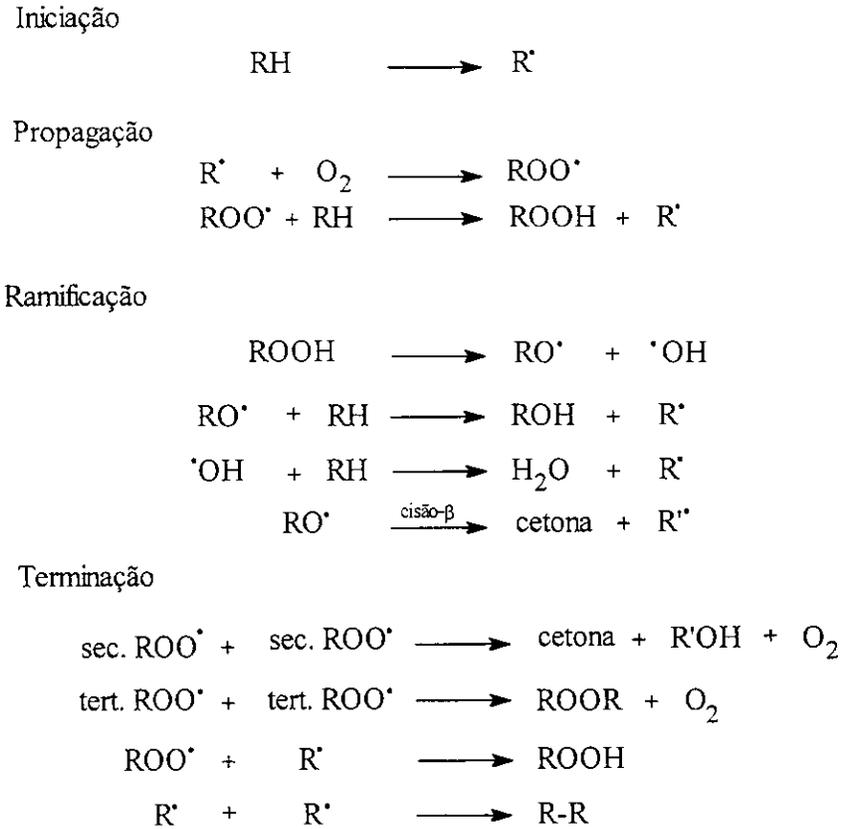


Figura I.3: Esquema geral de auto-oxidação de materiais poliméricos, onde R representa a cadeia polimérica. [16]

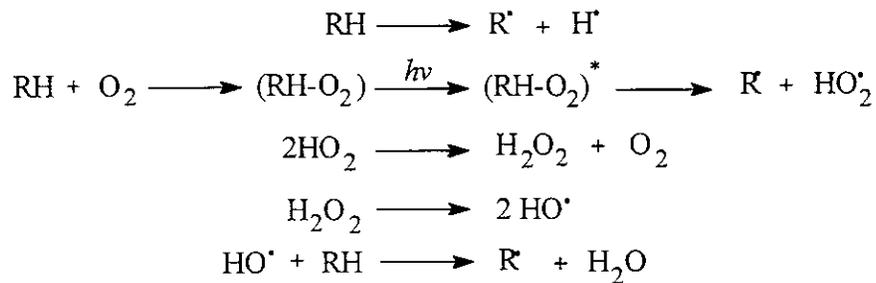
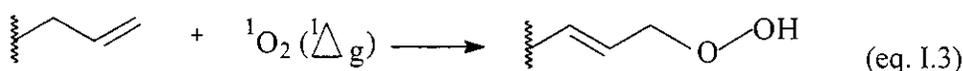
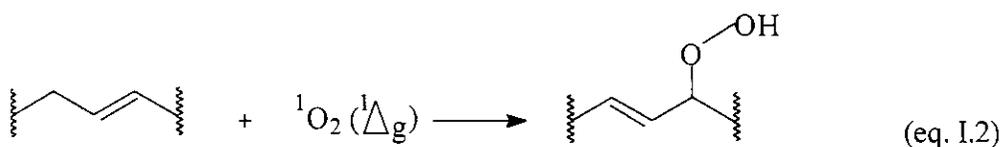


Figura I.4: Esquema da formação de radical e a etapa de iniciação de foto-oxidação, onde R representa a cadeia polimérica. [20]

A fotólise dos complexos de transferência de carga de oxigênio pode dar origem a duas formas reativas de oxigênio molecular: oxigênio singlete  $^1\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ) e oxigênio radical íon  $\text{O}_2^-$ . O oxigênio singlete ( $^1\Delta_g$ ) pode contribuir para a degradação oxidativa de muitos polímeros, especialmente polidienos, através da reação 'ene' durante a qual o  $^1\text{O}_2$  reage transferindo a localização de uma dupla ligação e formando um hidroperóxido, equação I.2 e I.3. [19]



Na etapa da propagação da degradação os radicais  $\text{RO}_2^\cdot$  e  $\text{HO}_2^\cdot$  podem carregar um excesso de energia, após a absorção de radiação UV, e participar em muitas reações dando origem a radicais  $\text{R}^\cdot$ ,  $\text{H}^\cdot$  e  $\text{HO}_2^\cdot$ , além de originar cisões de cadeias por desproporcionamento. Os grupos hidroperóxidos (secundários e/ou terciários) formados nesta etapa da degradação são facilmente fotolisados, levando à formação de grupos carbonila, grupos vinil e ligações *trans*-vinileno, embora, a maioria dos hidroperóxidos livres levem à formação de cetonas. Cabe destacar que, nesta etapa os grupos carbonilas formados são fotolisados, posteriormente de acordo com dois diferentes tipos de reações de cisão: (i) a reação de Norrish tipo I, na qual entre os produtos de degradação tem-se a formação de uma molécula de CO, e (ii) a reação de Norrish tipo II, na qual tem-se duas macromoléculas como resultado da degradação, onde uma apresenta um grupo carbonila e a outra uma dupla ligação (rearranjo não radicalar). [20]

As reações de degradação terminam no acoplamento de dois radicais livres, o que não necessariamente gera produtos estáveis. Os peróxidos obtidos nesta etapa também são instáveis e formam novos radicais livres. Dos produtos obtidos das reações apresentadas na figura I.3, apenas o ROH e R-R são estáveis. Daí a natureza autocatalítica das reações oxidativas.

Uma característica importante da oxidação é que a presença de íons metálicos pode catalisar a decomposição do polímero ou de hidroperóxidos presentes, conforme o esquema



### I.3- Degradação térmica e termo-oxidativa

A ruptura das ligações químicas devido puramente ao efeito da temperatura (degradação térmica) ocorre em ausência de oxigênio e resulta da energia térmica adicionada ao sistema ser superior à energia das ligações intramoleculares. Esta energia de ligação dependerá dos substituintes, do número de ramificações, da presença de átomos de carbono terciários e de heteroátomos na cadeia polimérica. A degradação térmica raramente ocorre durante o uso dos produtos poliméricos, mas assume uma grande importância durante o processamento uma vez que inicia a termo-oxidação.

A degradação térmica pode ocorrer por três tipos de mecanismos: (i) rompimento de ligações da cadeia principal (produz diminuição da massa molar e evolução de produtos gasosos de baixa massa molar), (ii) reações intra ou intermoleculares (podem levar a uma ciclização, eliminação ou reticulação) e (iii) despolimerização (quebra de ligações na cadeia principal formando monômeros, reação em cadeia). [19, 21]

A degradação termo-oxidativa ocorre em situações de abundância de oxigênio e energia térmica para ativar a reação. A temperatura determina a velocidade do processo, sendo que mesmo em temperatura ambiente a degradação ocorre, apesar de requerer um tempo maior. O passo de iniciação ocorre pela formação de radicais livres, os quais reagem com o oxigênio formando peróxidos. Os principais produtos formados são álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e peróxidos. Este processo de degradação é um processo autocatalítico e pode ser inibido por agentes externos.

Em geral, os processos degradativos tanto foto como termo-oxidativos provocam uma grande alteração nas propriedades reológicas do polímero, perda das propriedades mecânicas, desenvolvimento de odor e alterações nos aspectos superficiais como amarelamento, fissuramento, perda do brilho ou da transparência. [19]

### I.4- Estabilizantes e mecanismos de estabilização de materiais poliméricos

Os processos de envelhecimento (degradação) dos materiais poliméricos que causam mudanças nas propriedades físico-químicas do material podem ser retardados, mas não totalmente evitados, através da adição de estabilizantes, os quais reduzem a velocidade de degradação dos materiais poliméricos.

O termo “estabilizante” é utilizado para descrever uma ampla gama de compostos químicos que inibem processos degradativos em polímeros, causados por luz solar, calor, esforço de cisalhamento, biodegradação, etc. Já o termo “anti-oxidante” é usado para descrever os compostos químicos que inibem as reações de oxidação causadas por envelhecimento mecânico, térmico ou foto-químico. Estes aditivos acompanham toda a “vida” de um material polimérico, desde o monômero até sua reciclagem. Eles são adicionados em concentrações que variam de 0,1 a 2 % (em massa). [19]

Além da reatividade do estabilizante, é necessário levar em consideração a difusão dos estabilizantes na massa polimérica. O coeficiente de difusão do estabilizante deve ser suficientemente alto para que ele migre até os sítios onde ocorre a reação de degradação, geralmente mais próxima a superfície da peça. Entretanto, se o coeficiente for muito alto o estabilizante migrará para a superfície e poderá se volatilizar ou ser lixiviado. [19] A maneira mais simples de evitar isto é variar o tamanho dos substituintes. Outra maneira de controlar o coeficiente de difusão do estabilizante é ligá-lo quimicamente à cadeia polimérica (“*polymers bound stabilizer*”). [22] Os mais comuns são derivados de fenóis com impedimento estérico, sendo este tipo de estabilizante particularmente útil em borrachas e materiais com baixa temperatura de transição vítrea.

Existem alguns termos para definir os estabilizantes, tais como: anti-oxidantes, termo-estabilizantes, foto-estabilizantes, desativadores de metal, bioestabilizantes, etc. Estes termos estão relacionados ao mecanismo de estabilização envolvido, embora, muitas vezes o mecanismo seja comum a dois tipos diferentes de estabilizantes.

#### I.4.1- Estabilizantes térmicos e anti-oxidantes

Os estabilizantes térmicos funcionam interrompendo uma reação em cadeia, portanto, atuam na etapa de propagação. Deste modo, a maioria dos estabilizantes, ou anti-oxidantes, são supressores de radicais livres, denominados estabilizantes primários, ou desativadores de peróxidos, denominados estabilizantes secundários. [19]

Os principais tipos de anti-oxidantes primários são as aminas e os fenóis impedidos estericamente. Estes estabilizantes possuem átomos de hidrogênio mais reativos com os radicais peróxilico ou alcóxilico do que com os átomos de hidrogênio da cadeia polimérica. Portanto, eles atuam como doadores de hidrogênio, interferindo na cadeia de propagação da auto-oxidação através da formação de hidroperóxidos (ROOH). Os estudos mecanísticos da inibição da reação envolvendo fenóis impedidos permitiram a síntese de um grande número

de produtos comerciais. Apesar da habilidade dos fenóis em atuar como doadores de H, figura I.6, os fenóis com um padrão de substituição disponível podem também atuar como supressores de radicais.

Os fenóis são usados preferencialmente devido à menor tendência de descoloração, embora percam eficiência em temperaturas elevadas. As aminas, de custo mais baixo, são usadas particularmente nos pneus de borracha pela maior eficiência nestes materiais. Um aspecto negativo dos anti-oxidantes fenólicos é que os produtos finais de reação podem agir como cromóforos durante a foto-degradação. Desta forma, vemos que sempre é necessário associar um estabilizante primário e um secundário na formulação de um produto polimérico. Alguns dos estabilizantes primários mais comuns são derivados do BHT (2,6-di-ter-butil-4-metilfenol), com diferentes substituintes na posição *para* do anel aromático, figura I.6. [23]

Cabe destacar que, fenóis impedidos que não apresentam um átomo de hidrogênio no carbono- $\alpha$ , não apresentam a possibilidade de tautomerizar para a formação de um benzil radical, e portanto, não regeneram o grupo fenólico, figura I.6. Desta forma, sua contribuição para a estabilização é geralmente limitada, comparada aos fenóis tipo propionato.

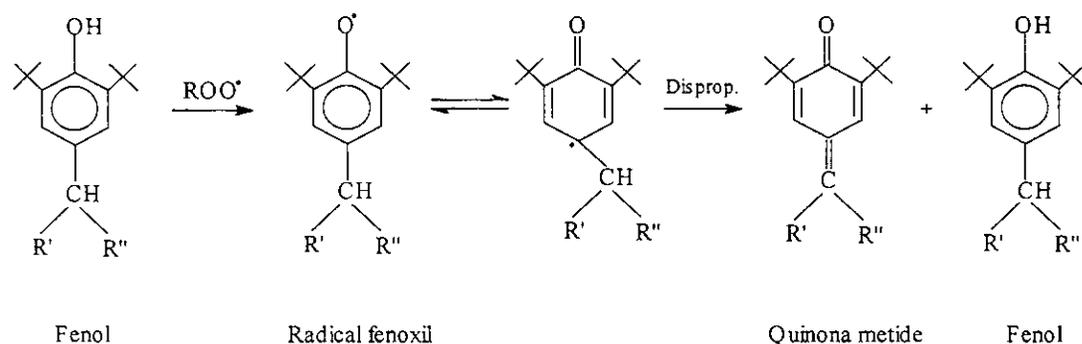


Figura I.6: Mecanismo de estabilização envolvendo fenóis estericamente impedidos, onde disprop. é disproporcionamento. [23]

Um dos estabilizantes secundários mais usados são os fosfitos, os quais não incorporam o hidroperóxido em sua estrutura, mas o decompõem formando um ácool e um produto de oxidação inerte (fosfito). [19, 23, 24] As blendas de fenóis impedidos com

compostos organo fosforados trivalentes representam o estado da arte da estabilização de materiais poliméricos, figura I.7.

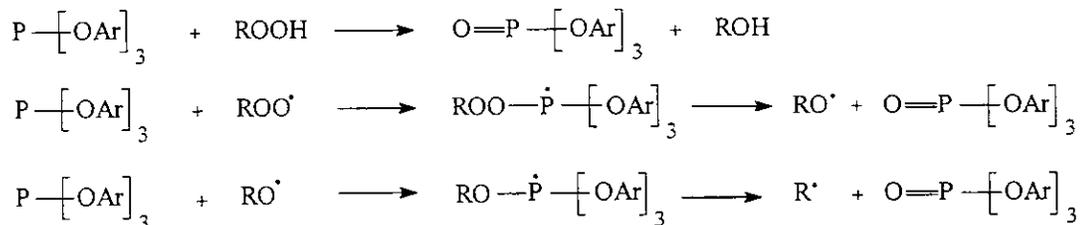


Figura I.7: Decomposição de hidroperóxidos envolvendo compostos organo fosforados trivalentes. [23]

Desde 1942 é conhecido que o estabilizador que apresenta um grupo fenol e um tioéter na mesma molécula fornece uma melhor estabilização para borrachas. Recentemente, um novo fenol com uma unidade tioéter na posição *orto* do grupo fenol tem mostrado uma notável propriedade quando usado como estabilizador, especialmente para elastômeros. Este efeito é causado por uma cooperação intramolecular envolvendo o hidropróxido, o fenol e o grupo tioéter, figura I.8. [23, 25]

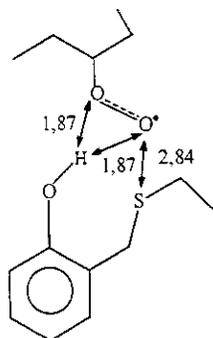


Figura I.8: Efeito cooperativo intramolecular envolvendo um hidroperóxido e um fenol substituído com um grupo tioéter na posição *orto*. [23]

#### I.4.2- Foto-estabilizantes

Existem vários tipos de estabilizantes para proteger os polímeros contra os efeitos da radiação UV, figura I.9. Estes podem ser classificados como: (i) absorvedores UV, (ii)

desativadores de estados excitados (*quencher*), (iii) anti-oxidantes primários (supressores ou captadores de radicais), (iv) anti-oxidantes secundários (supressores de hidroperóxidos), (v) bloqueadores de UV e (vi) desativadores de metal. Dos estabilizantes mencionados anteriormente, os anti-oxidantes secundários são basicamente os mesmos descritos anteriormente e, por tanto, não serão abordados nesta seção.

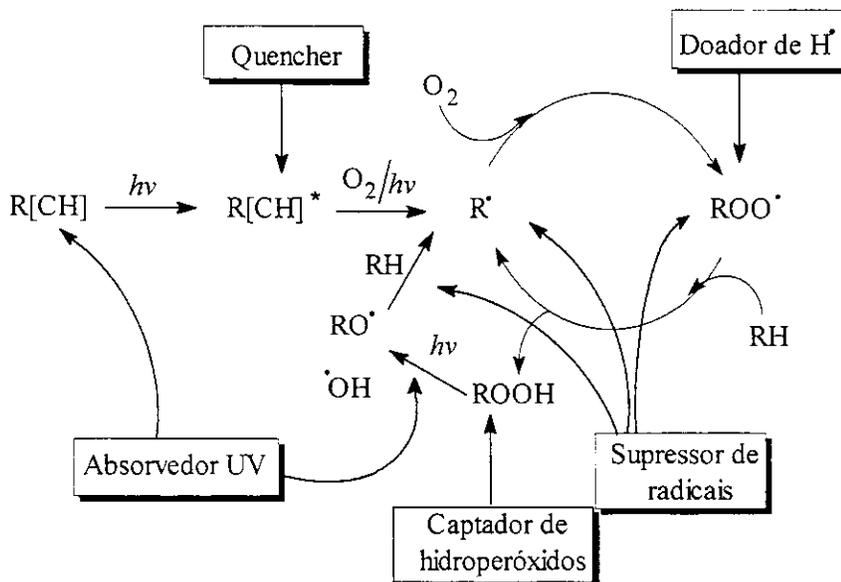


Figura I.9: Foto-estabilização de polímeros nos diferentes estados da auto-oxidação por diferentes estabilizantes, onde R representa a cadeia polimérica. [23]

#### 1.4.2.1- Absorvedores UV

Estes aditivos atuam absorvendo preferencialmente a radiação na faixa de UV, não permitindo que o polímero ou suas impurezas o façam. Cada polímero de acordo com sua constituição química apresenta maior sensibilidade a um determinado comprimento de onda, daí o estabilizante de UV ser específico para cada material. Para materiais poliméricos é comum a utilização de misturas de absorvedores a fim de se ter um aditivo com uma faixa mais abrangente de aplicação. Estes tipos de estabilizantes absorvem luz com alta eficiência. No entanto, como o processo é restrito à superfície, um absorvedor de UV tem que ser muito estável e eficiente. Se o absorvedor de UV começa a se decompor a

degradação do polímero será rápida, pois seus produtos de decomposição são, geralmente, cromóforos reativos.

Hoje em dia, os absorvedores de luz UV (UVA) importantes comercialmente são classificados em cinco grupos: hidroxibenzofenonas, hidroxifenilbenzotriazóis, cianoacrilatos, oxanilidas e, recentemente comercializadas, as hidroxifeniltriazinas, ver figura I.10. [26] Em geral, tem-se que após um UVA absorver um fóton, passando para um estado excitado, ele deve desativar-se rapidamente e eficientemente para evitar sua própria degradação foto-química. Os UVA tipo fenólico e oxanilida podem sofrer uma rápida transferência do hidrogênio para um hetero-átomo em seu primeiro estado singlete excitado, e formar assim uma espécie vibracionalmente excitada, a qual pode perder a energia armazenada na forma de energia térmica e transferir o hidrogênio para sua posição original, levando novamente à formação da estrutura mais estável do UVA, ver figura I.11. Este ciclo é completado dentro de nanossegundos para a maioria dos UVA. Cabe ressaltar que, as hidroxibenzofenonas absorvem a radiação UV e sofrem o rearranjo de Fries, prevenindo assim a degradação do material polimérico.

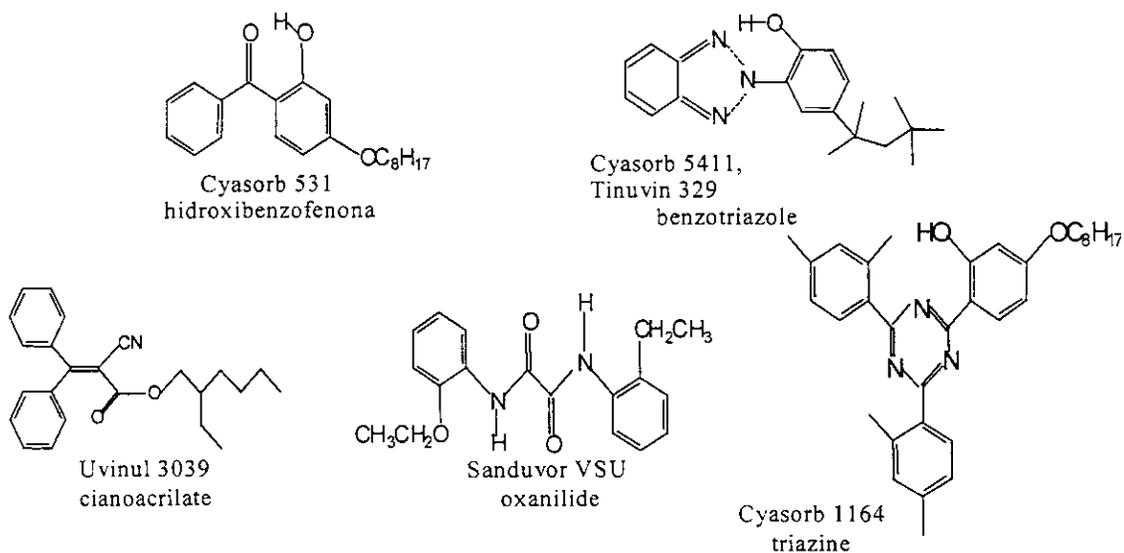


Figura I.10: Classe e estrutura representativa de absorvedores de luz UV. [26]

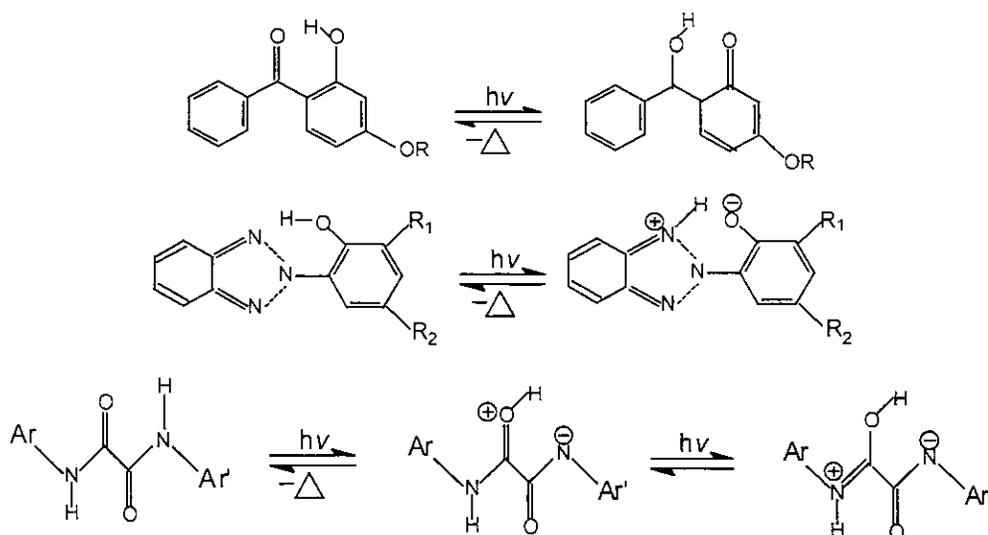


Figura I.11: Mecanismo proposto para a dissipação de energia de várias classes de absorvedores de luz UV. [26]

A química de foto-degradação dos benzotriazóis tem sido extensivamente estudada por vários pesquisadores, mas a natureza do início da degradação ainda não foi totalmente elucidada. Gerlok e cols. sugerem que o estado fundamental do absorvedor é resistente à extração de um átomo de hidrogênio, e que um radical abstrai o hidrogênio fenólico a partir do estado excitado do estabilizante, formando um fenóxi radical que é sujeito a foto-oxidação. [27] Os produtos de degradação surgem da cisão da ligação entre o benzotriazol e o anel aromático. A foto-oxidação de absorvedores tipo benzofenona resulta da clivagem oxidativa, a qual leva à obtenção de ácido benzóico como produto principal, que, posteriormente, é foto-oxidado. [26, 28] Já a degradação química dos outros tipos de absorvedores de UV não tem sido investigada em detalhe, mas no caso de triazinas pode ser esperado um comportamento similar ao das benzofenonas e benzotriazóis.

#### I.4.2.2- Desativadores de estados excitados

Os desativadores de estados excitados ou *quenchers* suprimem o estado excitado de um cromóforo. Neste processo a energia absorvida é liberada na forma de calor ou outro tipo de radiação, e as moléculas deste estabilizante não são consumidas, figura I.12. O mecanismo de transferência de energia ainda não foi completamente entendido, mas acredita-se que possa ser por interação dipolo-dipolo ou por colisão. [19] A consequência é

que a eficiência da estabilização dependerá da concentração (e distribuição) do aditivo e do tempo de vida do grupo cromóforo excitado. Cabe destacar, que os *quenchers* também podem atuar como anti-oxidantes durante a termodegradação (em ausência de radiação UV). Os *quenchers* mais usados são complexos ou quelatos de metais de transição.

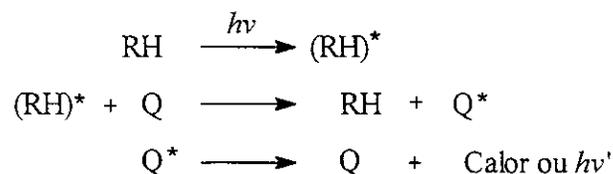


Figura I.12: Representação esquemática da atuação de *quencher* (Q), onde R representa a cadeia polimérica. [19]

#### I.4.2.3- Anti-oxidantes primários

A classe mais importante de foto-estabilizantes é composta pelos bloqueadores de radicais livres representados pelas aminas impedidas estericamente (Hals). [23] Os radicais aminoxílico (NO) formados através da oxidação de derivados de piperidina impedida são capazes de reagir com os radicais alquílicos. A velocidade de reação parece ser levemente menor que a apresentada pelos radicais alquílicos com o oxigênio. [29-31] Estes estabilizantes representam um avanço recente na estabilização de polímeros, levando a uma revolução na estabilização contra a foto-oxidação na área das poliolefinas.

Na área científica existem controvérsias com respeito ao mecanismo de ação concernente à função do radical aminoxílico. No entanto, é importante notar que o radical aminoxílico é regenerado por um mecanismo cíclico, figura I.13. [23]

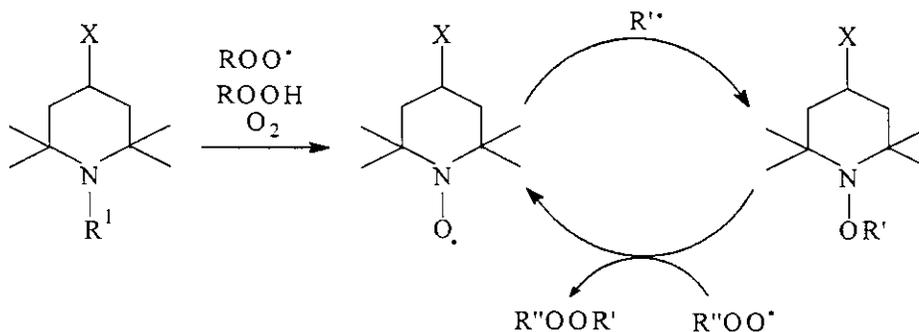


Figura I.13: Mecanismo de estabilização das aminas impedidas (Hals), onde R representa a cadeia polimérica. [23]

O radical aminoxílico é formado somente durante a exposição do polímero estabilizado ao calor e à luz, sendo necessária a adição de um estabilizador para proteção do polímero durante seu processamento. Isso é devido ao fato de que a adição de um derivado aminoxílico estável como estabilizador de processo não é possível, já que tais compostos levam a uma severa descoloração do substrato, quando usados nas concentrações requeridas para uma estabilização apropriada. [23]

Como mencionado anteriormente, os Hals são excelentes inibidores da oxidação de materiais poliméricos. Entretanto, os Hals em presença de compostos que podem formar ácidos sob irradiação ou calor, tais como os tiosinergistas (dilauril e diesterariltiodipropionato) e os retardantes de chama halogenados, levam à formação de sal e um forte efeito antagonístico é observado. [23]

#### I.4.2.4- Bloqueadores de UV

A primeira classe de estabilizantes UV desenvolvidos comercialmente foi baseada no princípio de filtros de luz, onde esses filtros refletiam ou absorviam a luz incidente antes da mesma penetrar a superfície do polímero. Este tipo de estabilizantes, denominados bloqueadores de radiação UV são também conhecidos como agentes de ocultação ou UV *screeners*. Estes compostos não tem necessariamente atividade química para retardar a foto-oxidação, sua ação é restrita às camadas superficiais. No entanto, no caso de sistemas pigmentados que apresentam absorvedores de radiação UV, é observado um efeito sinérgico na foto-estabilização. [19]

Exemplos de aditivos que atuam por este mecanismo são basicamente pigmentos, como negro de fumo e dióxido de titânio, e cargas minerais tais como o talco e o óxido de zinco, que apresentam excelente reflexão entre 240 e 380 nm. Cabe ressaltar que, muitas vezes pigmentos e cargas podem acelerar a foto-degradação por conterem impurezas como íons metálicos ou grupos cromóforos.

#### I.4.2.5- Desativadores de metais

Os desativadores de metais são importantes, pois os íons metálicos catalisam as reações de degradação. Este tipo de estabilizante normalmente é um agente quelante, o qual forma um complexo com o metal desativando-o. O principal uso de desativadores de metais é em formulações de polímeros para revestimento de fios e cabos. Cabe destacar que, polímeros obtidos com catalisadores Ziegler-Natta, como polietileno de alta densidade e polipropileno, também merecem atenção especial devido ao resíduo dos catalisadores presentes (titânio, por exemplo). [19]

#### I.5- Envelhecimento de materiais poliméricos

As técnicas de envelhecimento acelerado são praticamente indispensáveis para a avaliação do tempo de vida útil de materiais poliméricos e, especificamente, quando se deseja conhecer o mecanismo de degradação de um polímero ou a eficiência de um estabilizante. Estas técnicas buscam promover o processo degradativo de forma padronizada, fornecendo a energia e as condições necessárias para a sua ocorrência. As principais vantagens destas técnicas são a maior rapidez na obtenção dos dados, e a possibilidade de comparar amostras expostas em períodos diferentes. Entre as técnicas de envelhecimento acelerado se destacam o envelhecimento por intemperismo natural e o fotoquímico.

No envelhecimento por intemperismo natural o material polimérico é exposto diretamente às intempéries ambientais e a degradação ocorre devido à ação de um variado e complexo conjunto de fatores, tais como insolação, temperatura, umidade e impurezas na atmosfera, dióxido de enxofre, ácidos, álcalis, etc. Devido a esta exposição direta aos fatores ambientais, é necessário que se faça um rigoroso acompanhamento das condições climáticas locais. [32] Desta forma os resultados são indicativos daquelas condições

climáticas. Assim, este tipo de envelhecimento é o que melhor descreve o comportamento degradativo de materiais que são utilizados em aplicações externas.

O equipamento mais usado para o envelhecimento acelerado é o “Weatherometer”, que consiste de uma câmara fechada com um suporte circular de amostras contendo no centro uma fonte de luz. O suporte pode girar para que as amostras sejam irradiadas uniformemente. Dentro desta câmara fechada pode-se controlar a umidade e a presença ou não de névoa salina (ou dos agentes agressivos poluentes mais comuns). Neste tipo de envelhecimento podem ser utilizados diferentes tipos de fontes de luz, sendo que a lâmpada de xenônio é a que melhor simula o espectro solar. Este estudo de envelhecimento é acompanhado por observação visual ou por medidas físicas executadas a intervalos regulares de tempo. Cabe destacar que, os resultados devem ser interpretados apenas de forma comparativa.

O envelhecimento fotoquímico artificial procura simular de maneira acelerada, situações que provocam a degradação dos polímeros, cuja causa principal do processo é a incidência de irradiação luminosa. Neste tipo de envelhecimento uma variedade de lâmpadas pode ser utilizada como fonte de irradiação UV. A lâmpada de xenônio é a que melhor reproduz o espectro solar, sendo bastante usada em experimentos de envelhecimento fotoquímico, principalmente aqueles que pretendem avaliar além dos efeitos do UV, o da luz visível. Para envelhecimento com apenas radiação UV, as lâmpadas mais usadas são as de vapor de mercúrio, as quais possuem um revestimento feito de compostos de fósforo na região interior do tubo de vidro que é capaz de absorver a radiação emitida pelo mercúrio em regiões com baixo comprimento de onda (254 nm) e emitir diversas distribuições espectrais na região do UV, de acordo com a lâmpada (ASTM G53).

[33]

Ao efetuar um estudo utilizando-se o envelhecimento artificial deve-se considerar o tempo de vida útil das lâmpadas. Por exemplo, as lâmpadas de descarga gasosa, em geral, apresentam uma progressiva queda de radiação com o uso contínuo. Assim, sempre é necessário que sejam feitos aumentos contínuos da voltagem ou reposição programada das lâmpadas, a fim de minimizar as mudanças na intensidade da radiação incidente.

#### I.6- Retrospectiva histórica dos estudos de degradação de materiais poliméricos no Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, LPCR.

No contexto histórico do laboratório, os estudos das reações fotoquímicas dos materiais poliméricos foram uma linha de pesquisa permanente desde 1978, quando foram iniciados os primeiros trabalhos sobre o uso de polímeros como matrizes para o estudo de reações fotoquímicas de compostos organometálicos e a absorção e foto-polimerização de monômeros em matrizes poliméricas, especificamente para a produção de materiais compósitos de politetrafluoretileno (PTFE) e de polietileno de baixa densidade (PEBD). [34] Nestes estudos foram obtidos novos compósitos de PTFE pela sorção do acetato de vinila na matriz polimérica através da polimerização *in situ* utilizando-se a radiação UV. Já para a obtenção dos compósitos de PEBD foi utilizado um fotoiniciador, devido a este ser dissolvido no monômero e, portanto, ser absorvido pela matriz de forma homogênea. Nos anos seguintes, ainda utilizando este método o grupo do LPCR conseguiu produzir compósitos através da polimerização eletroquímica de pirrol em PVC.

Com a experiência adquirida durante o desenvolvimento dos projetos citados, anteriormente, foi realizado um estudo das reações fotoquímicas do polibutadieno com compostos carbonílicos. Como nessa data os trabalhos existentes na literatura não apresentavam um resultado conclusivo com relação ao mecanismo de foto-oxidação do polibutadieno, o grupo do LPCR deu início em 1981 ao estudo do mecanismo de foto-oxidação do polibutadieno. [35, 36] Neste estudo foi observado que, durante a foto-oxidação existia a formação dos seguintes grupos funcionais na cadeia polimérica: hidroperóxidos, álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres. Já os estudos da irradiação, sob atmosfera inerte, de um filme pré-oxidado, indicaram que as cetonas, os ácidos carboxílicos e os álcoois se originam da fotólise da ligação O-O dos hidroperóxidos. Desta forma, no ano seguinte foi possível propor um mecanismo para a foto-oxidação para o polibutadieno produzido comercialmente pela Coperbo.

No ano 1983 foram iniciados os estudos na área de absorção e foto-polimerização de monômeros em matrizes poliméricas tais como o PEBD, objetivando da obtenção de materiais compósitos de PEBD com propriedades de transporte de gases diferentes do PEBD puro. Neste projeto foi utilizada a sorção de monômeros vinílicos, contendo benzofenona, e sua polimerização através de irradiação com luz UV. [37] Após dois anos de pesquisa foi verificado que a incorporação de pequenas quantidades de um polímero (1-

4 %) na matriz de PEBD, está limitada pela capacidade de sorção do polietileno em relação ao monômero de partida e pela eficiência do foto-iniciador utilizado. Além disso, na análise dos valores da permeabilidade foi observado que o coeficiente de permeabilidade para um mesmo compósito, incrementa a medida que o parâmetro de solubilidade de Hildebrand para os gases aumenta. Neste caso temos que a introdução de pequenas quantidades de um novo material na matriz do PEBD não muda suas propriedades quanto aos parâmetros de transporte de gases. No entanto, foi demonstrado em outro projeto que a introdução de pequenas quantidades de um novo material na matriz polimérica (PEBD) leva à obtenção de filmes poliméricos fotodegradáveis com propriedades mecânicas semelhantes ao material puro. Assim, através desta técnica foi demonstrada a possibilidade de manter as propriedades mecânicas de um material, mas com menor impacto ambiental. [38]

A partir do 1986 o maior interesse do grupo foi estudar os mecanismos de foto-oxidação e foto-estabilização da borracha EPDM, poli(etileno-co-propileno-co-etilidenonorborneno) e do polietileno de baixa densidade (PEBD) devido ao vasto campo de aplicações destes materiais. No estudo do processo foto-oxidativo da borracha de EPDM, através de medidas do espectro UV/visível, emissão e consumo de oxigênio, observou-se que o processo de foto-degradação se deve principalmente à presença de impurezas contidas no polímero. Já nos estudos de espectroscopia de infravermelho dos filmes foto-degradados e submetidos a reação de derivatização, foi observado que os hidroperóxidos são formados na etapa inicial do processo foto-oxidativo da borracha de EPDM, os quais levam à formação de cetonas e ácidos carboxílicos nas cadeias poliméricas. Além disso, neste estudo foi observado que o estabilizante Tinuvin® 770 não exerce um efeito estabilizante sobre a borracha de EPDM, o qual de acordo com este estudo se deve, em parte, ao antagonismo existente entre o estabilizante e as impurezas contidas no material e à presença do dieno, já que no mesmo estudo utilizando o EPM foi observado que quanto maior a concentração de foto-estabilizante maior o tempo de indução de oxidação. [39-43] O grande avanço deste estudo foi a possibilidade de propor um mecanismo de degradação, o qual permite sugerir melhores foto-estabilizantes a fim de aumentar o tempo de vida material polimérico. Já o estudo de foto-degradação de filmes de PEBD, de diferentes espessuras, foi realizado utilizando-se espectroscopia de infravermelho de reflectancia total atenuada (ATR) e de transmissão. [44] Através deste estudo, foi observado que no início da reação da foto-degradação a concentração dos

produtos de oxidação é maior na parte interna que na superfície do filme. No entanto, a medida que aumenta o tempo de irradiação essa situação foi revertida. Em geral, os resultados obtidos neste estudo contradisseram a idéia, aceita até a essa data, de que os fenômenos de foto-oxidação são restritos à camada superficial dos materiais poliméricos.

No decorrer dos anos 1992 e 1993 foi iniciado no LPCR um estudo do efeito da difusão de antioxidantes amínicos, comerciais, nas propriedades físicas da borracha natural vulcanizada. [45] Este trabalho surgiu pela necessidade por parte da indústria de pneumáticos em conhecer a distribuição dos diferentes tipos de estabilizantes em uma determinada peça. Os componentes mais externos requerem proteção contra a degradação exercida diretamente pelo oxigênio e ozônio, e contra a laceração (fadiga provocada por flexionamento), enquanto que os elementos internos requerem maior proteção contra o calor em razão das temperaturas alcançadas no interior desses elementos. Um dos principais problemas solucionados neste projeto foi o desenvolvimento de uma tecnologia para a avaliação da difusão de estabilizantes em composto vulcanizado de borracha. Além disso, neste projeto foi observado que: (i) a constante de difusão dos estabilizantes foi um fator determinante no desempenho dos mesmos, (ii) a difusão decresce com o aumento da massa molar do estabilizante, e (iii) a velocidade de propagação de rasgo ou velocidade de laceração cresce à medida que diminui a velocidade de difusão dos estabilizantes.

Desde 1998, na área de degradação de materiais poliméricos, o grupo teve como principal tema de estudo a remediação do embranquecimento de peças injetadas de polipropileno isotático contendo  $\text{TiO}_2$ , devido ao interesse direto da indústria automobilística. Na primeira parte deste estudo, onde as amostras foram envelhecidas por exposição ambiental e em equipamento de envelhecimento acelerado (Weatherometer), foi observado através de infravermelho o aparecimento de diversos produtos de degradação como cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, ésteres, perésteres e  $\alpha$ -cetonas. Concomitantemente foi verificado que a superfície exposta não apresenta grande quantidade de partículas de  $\text{TiO}_2$  expostas. Assim, foi concluído que o embranquecimento das peças foi devido ao fissuramento superficial, que aumenta a quantidade de luz refletida na superfície, e não pela migração do pigmento. [46, 47] Esta linha de pesquisa está atualmente em sua segunda etapa de desenvolvimento, na qual pretende-se retardar o efeito do envelhecimento através da incorporação de algum pigmento e/ou foto-estabilizante.

Em concordância com o exposto anteriormente, o grupo do LPCR apresenta uma base sólida, baseada tanto no conhecimento teórico como experimental, para o desenvolvimento de projetos na área da degradação de materiais poliméricos.

## **CAPÍTULO II - OBJETIVOS**

“A CIÊNCIA NÃO PODE, É EVIDENTE, SIGNIFICAR O MESMO PARA TODA A GENTE. PARA NÓS, A CIÊNCIA É EM SI MESMA UM FIM, POIS OS HOMENS DE CIÊNCIA SÃO ESPÍRITOS INQUISITORES”

ALBERT EINSTEIN  
(1879-1955)

## II. OBJETIVOS

No contexto das pesquisas desenvolvidas no Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem (LPCR), do Instituto de Química da Unicamp, há o estudo das propriedades de eletrólitos poliméricos derivados de óxido de etileno (EO) e epícloridrina (EPI) e sua aplicação em células fotoeletroquímicas e em dispositivos eletrocromáticos. Nesta área as propriedades condutoras iônicas do eletrólito polimérico têm sido investigadas em função da concentração relativa de EO/EPI no polímero, da concentração de sais ( $\text{LiClO}_4$  ou  $\text{NaI/I}_2$ ), da temperatura e da umidade relativa. Pesquisas têm revelado que a condutividade iônica dos copolímeros EO-EPI depende tanto da concentração dos sais como também da razão molar entre os co-mônômeros. [5,48]

A utilização deste eletrólito sólido polimérico baseado em copolímeros EO-EPI em diferentes dispositivos foto-eletroquímicos tem por finalidade a obtenção de dispositivos flexíveis “*all-plastic*”, que possam ser fabricados sem restrição ao tamanho e ao formato, aumentando assim as possibilidades para a sua aplicação.

Nos dispositivos foto-eletroquímicos, que apresentam eletrólito polimérico, a conversão da energia solar depende do transporte de íons pelo eletrólito polimérico, o qual, para poliéteres, pode ser visto como um mecanismo “*roll-on*”, em que um cátion é coordenado a vários átomos de oxigênio. Sendo assim, o transporte iônico nas cadeias poliméricas do eletrólito dependente do movimento segmental das cadeias poliméricas acima da temperatura de transição vítrea. Desta forma, a eficiência dos dispositivos eletroquímicos, células solares, está intimamente ligada à estabilidade do eletrólito polimérico. Isso é devido ao fato de que, durante a utilização do dispositivo pode ocorrer degradação do eletrólito polimérico pela exposição a diferentes tipos de irradiação.

Assim, com base no grande potencial deste tipo de dispositivos utilizando um eletrólito polimérico, é de grande interesse aumentar o tempo de vida útil do material polimérico. Desta forma, foram definidos os seguintes objetivos para esta tese:

- Elucidar o mecanismo de degradação foto-oxidativa do copolímero poli(epícloridrina-co-óxido de etileno) produzido pela Daiso Co. Ltd., Osaka, Japão, com a finalidade de verificar quais espécies são as responsáveis pelo início do processo de degradação.
- Estudo cinético da degradação foto-oxidativa do copolímero poli(epícloridrina-co-óxido de etileno) na presença de diferentes foto-estabilizantes.

- Estudo do mecanismo e da cinética de degradação térmica do copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) pela técnica pirólise - cromatografia gasosa - espectrometria de massas (pirólise-GC-MS).

Como parte integrante deste trabalho encontra-se ainda um capítulo cujo objetivo foi avaliar as propriedades morfológicas, dinâmico-mecânicas, mecânicas e térmicas das blendas poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)/polipropileno na presença de diferentes compatibilizantes, e avaliar o efeito da vulcanização dinâmica destas blendas utilizando dois tipos diferentes de agentes de reticulação. Este último objetivo surgiu pelo interesse na obtenção de um material com propriedades semelhantes à borracha poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), mas processável como um termoplástico. Cabe destacar que, a utilização de um material *commodity*, como o polipropileno, leva à diminuição do valor do produto final.

Assim, esta tese consta de 7 capítulos, sendo que dois já foram expostos. Desta forma, tem-se:

- Capítulo III: descreve o mecanismo da degradação foto-oxidativa e o estudo cinético da degradação foto-oxidativa do copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) na presença de diferentes foto-estabilizantes.
- Capítulo IV: aborda o estudo do mecanismo e da cinética de degradação térmica do copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) pela técnica pirólise-CG-MS.
- Capítulo V: preparação e avaliação do desempenho das blendas poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)/polipropileno na presença de diferentes compatibilizantes, e avaliação do efeito da vulcanização dinâmica.
- Capítulo VI: conclusões gerais do trabalho e perspectivas.
- Capítulo VII: referências bibliográficas.

**CAPÍTULO III - DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA E FOTO-ESTABILIZAÇÃO**

“NÃO BASTA ENSINAR AO HOMEM UMA ESPECIALIDADE, PORQUE SE TORNARÁ ASSIM UMA MÁQUINA UTILIZÁVEL E NÃO UMA PERSONALIDADE. É NECESSÁRIO QUE ADQUIRA UM SENTIMENTO, UM SENSO PRÁTICO DAQUILO QUE VALE A PENA SER EMPREENDIDO, DAQUILO QUE É BELO, DO QUE É MORALMENTE CORRETO.”

ALBERT EINSTEIN  
(1879-1955)



### III – DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA E FOTO-ESTABILIZAÇÃO

#### III.1- Introdução

A poli(epicloridrina), PEPI, é um importante elastômero industrial linear que, de acordo com o método de obtenção, apresenta frações cristalinas e amorfas com diferentes taticidades. O polímero de alta massa molar foi primeiramente preparado pela Hércules em 1957 devido ao desenvolvimento de catalisadores para a polimerização de epóxidos. [49] No entanto, este polímero foi introduzido no mercado apenas em 1965 com o nome comercial de Hydrin e mais tarde de Herclor. Este material polimérico é produzido pela Osaka Soda Co., Hercules, BF Goodrich Co. e Zeon Chemicals.

A poli(epicloridrina) é obtida pelo processo Vandenberg, e por ser o monômero assimétrico, existe a possibilidade de crescimento de cadeia através de acoplamentos cabeça-cabeça e cabeça-cauda, gerando um produto de distribuição ao acaso. [50] A partir do monômero de epicloridrina diferentes elastômeros podem ser obtidos, tais como o copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) [51] e o terpolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno-co-alquil glicidil éter), [52] figura III.1. A epicloridrina se auto-polimeriza e copolimeriza com óxido de etileno, através do mecanismo de coordenação, em sistemas que utilizam alquilalumínio na presença de água ou acetil acetona e solventes como benzeno, tolueno ou cloreto de metileno. [53] Na co-polimerização da epicloridrina com o óxido de etileno, deve-se considerar a reatividade relativa dos monômeros. Isso devido ao fato de que o óxido de etileno é aproximadamente 7 vezes mais reativo que a epicloridrina.

Entre as inúmeras propriedades vantajosas apresentadas pela poli(epicloridrina) podemos citar, por exemplo, a boa resistência ao calor, ao ozônio e a óleos ASTM D-2000, o que tem levado a sua utilização na construção de vedantes, diafragmas, componentes de válvulas e bombas. [54] O copolímero com unidades de óxido de etileno se caracteriza por sua baixa temperatura de transição vítrea (-41 °C) e por ser amorfo à temperatura ambiente, sendo muito utilizado para a peças automotivas e de refrigeração, além de diafragmas de bombas, selantes e revestimentos de cilindros para impressão. [55]

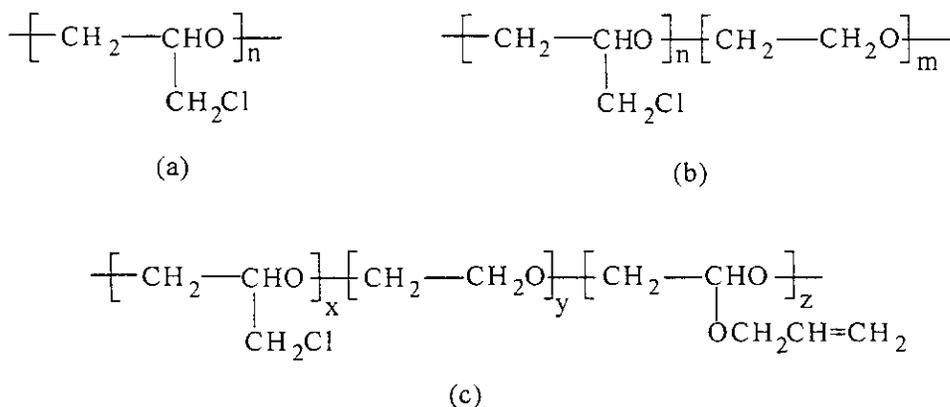


Figura III.1: Fórmulas estruturais da poli(epicloridrina) (a), do copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (b) e do terpolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno-co-álquil glicidil éter).

O poli(óxido de etileno) por sua estrutura cristalina e por ser solúvel em água e em vários solventes orgânicos, tem sido amplamente utilizado na medicina, na agricultura na indústria têxtil e de alimentos. [56] Em combinação com sais metálicos ele forma complexos que se caracterizam pela alta condutividade iônica, os quais podem ser aplicados como eletrólitos poliméricos em dispositivos eletroquímicos. [57-59] As ótimas propriedades de coordenação do óxido de etileno devem-se ao espaçamento dos heteroátomos da unidade na cadeia polimérica,  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ , onde a distância da ligação C-O é 0,143 nm. [60]

O mecanismo de transporte iônico em um eletrólito polimérico difere do mecanismo sugerido para eletrólitos líquidos ou polímeros de baixa massa molar. O processo de transporte iônico, para poliéteres, pode ser visto como um mecanismo *roll-on*, em que um cátion é inicialmente coordenado à vários átomos de oxigênio, essas ligações se quebram e novas são formadas na direção do movimento do cátion. Entretanto, para que os íons sejam transportados em um eletrólito polimérico, as cadeias poliméricas se movimentam, pelo chamado movimento de reptação, com a finalidade de criar novos sítios de coordenação. Desta forma, a mobilidade e, portanto, a condutividade iônica depende da probabilidade de se criarem sítios adequados adjacentes aos sítios previamente ocupados. Sendo assim, o transporte iônico nas cadeias poliméricas do eletrólito é dependente do movimento

segmental das cadeias poliméricas acima da temperatura de transição vítrea, e da presença de fases amorfas.

A co-polimerização do óxido de etileno com outros monômeros ou macromoléculas permite transferir suas propriedades a um novo produto, o qual pode ser modificado de acordo com os novos interesses. Assim, atualmente, visando uma aplicação na área de dispositivos eletroquímicos, o copolímero de poli(óxido de etileno) com unidades de epiclorigrina vem sendo estudado em combinação com NaI como eletrólito polimérico em células foto-eletroquímicas tipo “Grätzel” com excelentes resultados. [3-5]

Cabe ressaltar que, os materiais poliméricos orgânicos utilizados em dispositivos eletroquímicos requerem uma alta eficiência como transportadores de carga e uma boa estabilidade química, especialmente sob a influência da luz, e sua simultânea exposição ao oxigênio atmosférico.

Apesar da importância tecnológica dos polímeros de epiclorigrina e de seus derivados com óxido de etileno, o mecanismo de degradação foto-oxidativa não foi ainda descrito. Baseando-se na estrutura química, pode-se postular que este copolímero apresente um mecanismo de degradação foto-oxidativa similar ao dos poliéteres, no entanto, com um tempo de indução da oxidação e início da degradação diferente devido ao grupo clorometilênico apresentado na unidade co-monomérica de epiclorigrina.

Os estudos do mecanismo de foto-degradação de poliéteres, como o poli(óxido de etileno) mostram que, não somente os defeitos estruturais, tais como os grupos carbonilas e estruturas cauda-cauda, são responsáveis pelo início da degradação, mas também que a energia da irradiação UV é suficiente para causar cisão de cadeia. [61] Yang e cols. demonstraram que os macrorradicais formados durante o início da degradação do poli(óxido de etileno) reagem rapidamente com o oxigênio atmosférico, e que vários produtos de oxidação são formados (peróxidos e hidroperóxidos), os quais sofrem um rápida fotólise. [62]

Gardette e cols. estudando poliuretanos baseados em poliéter, observaram que a extrema sensibilidade foto-química dos segmentos flexíveis era a razão para a rápida degradação do material sob exposição à radiação solar. De acordo com seus estudos, o primeiro passo da foto-oxidação é a formação de hidroperóxidos primários pela oxidação dos grupos metilênicos na posição- $\alpha$  ao átomo de oxigênio. [63]

A reatividade foto-química dos poliéteres foi primeiramente estudada por Gauvin e cols. em 1987. [64] Esses pesquisadores observaram que os hidroperóxidos, formados pela foto-oxidação do politetrametilenoglicol (PTMG), se decompõem foto-quimicamente ou termicamente em grupos formiatos, ésteres e hemiacetais, e estes últimos em álcool e ácidos carboxílicos. Estes autores também demonstraram que o mecanismo de degradação que leva à formação de formiatos representa 70 % do total da degradação do material polimérico. Posteriormente, Wilhelm *e col.* utilizando o mesmo polímero, observaram que a oxidação foto-induzida ( $\lambda$  de 254 nm), leva à formação de hidroperóxidos secundários.[65] Estes pesquisadores também observaram que a decomposição destes hidroperóxidos conduz à formação de um radical alcoílico, o qual através de uma reação de cisão- $\beta$  leva à formação de um formiato e um radical alquil primário. Posteriormente, o radical alquílico, através de cisão- $\beta$  e envolvendo uma homólise C-C, leva à formação de etileno. Já os formiatos são oxidados por reações envolvendo a abstração de um hidrogênio do grupo metilênico na posição  $\alpha$  ao oxigênio, reação que leva à formação de um hidroperóxido secundário.

Kasczmarek e cols. tem estudado a degradação por irradiação UV do poli(óxido de etileno) e dos seus complexos com sais inorgânicos, tais como o poli(óxido de etileno)- $\text{CuCl}_2$  e o poli(óxido de etileno)- $\text{FeCl}_3$ . [60, 66, 67] Estes pesquisadores observaram que o poliéter apresenta uma baixa estabilidade sob irradiação UV, e que o complexo apresenta uma maior velocidade de foto-oxidação que o polímero puro. Essas pesquisas demonstraram que o  $\text{CuCl}_2$  atua como um foto-iniciador devido à produção dos radicais  $\text{Cl}\cdot$ , os quais abstraem um átomo de hidrogênio do grupo metilênico, conduzindo à rápida auto-oxidação do material na presença de oxigênio atmosférico.

Como foi comentado no capítulo I todos os materiais submetidos à irradiação sofrem uma perda das propriedades químicas e/ou físicas. Entre as modificações mais evidentes tem-se a formação de cor, como no caso dos polímeros que apresentam como substituinte um átomo de cloro, entre eles o poli(cloreto de vinila) e o poli(cloropreno). [19, 20] Estes materiais adquirem uma coloração amarelada e vermelha após um determinado tempo de degradação, devido à formação de ligações duplas na cadeia principal. Isso ocorre devido ao deslocamento da absorção de luz para a região do visível ser proporcional ao comprimento da conjugação das duplas ligações. Sendo que quanto maior a seqüência de ligações duplas conjugadas mais intensa é a cor. O átomo de cloro próximo ao defeito da

cadeia polimérica (cloro alílico) é lábil e se desprende da cadeia com muita facilidade. O radical formado ataca a cadeia principal subtraindo um átomo de hidrogênio e originando uma molécula de ácido clorídrico (deidrocloração), que atua como catalisador da degradação do material, e o processo se torna auto-catalítico. [20] No caso dos polímeros derivados da epícloridrina, pode ser esperado que ocorra também um processo de deidrocloração durante a foto-oxidação.

Como foi apresentado no capítulo I, como não é possível evitar a degradação de um material polimérico é necessário adicionar estabilizantes a fim de retardar ao máximo esse processo. Nesse período o antioxidante é consumido, como é o caso dos captadores de peróxido ou supressores de radicais livres, ou desativado por outros processos, como na reação com os radicais livres para os absorvedores de UV. Assim, o conhecimento detalhado do mecanismo da foto-degradação oxidativa de um polímero é essencial para que se possa propor um foto-estabilizante que proporcione uma maior vida útil a este material polimérico.

## III.2- Parte Experimental

### III.2.1- Preparação da amostra e degradação foto-oxidativa

A amostra de Epichlomer-C, poli(epícloridrina-co-óxido de etileno) 50/50, cedida pela Daiso Co. Ltda. (Osaka-Japão), foi purificada por dissolução em  $\text{CHCl}_3$  (Merck, p.a.) e coagulação em  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Merck, p.a.). Posteriormente, foi filtrada e lavada com  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Esse procedimento foi realizado três vezes para todas as amostras utilizadas nesta etapa do trabalho. Filmes com área de  $3,14 \text{ cm}^2$  e  $40 \pm 1 \text{ }\mu\text{m}$  de espessura foram obtidos por *casting* sobre disco de Teflon a partir de uma solução do polímero em  $\text{CHCl}_3$ . Os filmes foram retirados do Teflon em  $\text{N}_2$  líquido, fixados em anéis de Teflon e secos utilizando-se bomba de vácuo por 48 h.

Os filmes foram foto-degradados ao ar à temperatura ambiente utilizando-se uma lâmpada High-Borax Ultraviolet Germicidal, Yaming Lighting, com intensidade de  $3,51 \text{ mW cm}^{-2}$  a 254 nm na posição da amostra. A formação dos produtos de oxidação foi monitorada por espectroscopia de infravermelho (FTIR) em um espectrofotômetro Bomem Modelo B100 a intervalos de tempo regulares. A análise foi realizada em triplicata.

Os cálculos de absorvância para determinar o índice de carbonila e de hidroxila foram realizados pelo método da linha de base, onde o valor da absorvância foi obtido dividindo-se o logaritmo da razão entre a distância da linha de base ao zero de transmitância no espectro pela distância do pico até o zero de transmitância, ver figura III.2. O índice de carbonila (IC) foi calculado dividindo-se a absorvância da banda de carbonila ( $1728\text{ cm}^{-1}$ ) pela absorvância da banda de referência ( $1342\text{ cm}^{-1}$ ), equação III.1, III.2 e III.3. [68] Já o índice de hidroxilas e hidroperóxidos foi calculado dividindo-se a absorvância a  $3480\text{ cm}^{-1}$  pela absorvância da banda de referência.

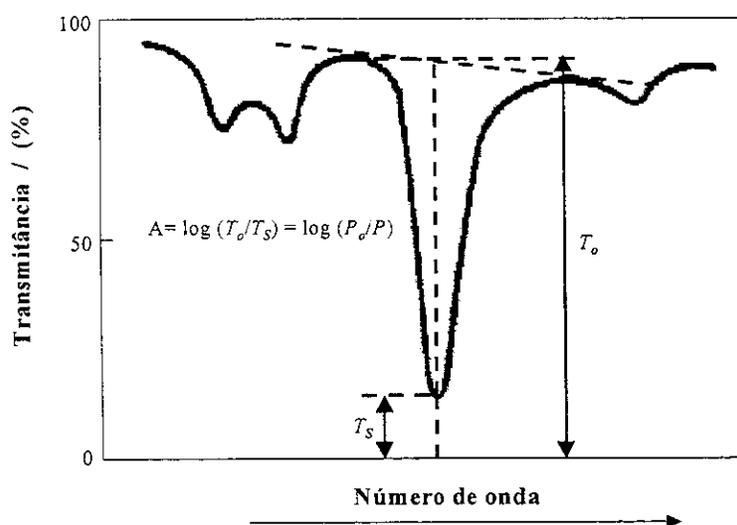


Figura III.2: Cálculo da absorvância no espectro de FTIR.

Portanto, tem-se que:

$$IC = \frac{Abs_{1728}}{Abs_{1342}} = \frac{\epsilon_{1728} l [C=O]}{\epsilon_{1342} l [C-H]} \quad (\text{eq. III.1})$$

Como,

$$\frac{\epsilon_{1728}}{\epsilon_{1342}[C-H]} = \text{Constante} = k \quad (\text{eq. III.2})$$

Obtém-se que:  $IC = k [(C=O)] \quad (\text{eq. III.3})$

Onde,  $Abs_{1718}$  é a absorbância relacionada ao  $\nu_{C=O}$ ,  $Abs_{1342}$  é a absorbância relacionada à  $\nu_{C-H}$  dos grupos  $CH_2$ ,  $\epsilon$  é o coeficiente de extinção molar,  $l$  é o caminho óptico,  $[C=O]$  é a concentração de carbonila e  $[C-H]$  é a concentração de ligações  $[C-H]$ .

Portanto o IC foi obtido calculado pela equação III.4.

$$IC = \frac{-\log [T_o/T_s]_{C=O}}{-\log [T_o/T_s]_{C-H}} \quad (\text{eq. III.4})$$

### III.2.2- Reação de derivatização

Os filmes do elastômero foram foto-degradados em ar por diferentes tempos e, posteriormente, foram colocados em contato com  $NH_3$  por 24 h. O  $NH_3$  foi obtido por aquecimento de uma solução de  $NH_4OH$ . Espectros de infravermelho foram realizados antes e depois dos filmes terem sido submetidos à reação de derivatização. Esta análise foi feita em triplicata.

### III.2.3- Irradiação dos filmes de Epichlomer-C sob atmosfera de inerte

Os filmes de Epichlomer-C (triplicata) foram irradiados por determinado tempo em presença de oxigênio atmosférico, sendo registrados espectros de FTIR antes e depois da irradiação com luz UV. Estes filmes foram posteriormente introduzidos em um sistema de vidro para sua degaseificação por meio de evacuação e enchimento com argônio, três vezes consecutivas. Em seguida, foi reiniciada a foto-degradação dos filmes sob vácuo por um tempo determinado através da janela de quartzo presente no sistema. Após irradiação foi registrado novamente um espectro de FTIR.

### III.2.4- Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As massas molares médias das amostras do elastômero antes e após irradiação UV foram determinadas por GPC em um cromatógrafo Waters equipado com três colunas em série (Styragel® HR 5E Water, faixa de massa molar efetiva  $10^3$  a  $10^6$ ) e um detector de índice de refração Waters Modelo 410. Soluções contendo 1% m  $v^{-1}$  foram preparadas em THF (Aldrich, g.c.). Alíquotas de 100  $\mu L$  destas soluções foram injetadas. THF foi

utilizado como fase móvel a um fluxo de 1 ml min<sup>-1</sup>. A curva de calibração foi feita com padrões de poliestireno (Sigma) e o programa Millennium da Waters, anexo I. Este estudo foi realizado em triplicata.

#### III.2.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície dos filmes foi analisada através de MEV no microscópio eletrônico JEOL modelo JSM T-300, antes e após a foto-oxidação. As amostras foram metalizadas utilizando-se uma liga de Au e Pd, em um metalizador Baltec Modelo MED 020. Para cada tempo de degradação foram estudados três filmes de Epichlomer-C.

#### III.2.6- Estabilização da Epichlomer-C

Os filmes foram preparados e fotodegradados como descrito na seção III.2.1, sendo adicionado o foto-estabilizante para uma concentração final de 0,1% (m/m). Os foto-estabilizantes nesta parte do trabalho foram: o Tinuvin<sup>®</sup> 770 DF (bis[2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil] sebacato), o Chimmassorb<sup>®</sup> 944 FD e o Tinuvin<sup>®</sup> P (2-[2H-benzotriazol-2-il]-*p*-cresol), fornecidos pela CIBA GEIGY QUÍMICA S.A, figura III.3. Esses estudos de estabilidade foram feitos em triplicata.

Para o estudo do efeito da concentração do Tinuvin P<sup>®</sup> no elastômero, filmes de Epichlomer-C (três) foram preparados como descrito na seção III.2.1 adicionando-se o foto-estabilizante a uma concentração final de 0,2, 0,4 e 0,6 %, (m/m) e foto-degradados como descrito na mesma seção.

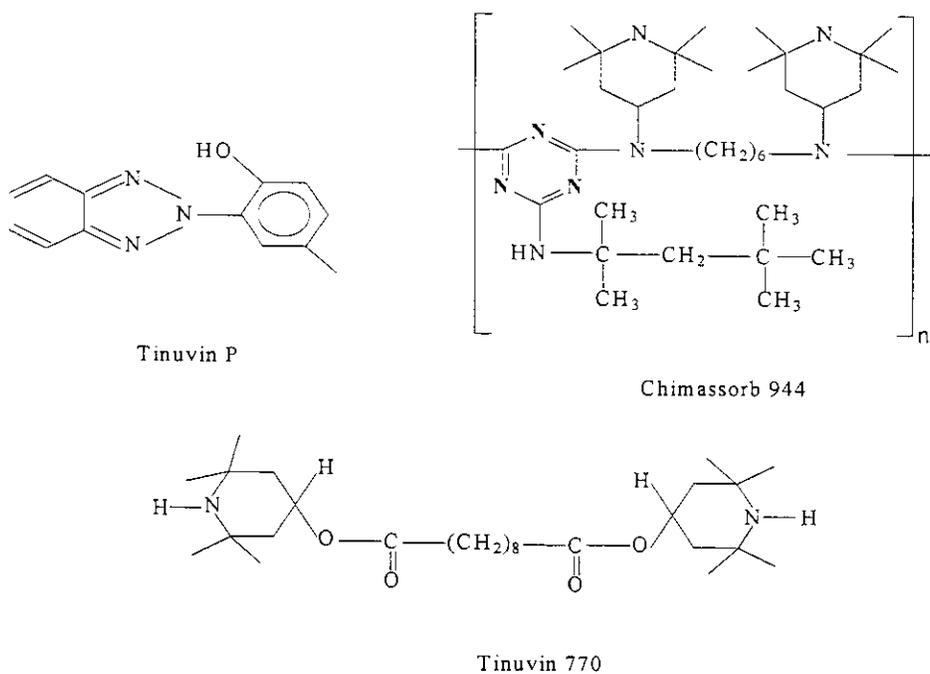


Figura III.3: Estrutura química dos foto-estabilizantes estudados: Tinuvin<sup>®</sup> 770 DF, Chimassorb<sup>®</sup> 944 FD e Tinuvin<sup>®</sup> P.

### III.3- Resultados e Discussão

#### III.3.1- Estudo da degradação foto-oxidativa

No estudo da foto-oxidação da Epichlomer-C foram observadas notáveis mudanças no espectro de infravermelho dos filmes em função do tempo de irradiação, figura III.4 (a). Na figura III.4 (b e c) mostramos a evolução do espectro de FTIR com diferentes tempos de irradiação, destacando as regiões entre 3750 - 3050 e 1800 - 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Na figura III.4 (b) foi observada uma nova banda entre 3100-3600  $\text{cm}^{-1}$ , a qual tem um máximo a 3480  $\text{cm}^{-1}$ . A intensidade desta banda aumenta com o tempo de irradiação e é típica de grupos hidroperóxidos e hidroxilas com hidrogênio associado e não associado, os quais não podem ser distinguidos. Na figura III.4 (b) pode-se também observar a existência de franjas de interferência entre 3100 e 3375  $\text{cm}^{-1}$ , que permitem medir a mudança na espessura do filme durante a irradiação. [69] Entretanto, neste estudo isso não foi possível devido à variação do índice de refração do elastômero durante a degradação foto-oxidativa. [70, 71] Essa variação pode ser atribuída ao fato de que a foto-oxidação produz a formação de novos

grupos funcionais, cisão de cadeias e/ou formação de produtos voláteis. Isso conduz a um rearranjo das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, à formação de um filme mais compacto. A figura III.4 (c) mostra os resultados da análise espectral na região da carbonila. Nesta figura observa-se uma nova banda a  $1728\text{ cm}^{-1}$ , a qual aumenta continuamente durante a irradiação UV. Ao mesmo tempo é também observado o desenvolvimento simultâneo de uma absorção a  $1754\text{ cm}^{-1}$ . A primeira banda é atribuída a cetonas alifáticas, ácidos carboxílicos, formiatos e lactonas, e a segunda a perácidos, grupos ésteres e peroxi-ésteres. Resultados quantitativos não podem ser obtidos pela medida da diminuição da absorbância da  $\nu_{\text{C-O-C}}$  em  $1115\text{ cm}^{-1}$  já que esta é muito intensa, mesmo para filmes finos, devido ao alto coeficiente de extinção.

Neste estudo de degradação foto-oxidativa deve ressaltar-se que, a cinética de oxidação do elastômero ocorre sem uma limitação na velocidade de difusão do oxigênio na matriz polimérica. Isso devido ao fato de que os filmes utilizados apresentavam uma espessura de  $40\text{ }\mu\text{m}$ , permitindo que a oxidação ocorresse homogeneamente. Para filmes com espessura acima deste valor é observado um desvio da linearidade, entre a absorbância e espessura, devido a uma escassez de oxigênio. [19]

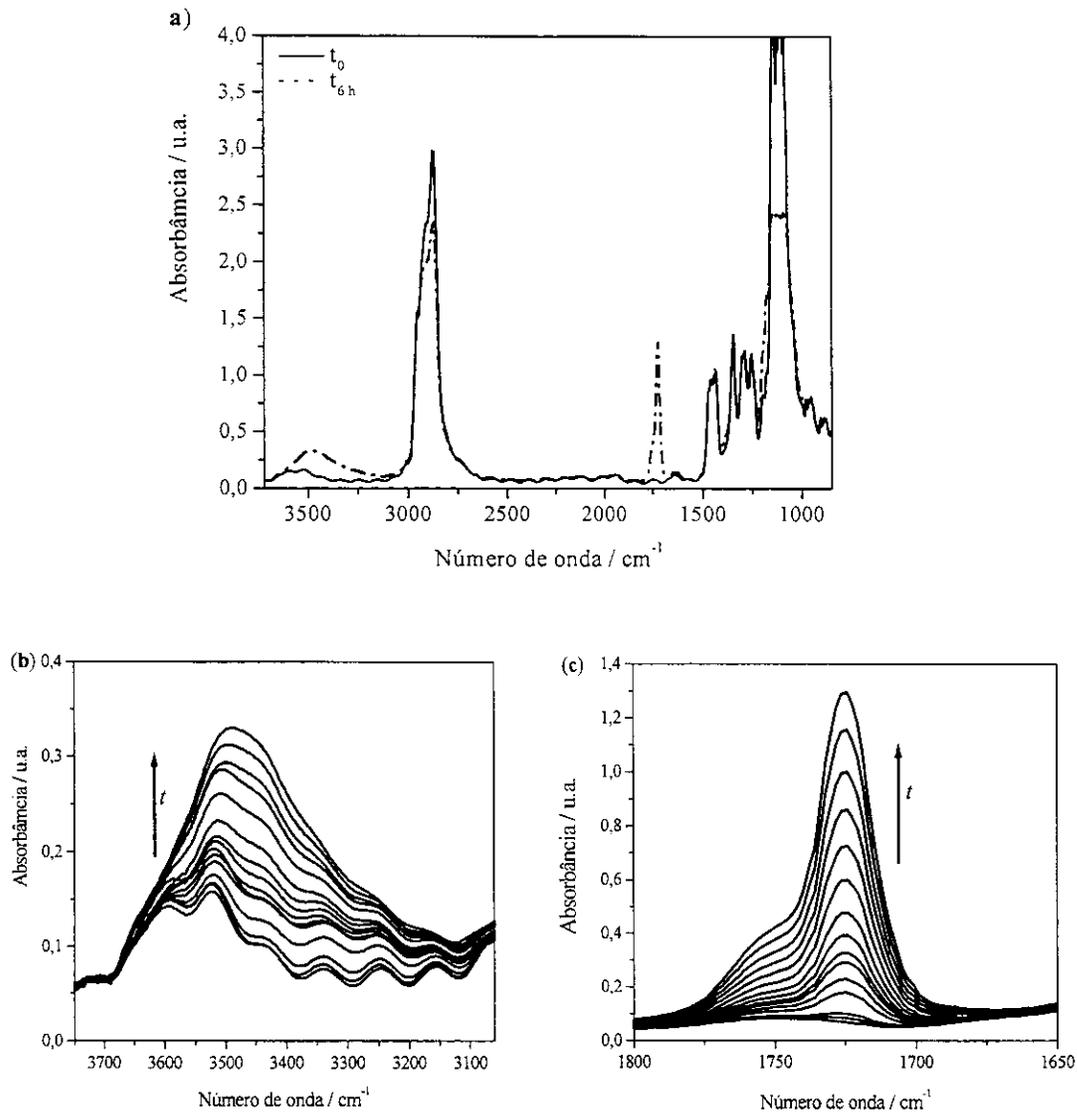


Figura III.4: (a) Espectro de FTIR da Epichlomer-C original e após 6 h de irradiação UV, (b) variação do espectro de FTIR na região correspondente à  $\nu_{\text{O-H}}$  e (c) variação do espectro de FTIR na região correspondente  $\nu_{\text{C=O}}$  em função do tempo de irradiação UV.

A cinética de formação dos grupos carbonila e hidroxil/hidroperóxido durante a foto-oxidação foi determinada utilizando-se os dados dos espectros de infravermelho (FTIR), figura III.5. A curva do índice de carbonila mostra um tempo de indução de aproximadamente  $\approx 2$  h, no entanto, a curva do índice de hidroxil/hidroperóxidos mostra um tempo de indução mais curto,  $\approx 1,75$  h, de acordo com o método tradicional de obtenção do tempo de indução para polímeros. Entretanto, se consideramos como o tempo

de indução o período durante o qual não se observa mudança no espectro de infravermelho do material polimérico (absorbância  $\leq 0,02$ ), como considerado por Commereuc e cols., [72] tem-se que para a Epichlomer-C, tanto o índice de carbonila como o de hidroxil/hidroperóxidos apresentam um tempo de indução de 35 min.

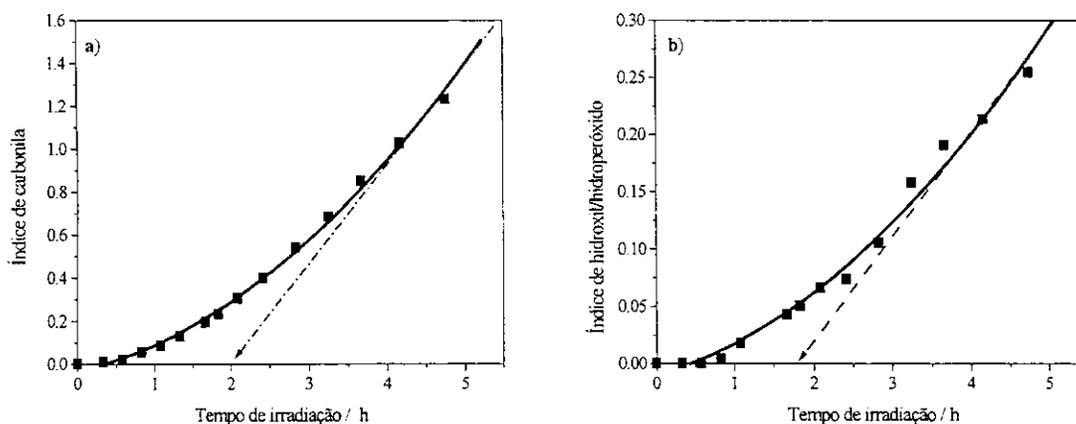


Figura III.5: (a) Índice de carbonila e (b) índice de hidroxil/hidroperóxidos durante a foto-oxidação da Epichlomer-C.

Para esclarecer se os grupos contendo carbonila são formados no elastômero a partir de hidroperóxidos, filmes pré-oxidados foram irradiados em atmosfera inerte (argônio) e analisados por FTIR. Após a irradiação, foi observada uma diminuição da intensidade de absorção  $\nu_{O-H}$  e um incremento da intensidade de absorção  $\nu_{C=O}$ , figura III.6 (a). Estes resultados indicam que, na ausência de oxigênio ocorre uma decomposição de hidroperóxidos com a conseqüente formação de produtos contendo grupos carbonila. Para estudar os tipos de grupos carbonila que são formados durante a foto-degradação do elastômero, filmes foto-oxidados foram submetidos a reações de derivatização com  $NH_3$  e, subseqüentemente, foram analisados por FTIR. [73,74] Esta reação levou a uma diminuição da intensidade de absorção entre  $1700$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$ , a um incremento na banda de absorção a  $1630\text{ cm}^{-1}$ , e à formação de uma nova banda a  $1690\text{ cm}^{-1}$ , figura III.6 (b). Este estudo indicou a ocorrência de conversão de ácidos carboxílicos a sais de amônio e a conversão de éster a amidas, respectivamente. Além disso, tem-se que os grupos formiato dos finais da cadeia reagem com o  $NH_3$  para formar formamida, os quais também apresentam uma absorbância a  $1680\text{ cm}^{-1}$ . A formação de grupos éster, no material polimérico, que ocorre

através da reação de condensação de ácidos carboxílicos com álcoois, contribui significativamente para a concentração de grupos éster em um material polimérico oxidado. [75] O estudo de derivatização permitiu também confirmar a presença de ácidos carboxílicos no elastômero após irradiação, indicando a ocorrência de reações cisões de cadeia durante o processo foto-oxidativo.

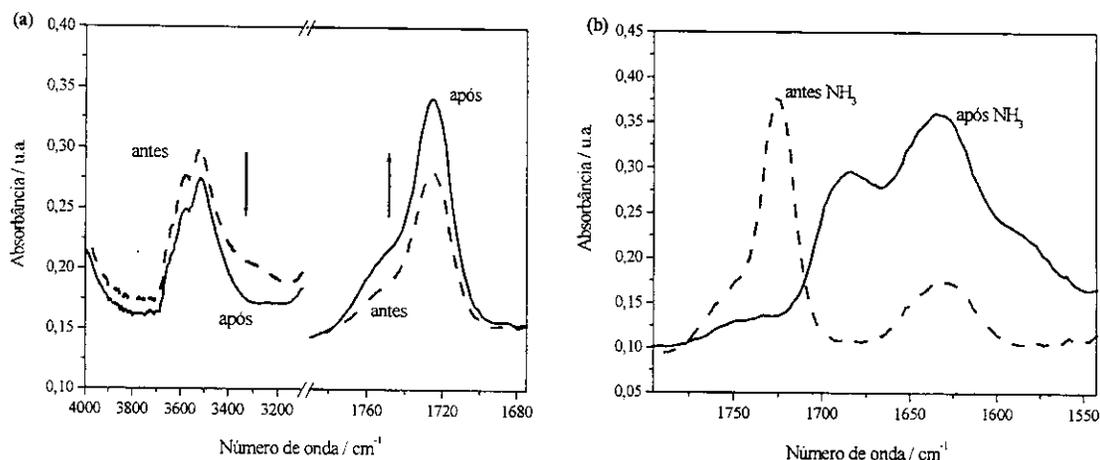


Figura III.6: (a) Espectro de infravermelho (FTIR) do filme da Epichlomer-C foto-oxidado irradiado em uma atmosfera oxidante por 1,5 h, e após irradiação em atmosfera inerte por 5 h e (b) espectro de infravermelho (FTIR) do filme do elastômero foto-oxidado antes e após reação de derivatização com  $\text{NH}_3$ .

O estudo da variação da massa molar do elastômero foi realizado por GPC antes e após irradiação UV, curvas de GPC apresentadas no anexo I. Neste estudo foi observado que a massa molar do elastômero ( $M_w$ ) diminui exponencialmente durante as duas primeiras horas de foto-degradação (parte I) de  $1 \times 10^6$  a  $4,75 \times 10^5$ , uma diminuição de aproximadamente uma ordem de grandeza, figura III.7. Após este período, a  $M_w$  permanece constante. A partir dos resultados obtidos torna-se evidente a existência de reações de cisões de cadeia durante a degradação. A diminuição exponencial da  $M_w$  é devida a uma reação auto-catalítica como resultado dos radicais livres formados durante a degradação. Este elastômero é foto-quimicamente mais instável que o poli(óxido de etileno), o qual apresenta uma diminuição da massa molar de 81870 para 67730  $\text{g mol}^{-1}$  e 58260  $\text{g mol}^{-1}$  após 2 e 4 h de irradiação, respectivamente. [66] Além disso, o elastômero apresenta maior estabilidade que o poli(óxido de etileno) dopado com  $\text{NiCl}_2$ , o qual apresenta uma diminuição da massa molar de 81870 para 16170  $\text{g mol}^{-1}$  após 4 h de irradiação. [66]

Portanto, a alta instabilidade do elastômero pode ser atribuída principalmente ao grupo clorometilênico da unidade co-monomérica e às interações dipolo-dipolo entre o oxigênio e os grupos metilênicos vizinhos de ambas unidades co-conoméricas.

A variação da polidispersidade das amostras do elastômero, irradiadas em diferentes tempos, também é mostrada na figura III.7. Pode-se observar uma diminuição durante os primeiros 30 min seguida por um incremento na primeira etapa (parte I) da degradação. Após este tempo a polidispersidade permanece praticamente constante. Isso significa que, apesar de haver um predomínio das reações de cisão de cadeia, existe uma recombinação de radicais na matriz polimérica. Estas reações são uma consequência da difusão dos radicais, e sua recombinação é facilitada pela alta flexibilidade das cadeias poliméricas do elastômero. Um incremento na polidispersidade também foi observado por Kaczmarek *et al.* ao estudarem o poli(óxido de etileno) puro e o dopado com sais inorgânicos. [66]

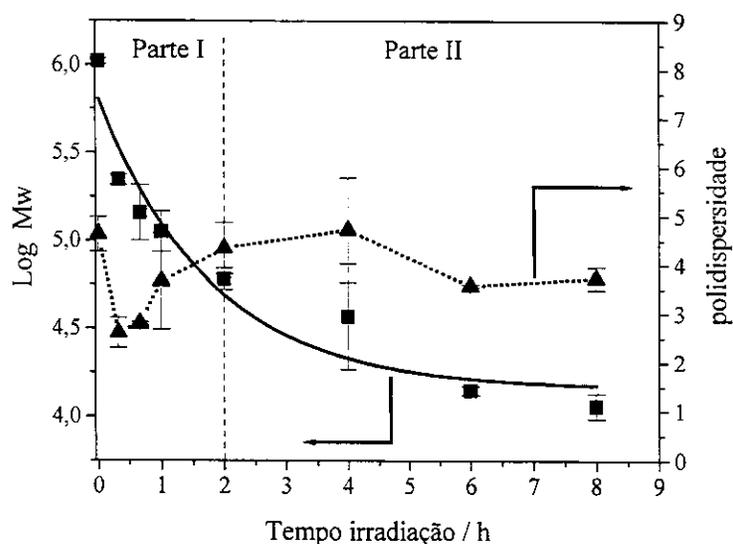


Figura III.7: Logaritmo da massa molar média (■) e da polidispersidade da Epichlomer-C (▲) em função do tempo de irradiação.

A reação de cisão da cadeia polimérica após irradiação UV pode ser expressa em termos do número de cisões por grama de material ( $N_t$ ), equação III.5, onde,  $M_{nt}$  e  $M_{no}$  são os valores das massas molares médias em número para um tempo  $t$  e antes da exposição à irradiação, respectivamente. [76]

$$N_t = 1/M_{nt} - 1/M_{no}, \quad (\text{eq. III.5})$$

As reações de cisão de cadeia podem também ser expressas como o número médio de cisões de cadeia ( $S$ ) por molécula, equação III.6, onde,  $M_n(0)$  e  $M_n(t)$  correspondem à massa molar média em número do polímero antes e após tempo  $t$  de irradiação, respectivamente. [77,78]

$$S = [M_n(0) / M_n(t)] - 1 \quad (\text{eq. III.6})$$

Para este estudo foi observado que  $N_t$  ou  $S$  do elastômero, aumenta exponencialmente nas primeiras duas horas de irradiação, e após este período observou-se que o  $N_t$  e  $S$  aumenta linearmente, figura III.8. Kaczmarek e cols. também observaram este comportamento ao estudar a foto-oxidação do poli(óxido de etileno) dopado com 1 % (m/m) de  $\text{NiCl}_2$ , sendo o número de cisões por molécula 4 a 8 vezes maiores que o poli(óxido de etileno) degradado por 1 e 4 h, respectivamente. [66] Estes pesquisadores observaram que o  $\text{NiCl}_2$  pode, sob irradiação UV, sofrer foto-redução a Ni (I) ou foto-oxidação a Ni (III) formando, portanto, dois complexos diferentes e um radical  $\text{Cl}^\cdot$ . Desta forma, os radicais  $\text{Cl}^\cdot$ , os quais são muito reativos, iniciam o processo de degradação do poli(óxido de etileno) pela abstração de um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica.

Com os resultados obtidos neste estudo pode-se propor que, de forma similar ao poli(cloreto de vinila), PVC, a foto-degradação do elastômero é causada pelo radical cloro, formado durante a irradiação e proveniente das unidades epicloridrina. O radical cloro ( $\text{Cl}^\cdot$ ) é o responsável pela abstração de hidrogênio das unidades de óxido de etileno, processo denominado de deidrocloração, conduzindo à formação de diferentes tipos de radicais alquílicos. Esses radicais reagem com oxigênio molecular formando radicais peróxidos, hidroperóxidos e outros produtos de degradação, figura III.9.



A degradação foto-oxidativa do elastômero também foi analisada por MEV para se detectar as mudanças da superfície polimérica causadas pela irradiação UV. Neste estudo, apesar do procedimento de preparação das amostras (*casting*), os filmes não apresentaram microporos, figura III.10 (a), indicando a boa afinidade entre o elastômero e o solvente escolhido. [79] Além disso, na análise por SEM foram observadas microrrachaduras sobre a superfície após um tempo relativamente curto de foto-degradação (4 h), figura III.10 (b), as quais aumentam com o tempo de irradiação, levando ao rompimento do filme após 6 h, figura III.10 (c). Isso pode ser devido ao fato de que o rompimento das cadeias poliméricas produz fragmentos que ocupam um volume maior que a macromolécula original. Desta forma, as tensões apresentadas pelo material envelhecido são as responsáveis pela formação das rachaduras. Este tipo de fenômeno também foi observado por Kaczmarek na foto-oxidação de filmes poliméricos de PVC e PEI. [79, 80] Estes filmes poliméricos apresentaram rachaduras, bolhas e buracos de diferentes tamanhos e formas na superfície do filme após irradiação com luz UV devido à produção de compostos voláteis.

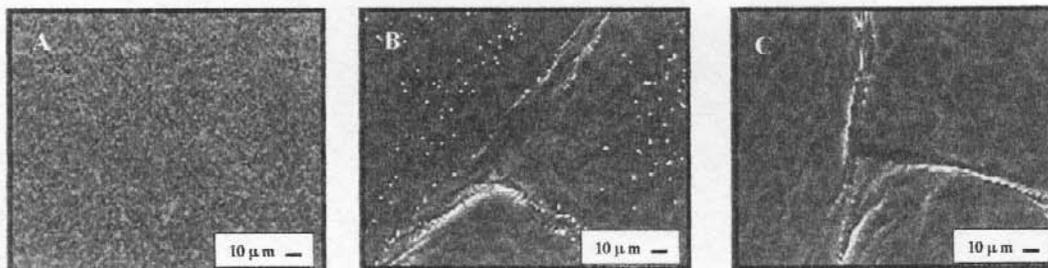


Figura III.10: Micrografias eletrônicas de varredura de filmes da Epichlomer-C: A) não degradado, B) irradiado por 4 h, e (C) irradiado por 6h. (aumento de 500x).

### III.3.2- Estudo da foto-estabilização

O estudo de diferentes tipos de foto-estabilizantes para o elastômero foi realizado através de espectroscopia de infravermelho (FTIR) e do cálculo do índice de carbonila. A figura III.11 apresenta a variação do índice de carbonila para o elastômero contendo diferentes tipos de estabilizantes na concentração de 0,1 % m/m. A partir destas curvas foi obtido o valor do tempo de indução para o polímero com cada foto-estabilizante. O estudo indicou que o Tinuvin<sup>®</sup> 770 não apresenta um efeito estabilizante no elastômero devido ao período de indução ser menor que o apresentado pelo elastômero sem estabilizante (1,45 h).

Para o Chimmassorb<sup>®</sup> 944 e Tinuvin<sup>®</sup> P obteve-se um efeito estabilizante com um tempo de indução de carbonila de 1,9 e 2,4 h, respectivamente.

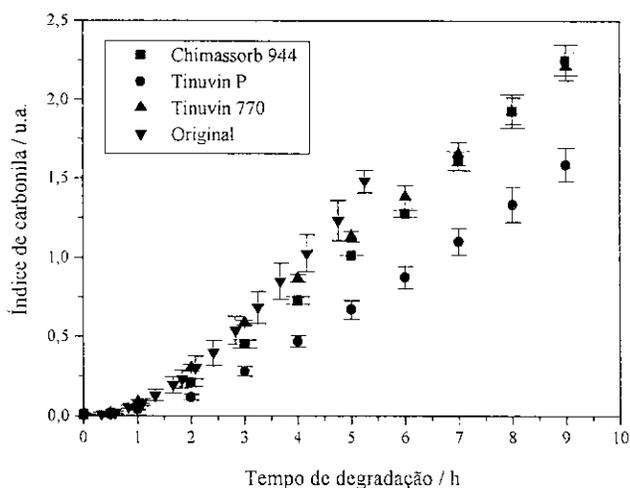


Figura III.11: Gráfico do índice de carbonila em função do tempo de degradação foto-oxidativa para a Epichlomer-C pura e na presença de diferentes tipos de estabilizantes.

A baixa capacidade de estabilização do Tinuvin<sup>®</sup> 770, que deveria estar agindo na etapa de propagação do processo de degradação, visto que é um supressor de radicais, pode ser devida à incompatibilidade do estabilizador com a matriz polimérica e/ou ao efeito pró-oxidante. [81] Além disso, tem sido reportado na literatura que, em materiais poliméricos estabilizados com Hals expostos em meio ácido (principalmente ácidos halogenados voláteis) ocorre a formação de sais de amina, o que leva a um prejuízo do desempenho deste tipo de estabilizante. A formação de sais de amina do Hals evita que o estabilizador seja convertido a sua forma ativa (radical nitroxi e alcoxiamina). [82, 83] Isso pode estar acontecendo neste estudo, já que durante a foto-oxidação da Epichlomer-C tem-se a formação de HCl.

Sinturel e cols. propuseram, através de estudos de derivatização e espectroscopia de infravermelho, a estrutura do complexo intramolecular entre a carbonila do grupo éster e o sal de amina formado sob irradiação UV, figura III.12. [82] De acordo com estes pesquisadores a formação desse complexo envolve a modificação da conformação do ciclo piperidínico.

A ação estabilizante do Chimassorb<sup>®</sup> 944 sobre a Epichlomer-C deve-se à estrutura química deste composto, que impede a modificação da conformação do ciclo piperidínico. O estabilizante reage com os radicais alquílicos, produzidos durante a oxidação da cadeia polimérica, formando o éter hidroxilamina. [84]

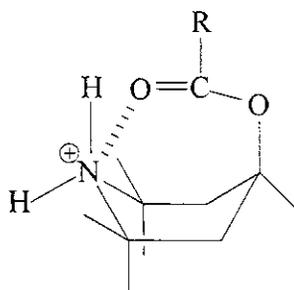


Figura III.12 Estrutura do complexo intramolecular entre a carbonila do grupo éster e o sal de amina formado sob irradiação UV para estabilizador tipo Hals.[82]

O efeito estabilizante do Tinuvin<sup>®</sup> P é devido à radiação UV absorvida ser convertida em calor figura III.13. Ressaltando-se que a molécula do estabilizante não é consumida durante a exposição. [26, 85] Já no estudo do efeito da concentração do Tinuvin<sup>®</sup> P sobre a estabilidade do elastômero, foi observado que mesmo que se aumente a concentração do estabilizante o tempo de indução da oxidação permanece constante, figura III.14 (a). Entretanto, após o período de indução (aproximadamente após 2 h de irradiação) foi observado que a cinética de degradação do elastômero fica mais lenta a medida que há um aumento na concentração de estabilizante, devido à diminuição do índice de carbonila. Realizando-se um estudo do coeficiente angular de cada curva obtida na figura III.14 (a) após 2 h de irradiação, observou-se que existe uma diminuição linear da velocidade de degradação à medida que se incrementa a concentração de Tinuvin<sup>®</sup> P no elastômero, figura III.14 (b).

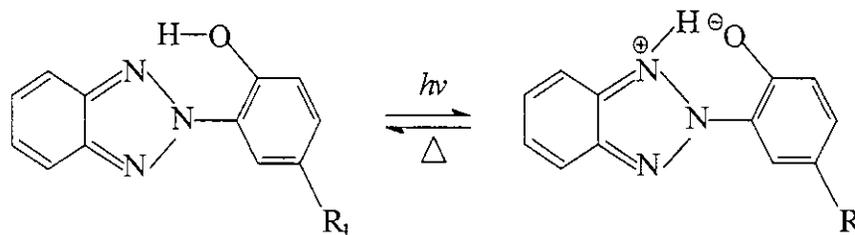


Figura III.13: Estabilização da radiação UV pelo estabilizante Tinuvin<sup>®</sup> P, tautomerismo ceto-enólico. [26]

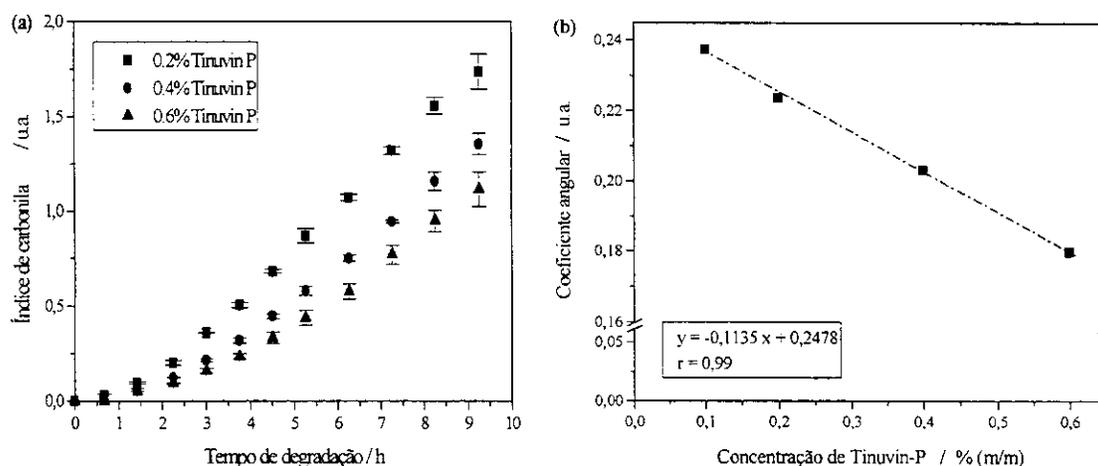


Figura III.14: (a) Gráfico da variação do índice de carbonilas dos filmes da Epichlomer-C em função do tempo de degradação oxidativa na presença de diferentes concentrações de Tinuvin<sup>®</sup> P, e (b) Gráfico da variação do coeficiente angular obtido para curva do gráfico III.14 (a), após 2 h de irradiação, em função concentração de Tinuvin<sup>®</sup> P.

#### III.4- Conclusões

O processo foto-oxidativo da Epichlomer-C foi estudado por espectroscopia de infravermelho, cromatografia de permeação em gel e microscopia eletrônica de varredura. Através dos dados obtidos podemos afirmar que a aceleração do processo foto-oxidativo da Epichlomer-C, formando produtos contendo grupos carbonílicos, carboxílicos, hidroxílicos, ésteres, se deve à presença do grupo clorometilênico e às ligações C-O nas unidades comonoméricas. O processo de degradação se inicia através da formação de radicais livres, os

quais participam de uma reação em cadeia com formação posterior dos produtos de degradação.

Quanto à seqüência de reações que ocorrem durante o processo foto-oxidativo com a conseqüente formação de produtos, podemos afirmar que os hidroperóxidos se formam na etapa inicial do processo degradativo, os quais se decompõem formando grupos cetonas e ácidos carboxílicos.

A adição do foto-estabilizante Tinuvin<sup>®</sup>-P aumenta o tempo de indução da foto-oxidação da Epichlomer-C, entretanto aumentando-se a concentração deste estabilizante não há mudança no tempo de indução, mas a velocidade de formação de grupos carbonila nas cadeias poliméricas diminui.

## **CAPÍTULO IV - DEGRADAÇÃO TÉRMICA E TERMO-OXIDATIVA**

“A COISA MAIS BELA QUE O HOMEM PODE EXPERIMENTAR É O MISTÉRIO. É ESSA EMOÇÃO FUNDAMENTAL QUE ESTÁ NA RAIZ DE TODA CIÊNCIA E DE TODA ARTE.”

ALBERT EINSTEIN

(1879-1955)

## IV – DEGRADAÇÃO TÉRMICA E TERMO-OXIDATIVA

## IV.1- Introdução

Os estudos de eletrólitos poliméricos constituídos de P(EO-EPI) e NaI/I<sub>2</sub> tem sido realizados buscando-se a aplicação destes em células foto-eletróquímicas, uma vez que este sal proporciona uma boa condutividade iônica e atua como par redox. Nesses estudos foi verificado que a condutividade do P(EO-EPI)-NaI/I<sub>2</sub> era comparável à obtida com outros sais e ainda, que apresentava estabilidade térmica até 300 °C. [5]

Apesar da importância tecnológica da poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), o mecanismo de degradação térmica e termo-oxidativa não foi totalmente descrito na literatura. No entanto, de acordo com a estrutura química apresentada no capítulo anterior, sugere-se que durante a degradação térmica o material não somente degrade como os poliéteres, mas também que ocorra uma reação de deidrocloração.

A degradação térmica de materiais poliméricos é devida à ruptura das ligações químicas, produto do efeito da temperatura, que ocorre quando a energia térmica adicionada ao sistema é superior à energia das ligações intramoleculares. Em geral, a degradação térmica pode ocorrer através de três tipos de mecanismos: (i) rompimento de ligações na cadeia principal, o qual produz diminuição da massa molecular e evolução de produtos gasosos de baixa massa molar, (ii) reações intramoleculares que provocarão ciclizações, eliminações ou reticulações, e (iii) despolimerização, processo que leva à quebra de ligações na cadeia principal formando monômeros (reação em cadeia). Apesar destes mecanismos de degradação serem descritos separadamente, eles não são totalmente independentes. [19,21]

Atualmente, é conhecido que os poliéteres podem apresentar diferentes mecanismos de degradação térmica. Isso é devido ao fato de que tanto o mecanismo iônico quanto o radicalar são os responsáveis pela degradação. No entanto, polímeros obtidos por condensação degradam geralmente por um mecanismo iônico devido à presença de grupos funcionais polares. [86] A degradação térmica do poli(óxido de metileno) ou poli(formaldeído), o poliéter mais simples, apresenta um mecanismo tipo *unzip*, que conduz à formação de monômeros. [86-88] Entretanto, quando a degradação térmica é catalisada por um agente doador de prótons, são formados oligômeros cíclicos *via* uma reação de troca intramolecular. [86] A degradação térmica de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de

propileno) envolve uma eliminação de hidrogênio e uma etapa de clivagem da ligação C-O com abstração de hidrogênio, que leva à formação de aldeídos, éteres e álcoois com grupos finais saturados (metilênicos) e insaturados (olefínicos), figura IV.1. [89, 90]

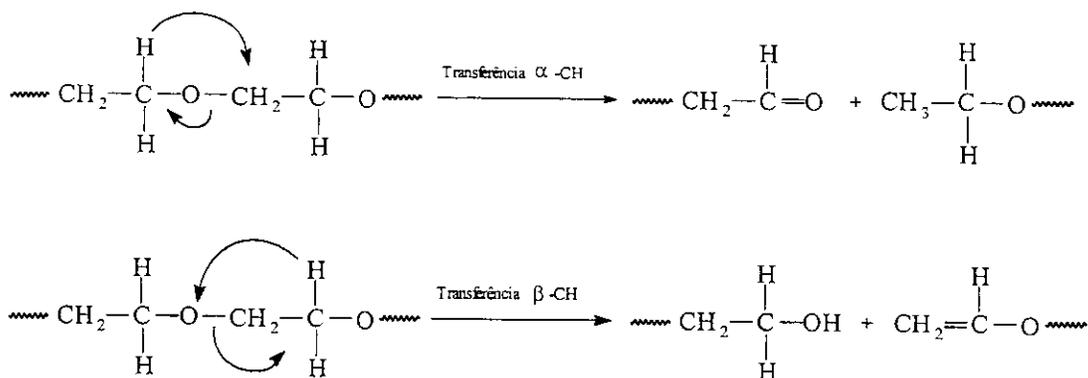


Figura IV.1: Mecanismo de transferência de um átomo de hidrogênio na cadeia polimérica durante a degradação térmica de poliéteres.

Tem sido reportado por vários pesquisadores que a ligação mais fraca na cadeia principal dos poliéteres, e a mais susceptível a cisão a baixas temperaturas, é a ligação C-O, correspondendo a 322 kJ mol<sup>-1</sup>. A diferença de 20 kJ mol<sup>-1</sup> nas energias de ligação entre as ligações C-O e C-C (342 kJ mol<sup>-1</sup>), implica em que elas sofrerão cisão a velocidades comparáveis, mas em temperaturas que diferem em 50 °C. [91]

Devido à estrutura química da poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), pode ser esperado que durante degradação térmica deste material exista a formação de HCl, como ocorre para polímeros clorados como o poli(cloropreno) [92] e o poli(cloreto de vinila), PVC [93,94].

A degradação térmica do PVC, que leva à formação de seqüências de polienos conjugados com evolução de HCl, é uma reação em cadeia, e o mecanismo de degradação é particularmente denominado eliminação *zipper*. [93] O mecanismo para as diferentes etapas de reação é ainda controverso, sendo propostos mecanismos via radical, iônico e molecular baseados diferentes evidências experimentais. No entanto, dois tipos de mecanismos via radical tem sido particularmente discutidos. De acordo com Winkler [95] e Stronger e col. [97] o início da degradação via radicalar é proveniente dos resíduos do catalisador utilizado durante a polimerização e/ou dos radicais gerados durante a degradação da cadeia

polimérica que atacam o hidrogênio metilênico. Segundo estes pesquisadores, o macroradical formado elimina um átomo de cloro lábil para formar uma dupla ligação, e o radical cloro abstrai outro átomo de hidrogênio do grupo metilênico adjacente gerando um novo radical.

Diferentes técnicas têm sido utilizadas para o estudo do mecanismo de degradação térmica dos materiais poliméricos. No entanto, na última década a técnica pirólise-GC-MS tem sido amplamente utilizada. [97, 98] Isto se deve ao fato de que esta metodologia permite a separação e identificação dos produtos voláteis após uma pirólise. Nesta técnica o espectrômetro de massas é utilizado como detector do cromatógrafo gasoso, o qual proporciona a facilidade da caracterização do produto associado a cada pico cromatográfico obtido no cromatograma da corrente iônica total após uma pirólise. O detector, além de apresentar uma sensibilidade comparável ao detector de ionização de chama (FID), permite a detecção e quantificação de gases, os quais não são detectados pelos FID, como por exemplo o HCl, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. [99, 100]

Os últimos avanços tecnológicos da técnica pirólise-GC-MS, tais como o desenho de unidades de pirólises que atingem altas temperaturas em segundos e a utilização de amostras da ordem dos microgramas, tem proporcionado dados quantitativos confiáveis, que podem ser utilizados para a obtenção de informações mecanísticas de processos degradativos e/ou na dedução da estrutura polimérica inicial de um determinado material polimérico. [97, 101]

A técnica pirólise-GC-MS é o método quantitativo mais preciso para medir e comparar a estabilidade de materiais poliméricos já que nos permite: (1) avaliar as constantes de velocidade da degradação sob condições definidas, (2) determinar os parâmetros de Arrhenius para os processos de degradação e (3) distinguir processos de degradação primários, possibilitando a dedução dos processos de degradação secundários [102-104].

Nos estudos de degradação térmica de materiais poliméricos através da pirólise-GC-MS cabe destacar que[102]:

- (a) iniciadores e solventes não são necessários, portanto a ordem da reação tem uma diferença significativa com os resultados obtidos a partir do estudo em solução,
- (b) a velocidade e a conversão fracional são, usualmente, avaliadas com base nos produtos,

- (c) a ordem da reação de degradação se refere à perda de massa,
- (d) o sistema está continuamente diminuindo em volume, e como conseqüência a velocidade de qualquer processo de degradação secundário pode ser corretamente definida,
- (e) a constante de velocidade de primeira ordem (constante de velocidade específica de pirólise) proporciona uma forma para comparar as velocidades de degradação de diferentes materiais,
- (f) a análise dos produtos voláteis da degradação, fornece informações mecánísticas sobre o processo degradativo.

A técnica de pirólise-GC-MS foi utilizada por McGuire e cols. para estudar os elastômeros poli(epicloridrina) e poli(epicloridrina-co-óxido de etileno). [105] Os autores observaram que os produtos de pirólise dos materiais produziam uma deterioração das colunas capilares. Os pesquisadores atribuíram esse fato aos álcoois alifáticos produzidos durante a degradação dos materiais, os quais eram totalmente absorvidos pelas colunas. Com o objetivo de resolver esse problema os pesquisadores utilizaram a técnica de pirólise-MS direta. Desta forma, este grupo de pesquisa observou que os maiores produtos de degradação térmica da poli(epicloridrina) eram os íons de  $m/z$  41 e 43, os quais correspondiam aos fragmentos resultantes após a perda de uma molécula de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  da unidade de epicloridrina, os íons de  $m/z$  55 e 57, correspondentes a fragmentos obtidos da perda de uma molécula de  $\text{HCl}$ , a partir da unidade de epicloridrina, e o íon de  $m/z$  93, correspondente à unidade de epicloridrina protonada. Resultados similares aos da poli(epicloridrina) foram obtidos para o copolímero da epicloridrina com o óxido de etileno, exceto pela intensidade relativa dos íons de  $m/z$  29 e 45. Os pesquisadores postularam que os íons eram formados por reações via radical livre que são gerados durante a degradação térmica do material. Entretanto, neste estudo não foi possível distinguir entre os íons característicos da degradação térmica do elastômero e os formados a partir da fragmentação pelo impacto de elétron.

Recentemente, Lehrle e cols. obtiveram excelentes resultados utilizando a técnica pirólise-GC-MS no estudo dos mecanismos de degradação de polímeros clorados, como por exemplo para o poli(cloreto de vinila) e o poli(cloropreno). [92, 104] Este grupo de pesquisa não somente demonstrou a eficiência de uma coluna semipolar 5 %

fenilmetilsiloxano na separação de produtos de degradação de polímeros clorados, mas também a reprodutibilidade dos resultados.

## IV.2- Parte Experimental

Parte do trabalho experimental (itens IV.2.1 a IV.2.4) foi realizada no laboratório do Prof. Roy Lehrle da Universidade de Birmingham, Inglaterra, durante um estágio de 4 meses.

### IV.2.1- Unidade de pirólise e instrumento CG-MS

A unidade de pirólise utilizada neste trabalho foi um filamento de *nichrome ribbon* controlado por um microtermopar tipo *chromel-alumel-feedback*, o qual foi desenvolvido e fabricado pelo grupo do Prof. Roy Lehrle, figura IV.2. [106, 107] Este pirolisador apresenta um rápido tempo de resposta (ca. 20 ms), além de permitir utilizar qualquer temperatura até 800 °C com um desvio de 0,5 °C.

Neste estudo foi utilizado um cromatógrafo de gases (GC) Carlo Erba GC série 8000 conectado diretamente a um espectrômetro de massa (MS) Thermoquest MD 800 quadropole, o qual realiza e registra um espectro de massa de impacto de elétron de 70 eV dez vezes por segundo, figura IV.3. A corrente iônica total (TIC) e a corrente iônica selecionada (SIC) para cada íon foram obtidas em função do tempo. A coluna cromatográfica utilizada foi do tipo Phenomex Zebron ZB5 semipolar 5 % fenilpolisiloxano, com diâmetro interno de 0,22 mm. Na parte do trabalho em que foi realizado um estudo do rendimento total de voláteis, uma conexão direta entre o GC e o MS foi feita utilizando uma coluna de 80 cm de comprimento, e a temperatura do cromatógrafo foi mantida constante a 200 °C. Para a caracterização dos produtos obtidos após uma pirólise, foi utilizado o programa de aquecimento: 1) isoterma a 30 °C por 10 min, 2) rampa de temperatura a 6 °C min<sup>-1</sup> até 250 °C e 3) isoterma a 250°C por 10 min. O gás de varredura utilizado foi o hélio de alta pureza (BOC) a um fluxo de 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

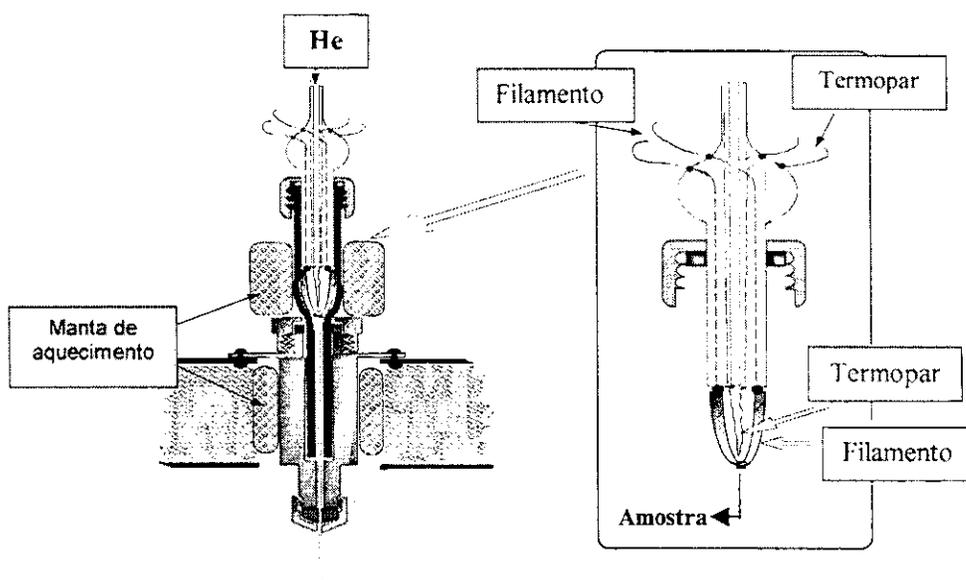


Figura IV.2: Unidade de pirólise acoplada a um instrumento GC-MS [106].

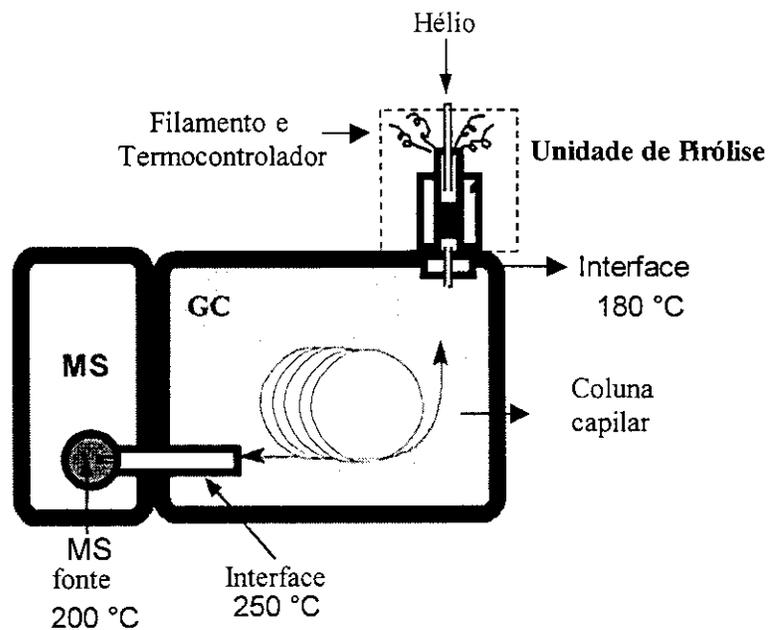


Figura IV.3: A unidade de pirólise-GC-MS.

#### IV.2.2- Montagem da amostra sobre o filamento de pirólise

Neste estudo foi utilizado o elastômero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (50/50), Epichlomer-C, como cedido pela Daiso Co, Ltd.

A montagem da amostra sobre o microtermopar e o filamento foi feita pela técnica de *casting* utilizando-se uma solução de  $1\text{ g L}^{-1}$  do polímero em THF (Riedel-de Haen, GmbH). A maior parte do solvente foi evaporado antes do filamento ser introduzido na câmara de pirólise através do aquecimento do filamento a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  por poucos segundos (ca. 2-4 s). Para as pirólises cujo objetivo era estudar os produtos voláteis de degradação térmica da Epichlomer-C foram utilizados  $100\text{ }\mu\text{g}$  de amostra. No estudo do rendimento total de produtos voláteis (pirólises seqüenciais)  $200\text{ }\mu\text{g}$  de amostra foram depositados no filamento a fim de se obter um maior número de dados para a determinação da cinética de degradação.

#### IV.2.3- Pirólise do elastômero Epichlomer-C

Foram escolhidas temperaturas de pirólise entre  $250$  e  $550^{\circ}\text{C}$  e a duração da pirólise foi na faixa de 1 a 20 s dependendo do tipo de experimento. Assim, nos experimentos cujo objetivo foi estudar os produtos de degradação, o tempo de duração da pirólise foi de 20 s. Para o estudo das constantes de velocidade, o tempo de pirólise usado foi de 2 s. Ressaltando-se que, antes de realizar a pirólise entre cada amostra foi respeitado um intervalo de 10 a 15 min para garantir na câmara de pirólise uma atmosfera totalmente inerte.

O procedimento para realizar o branco foi inserir o filamento sem amostra na câmara de pirólise, e aquecer o filamento de acordo com o programa de pirólise ao qual foi submetida a amostra. Para a limpeza do filamento este foi submetido a alta temperatura ( $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), uma vez que este procedimento remove os resíduos que ficam no mesmo filamento.

#### IV.2.4- Métodos utilizados na medida da constante de degradação do elastômero através de pirólises seqüenciais

Para o estudo da constante de velocidade total de degradação de um polímero, é necessária a quantificação dos voláteis totais produzidos após uma pirólise. Para tanto, foi

utilizada uma coluna cromatográfica de 80 cm a uma temperatura de 200 °C, onde os produtos não resolvidos são detectados como um único pico no cromatograma. Após a corrente iônica total no cromatograma voltar à linha base (aproximadamente 10 min) procedeu-se uma segunda pirólise do material polimérico residual. Esta seqüência foi repetida até não serem observados picos no cromatograma.

As áreas dos picos no cromatograma ( $A_1, A_2, A_3, \dots, A_i$ ) e seu tempo de pirólise correspondente ( $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_i$ ) foram utilizados para obter a curva da pirólise cumulativa para a seqüência completa de pirólise. Esses dados foram utilizados para o cálculo da constante de velocidade,  $k$ , para o processo de degradação total do material polimérico.

Vários métodos diferentes são utilizados para a obtenção da  $k$  a partir da curva da pirólise cumulativa, os que foram desenvolvidos a partir da equação de velocidade para uma curva de primeira ordem. [102] Isto é feito tendo como base que a degradação térmica de uma substância  $A$  produz uma perda de massa  $m$  (produtos voláteis) e que o comportamento de uma cinética de primeira ordem implica que a velocidade da perda de massa de  $A$  é proporcional à massa de  $A$  remanescente no tempo, equação IV.1 e figura IV.4, onde  $k_{obs}$  é a constante de velocidade (velocidade específica) para o processo.

$$-dA/dt = k_{obs} A \quad (\text{eq. IV.1})$$

Portanto, baseado no exposto anteriormente e realizando-se um tratamento matemático tem-se a equação IV.2, correspondente à equação base para os métodos utilizados na determinação das constantes de velocidade.

$$-\ln[1-(m/m_\infty)] = kt \quad (\text{eq. IV.2})$$

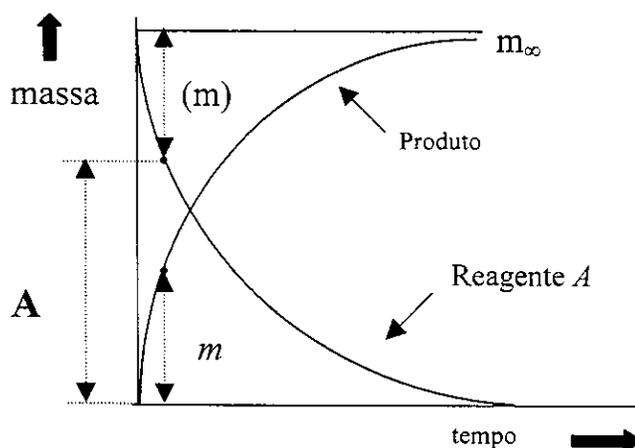


Figura IV.4: Curva cinética de primeira ordem para a produção de voláteis.

Na equação IV.2  $m$  é o rendimento cumulativo para um tempo  $t$ , e  $k$  é a constante de velocidade (“velocidade específica”). A razão  $m/m_{\infty}$  (“conversão fracional”) é o rendimento cumulativo em qualquer tempo expresso como uma fração do rendimento total cumulativo limitante.

Os métodos utilizados neste trabalho para determinar as constantes de velocidade de degradação do elastômero são apresentados a seguir:

#### - Método de Ericsson

Neste método o valor de  $m_{\infty}$  é estimado a partir do platô do gráfico de rendimento cumulativo. Isso nos permite obter os valores de  $m/m_{\infty}$  e, portanto, fazer o gráfico de LHS (produtos voláteis totais em função do tempo de pirólise) da equação IV.2. Ao verificar-se um comportamento de primeira ordem, podemos obter o valor de  $k$  a partir da inclinação da curva. [102]

#### - Método de Guggenheim

No método de Guggenheim, valores crescentes de  $m$  são utilizados em um tipo de gráfico diferente, onde  $m$  é o valor de  $m$  para um tempo  $t$ , e  $m^*$  é o valor de  $m$  para um tempo  $t + \tau$ , o aumento é  $(m^* - m)$ . A teoria de Guggenheim mostra que a duração de  $\tau$  é a mesma para todas as pirólises na seqüência. Um gráfico de  $\ln(m^* - m)$  em função de  $t$  nos permite obter  $k$  a partir da inclinação da curva. Como pode-se observar, é evidente na

presente terminologia que o aumento dos valores de  $(m^*-m)$  para cada tempo é idêntico ao valor das áreas de cada pirólise ( $A_1, A_2, \dots, A_m$ ). [102]

#### - Método de Kezdy-Jaz-Bruylants (KJB)

A teoria deste método baseia-se em que os valores de  $m$  (ordenada X) são graficados em função de seu correspondente  $m^*$  (abscissa) e o valor da  $k$  pode ser obtido a partir da inclinação da curva, uma vez que a inclinação da curva é igual a  $\exp(k\tau)$  e  $k$  pode ser calculada tendo-se que  $\tau$  é o tempo padrão de duração de cada pirólise na seqüência. [102]

Em contraste com o Método de Ericsson, o método de Guggenheim e o de Kezdy-Jaz-Bruylants (KJB) não requerem que  $m_\infty$  seja estimado para obter o valor da  $k$ . Isto é uma vantagem devido ao fato de que os resultados são muito sensíveis a uma variação na estimativa de  $m_\infty$  a partir do gráfico de rendimento cumulativo. Atualmente, a teoria de Kezdy-Jaz-Bruylants mostra que a interseção sob a abscissa do gráfico KJB deve ser  $m_\infty [1 - \exp(k\tau)]$ , desta forma o valor de  $m_\infty$  pode ser obtido.

Os três métodos descritos anteriormente permitem o uso da constante de velocidade de primeira ordem como uma medida da estabilidade térmica total de um polímero.

#### IV.2.5- Termogravimetria

As termogravimetrias foram realizadas em um instrumento Thermogravimetric Analyser TGA 2950 da TA Instruments. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , uma faixa de temperatura de 30 a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  e um fluxo de argônio de  $100\text{ mL min}^{-1}$  (White Martins N-50). Foram utilizadas amostras de Epichlomer-C, poli(óxido de etileno) (Aldrich,  $M_w = 6 \times 10^5$ ) e poli(epicloridrina) (Aldrich,  $M_w = 7 \times 10^5$ ) sem purificação.

#### IV.2.6- Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As massas molares médias das amostras do elastômero Epichlomer-C antes e após degradação térmica foram analisadas através de GPC. Este estudo foi realizado utilizando um forno elétrico a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  e um fluxo de ar de  $20\text{ mL min}^{-1}$  (ar sintético White Martins N-50). Foi utilizado um cromatógrafo Waters equipado com três colunas em série (Styragel<sup>®</sup> HR 5E Water, faixa de massa molar efetiva  $10^3$  a  $10^6$ ) e um detector de índice de refração



selecionar as temperaturas em que seriam realizadas as pirólises no Instituto de Química da Universidade de Birmingham, Birmingham, Inglaterra.

No estudo termogravimétrico da Epichlomer-C e dos respectivos homopolímeros, em atmosfera inerte, foi observada uma única cinética de decomposição para todos os materiais poliméricos, com uma temperatura máxima de decomposição para a Epichlomer-C, poli(óxido de etileno) e poli(epicloridrina) de 320, 377 e 329 °C, respectivamente, correspondente a uma velocidade de ca. 33, 26 e 32 % min<sup>-1</sup>, respectivamente, figura IV.6. Desta forma, pode-se observar que a estabilidade da Epichlomer-C é principalmente dependente do grupo clorometilênico presente na unidade co-monomérica de epicloridrina. Além disso, a velocidade de perda de massa pelo poli(óxido de etileno) está de acordo com os resultados obtidos por Cameron e cols. [108] Entretanto, a temperatura de decomposição obtida neste estudo (377 °C) é menor que a reportada por esses pesquisadores (405 °C), devido ao fato de que o polímero estudado pelos pesquisadores apresenta uma massa molar muito elevada ( $5 \times 10^6$  mol g<sup>-1</sup>).

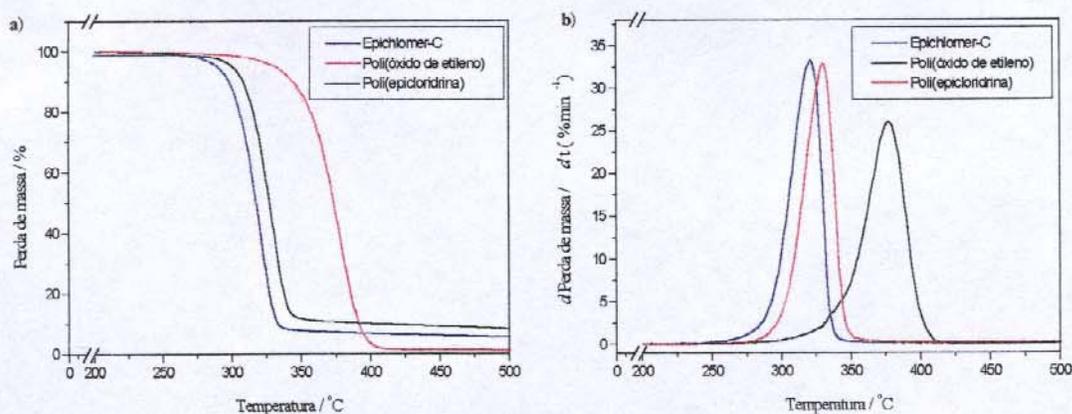


Figura IV.6: (a) Curvas da perda de massa e (b) curvas de  $dm/dt$  em função da temperatura para a Epichlomer-C, poli(óxido de etileno) e poli(epicloridrina). Taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera inerte.

No estudo da pirólise da Epichlomer-C, utilizando-se a unidade de pirólise construída por Lehrle e cols. e a técnica de GC-MS, curvas da corrente iônica total (TIC) em função do tempo foram obtidas para uma série de temperaturas de pirólise, figura IV.7. [106] Desta forma, foi verificado que todos os produtos são voláteis e não separáveis através de um programa de temperatura para as colunas. Desta forma, a partir dos dados obtidos nos

TIC foram obtidas as curvas de corrente iônica selecionada (SIC), afim de estudar um produto específico de pirólise através de seu íon característico. Para a pirólise a 350 °C, curvas significantes de SIC para íons de  $m/z$  35 e 37 foram obtidas, as quais fornecem evidências que íons  $\text{Cl}^+$  são constituintes importantes dos produtos totais observados nas curvas de TIC para o elastômero. Para temperatura de pirólise de 450 °C foram observados íons de  $m/z$  35, 36, 37 e 38, correspondendo a  $^{35}\text{Cl}^+$ ,  $\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{37}\text{Cl}^+$  e  $\text{H}^{37}\text{Cl}^+$ , respectivamente, indicando que HCl é produzido a altas temperaturas, figura IV.8 e IV.9.

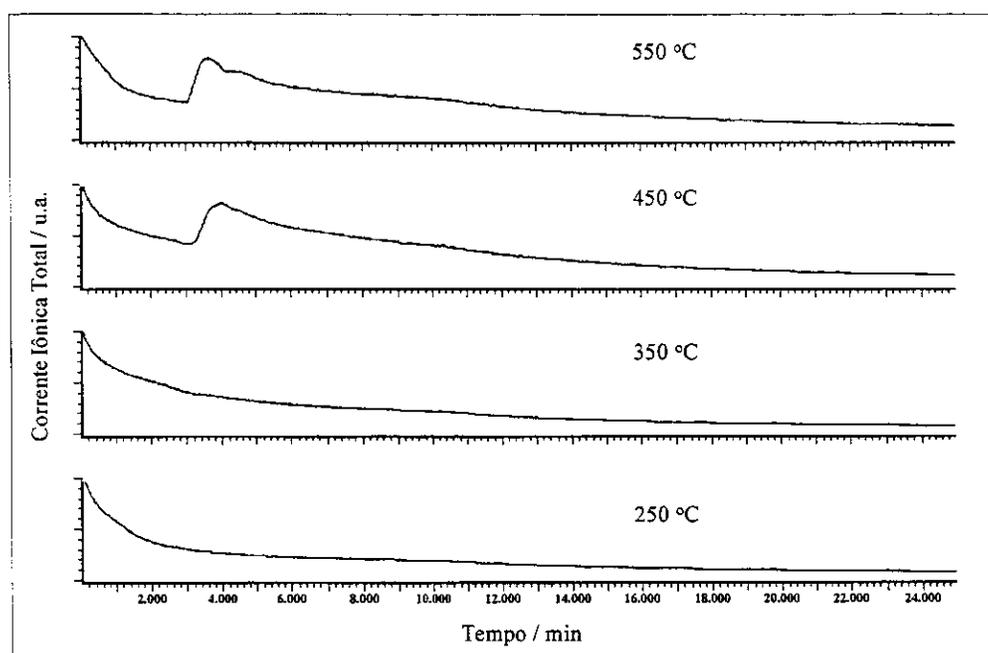


Figura IV.7: Curvas da corrente iônica total (TIC) obtidas a partir da pirólise de 100  $\mu\text{g}$  de Epichlomer-C por 20 s a 250, 350, 450 e 550 °C.

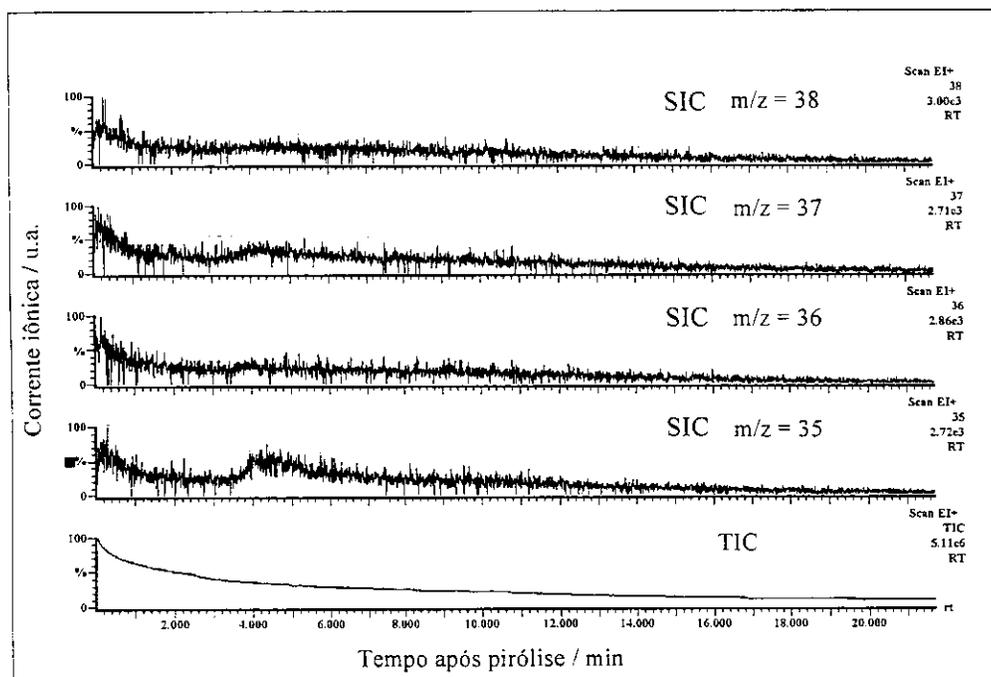


Figura IV.8: Curvas da corrente iônica selecionada (SIC) para os íons de  $m/z$  35, 36, 37 e 38 obtidos pela pirólise de 100  $\mu\text{g}$  de Epichlomer-C por 20 s a 350 °C.

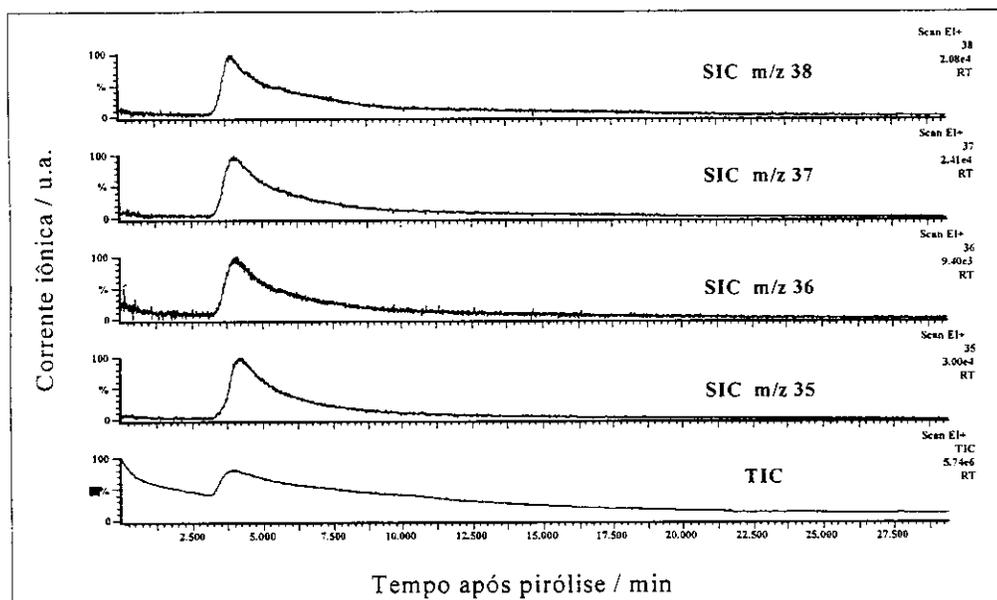


Figura IV.9: Curvas da corrente iônica selecionada (SIC) para os íons de  $m/z$  35, 36, 37 e 38 obtidos pela pirólise de 100  $\mu\text{g}$  de Epichlomer-C por 20 s a 450 °C.

Hidrocarbonetos clorados de baixa massa molar podem também ser previstos como produtos de pirólise para o elastômero. Portanto, um grande número de curvas de SIC foram examinadas para identificar os diferentes produtos de degradação do elastômero, a fim de propor possíveis *vias* de reação para a formação dessas espécies. Neste estudo, íons de  $m/z$  42 e 56 foram observados, correspondendo aos fragmentos residuais após a perda de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  e  $\text{HCl}$ , respectivamente, a partir da unidade monomérica de epicloridrina produzida durante a degradação térmica do copolímero. Também foram observados íons de  $m/z$  41 e 43, fragmentos residuais após perda de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , e os íons de  $m/z$  55 e 57, fragmentos residuais após perda de  $\text{HCl}$  da unidade de epicloridrina, a qual perdeu ou adquiriu um átomo de hidrogênio. Além disso, no estudo foram detectados íons de  $m/z$  29 e 45, correspondentes aos fragmentos obtidos na degradação das unidades de óxido de etileno.

A partir dos resultados obtidos anteriormente pode ser postulado que o mecanismo de degradação térmica da Epichlomer-C ocorre devido a: i) eliminação de hidrogênio, transferência de um hidrogênio na posição  $\alpha$  ou  $\beta$ , e clivagem da ligação C-O, resultando na formação de aldeídos e álcoois, e ii) rompimento da ligação C-Cl, liberando o radical  $\text{Cl}^\bullet$ , o qual abstrai um hidrogênio da cadeia principal, gerando  $\text{HCl}$  e um radical alquílico, figura IV.10.

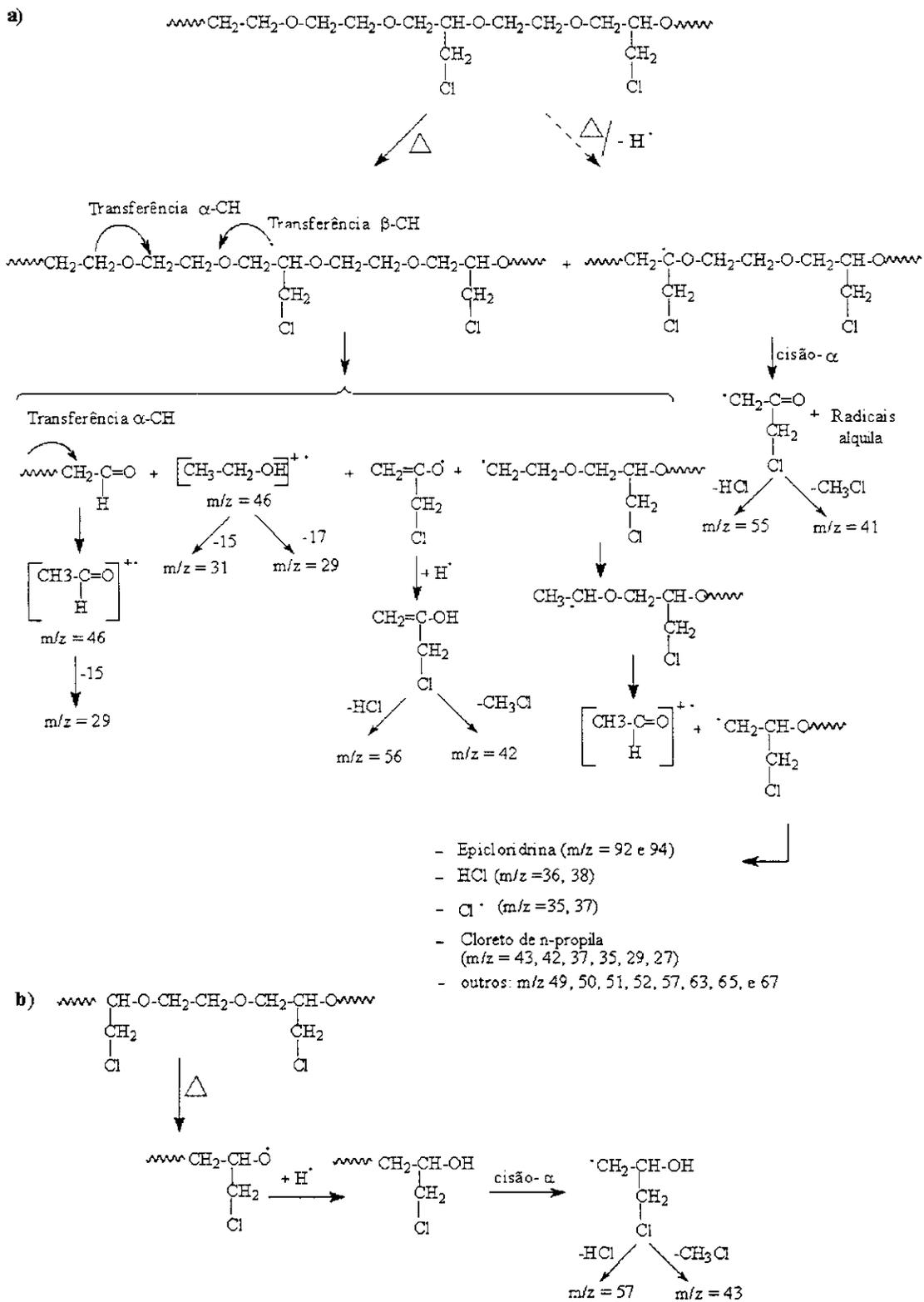


Figura IV.10: Mecanismos de formação dos principais produtos da pirólise da Epichlomer-C.

Em adição, durante a pirólise-GC-MS também foi observado um pico na curva da corrente iônica total (TIC) a 30,69 min para qualquer temperatura de pirólise utilizada acima de 350 °C. Como exemplo a figura IV.11 mostra o cromatograma obtido para a pirólise realizada a 350 °C. O estudo por espectrometria de massa nos indicou que este pico corresponde ao 2,6-di-*ter*-butil-4-metilfenol (BHT), figura IV.12. [109] O BHT é um antioxidante que atua como desativador de radicais livres. [19] Portanto, o material cedido pela companhia já apresenta este estabilizante a fim de manter as propriedades do elastômero até o mesmo ser processado.

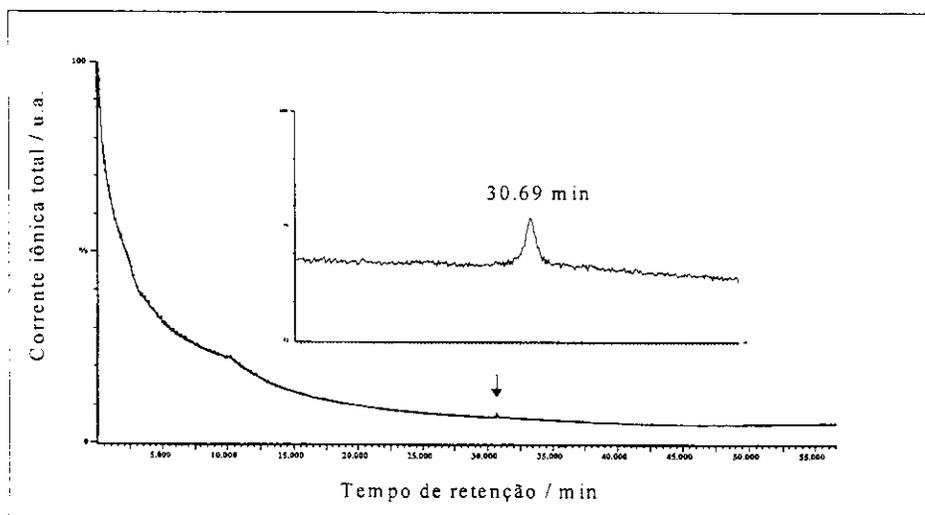


Figura IV.11: Curva de corrente iônica total (TIC) obtida na pirólise de 100 µg da Epichlomer-C a por 20 s a 350 °C com uma ampliação do pico em 30,69 min.

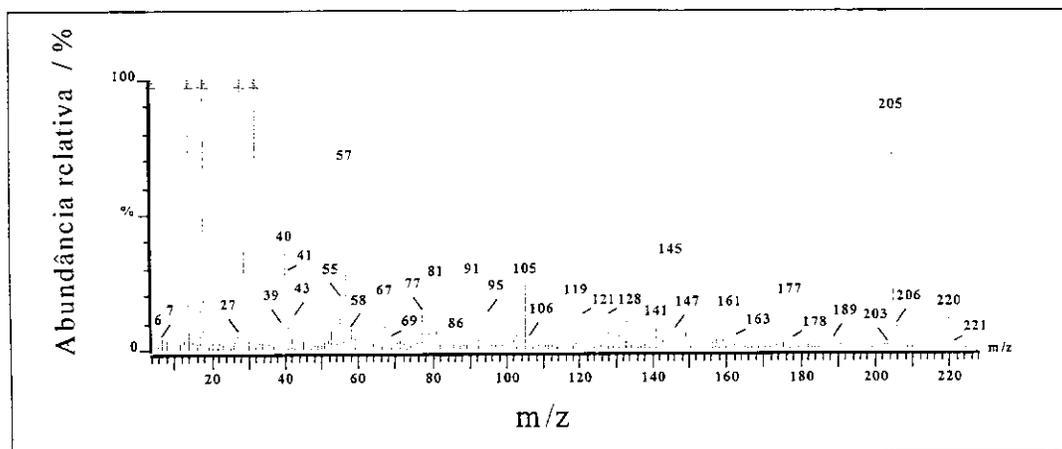


Figura IV.12: Espectro de massa correspondente ao pico a 30,69 min da curva da TIC da Epichlomer-C apresentada na figura IV.11.

Desta forma, o estudo utilizando a técnica de pirólise-GC-MS indicou que: (a) virtualmente todos os produtos obtidos na pirólise do elastômero Epichlomer-C são voláteis. Entretanto, os produtos não são separáveis com o programa de temperatura e a coluna utilizada durante o estudo, (b) somente um produto com longo tempo de retenção foi detectado, o qual apresenta um tempo de retenção de 30,69 min correspondente ao BHT, (c) não foram detectados neste estudo produtos com longos tempos de retenção exceto o citado acima, apesar da sensibilidade do detector do espectrômetro de massa ter sido aumentada ao máximo, e (d) a ausência de picos para produtos de alta massa molar (superior a 3 unidade co-monoméricas) implica na existência de um mecanismo de cisão não aleatório.

#### IV.3.2- Estudo da pirólise seqüencial do elastômero Epichlomer-C

Utilizando-se a pirólise seqüencial e a técnica de pirólise-MS direta, foi estimada a constante de velocidade para a evolução dos produtos totais e específicos da degradação térmica da Epichlomer-C. Neste estudo, uma seqüência de aproximadamente 15 pirólises foi realizada para cada amostra. Cada uma dessas pirólises foi de 2 s de duração e o cromatograma correspondente foi obtido completamente antes de se proceder à pirólise seguinte. Este estudo foi realizado para temperaturas de pirólise de 350, 387 e 400 °C, devido ao estudo termogravimétrico da Epichlomer-C indicar que o início da perda de

voláteis ocorre a partir de 320 °C em atmosfera inerte. A pirólise a 387 °C foi realizada com o objetivo de comparar a estabilidade térmica da Epichlomer-C com o policloropreno, estudado por Lerhle e cols. sob as mesmas condições experimentais. [92] Um exemplo de uma seqüência completa de resultados obtidos no presente estudo para a pirólise de uma amostra é mostrado na figura IV.13. A diminuição no tamanho do pico dos produtos voláteis totais mostra que a evolução é virtualmente completada no final da seqüência. A área de cada pico foi estudada e o gráfico cumulativo foi feito para as diferentes temperaturas de pirólise. As curvas desses gráficos apresentam um comportamento de crescimento exponencial. Como exemplo, na figura IV.14 é apresentada a curva de crescimento exponencial para a pirólise da Epichlomer-C a 350 °C. A constante de velocidade específica para a degradação da Epichlomer-C foi determinada utilizando-se os métodos de Ericsson, Guggenheim e Kezdy-Jaz-Bruylants, e os resultados obtidos são apresentados na figura IV.15 e na tabela IV.1. O grau de linearidade desses gráficos suporta a interpretação de uma cinética de primeira ordem, a qual indica que reações secundárias consecutivas não são importantes durante a pirólise da Epichlomer-C. Os valores médios obtidos para a constante de velocidade dos produtos totais,  $k$ , foram  $0,15 \pm 0,03$ ;  $0,25 \pm 0,03$  e  $0,6 \pm 0,2 \text{ s}^{-1}$  a 350, 387 e 400 °C, respectivamente. Ao se comparar a constante de velocidade de degradação ( $k$ ) da Epichlomer-C a 387 °C com a do policloropreno, observa-se que a Epichlomer-C é muito mais instável, pela maior  $k$  e uma única cinética de degradação. Isto porque o policloropreno apresenta uma  $k_1$  de  $0,065 \text{ s}^{-1}$  e uma  $k_2$  de  $0,013 \text{ s}^{-1}$ . [92] A tabela IV.1 mostra que cada método fornece um valor diferente para a constante, o que se deve à diferença nos valores do limite assintótico total de produtos obtido em cada método. De um modo geral, podemos concluir que os altos valores na constante de velocidade de degradação sugerem que o elastômero possui uma baixa estabilidade térmica, com respeito à evolução dos voláteis.

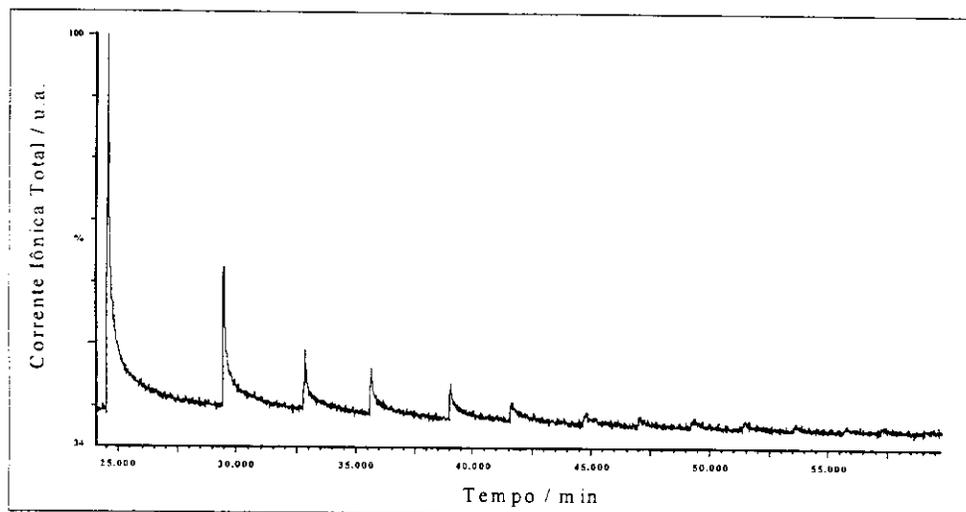


Figura IV.13: Curva da corrente iônica total da pirólise seqüencial da Epichlomer-C a 350 °C.

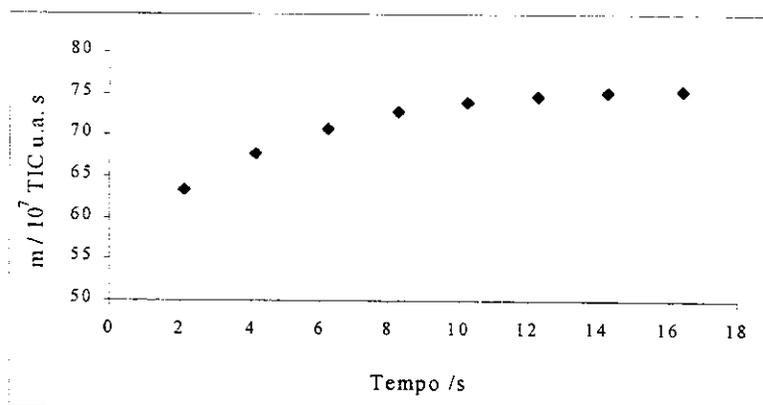


Figura IV.14: Gráfico cumulativo obtido na pirólise seqüencial da Epichlomer-C a 350 °C.

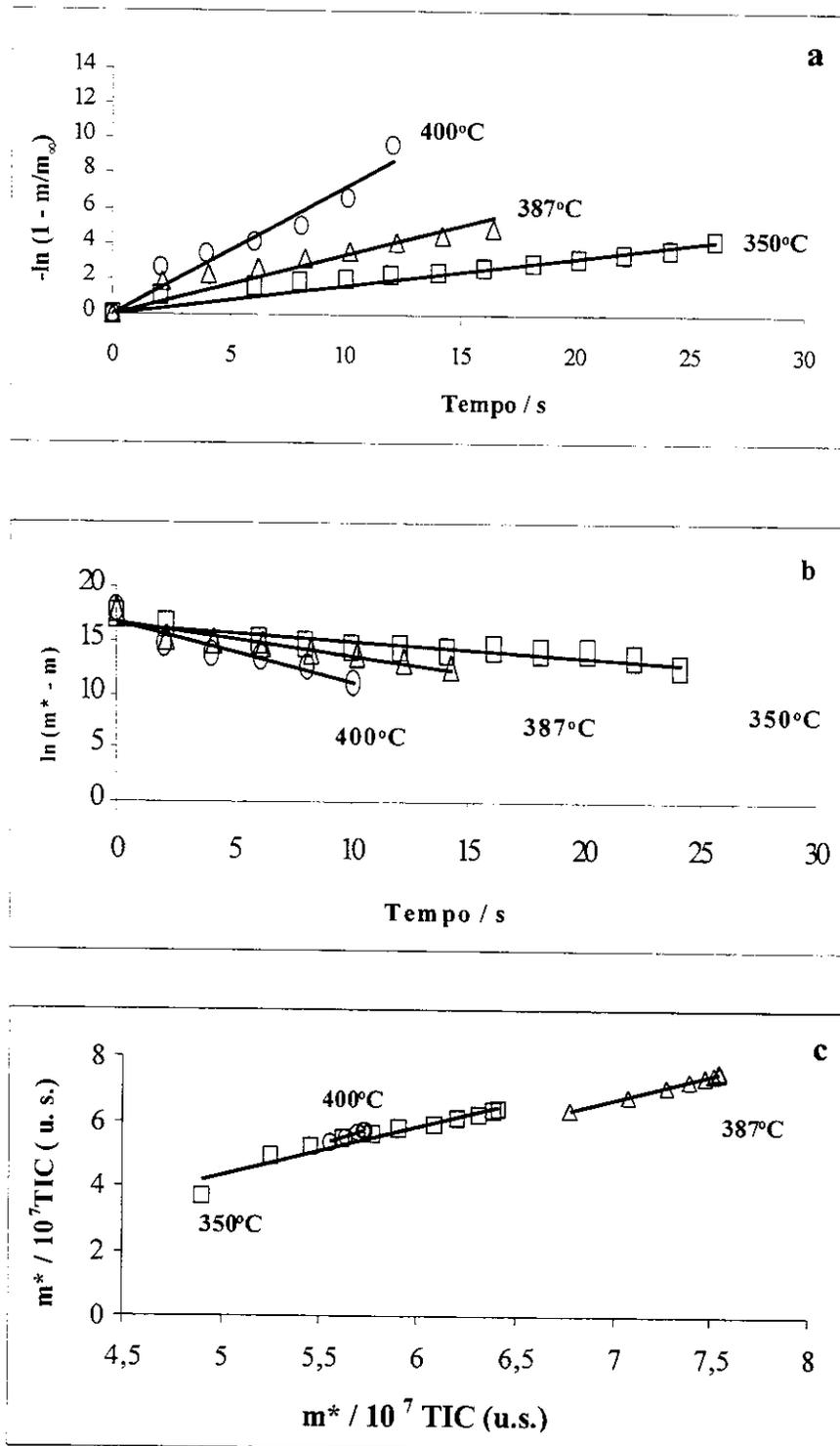


Figura IV.15: Gráfico de Ericsson (a), Guggenheim (b) e Kezdy-Jaz-Braylants (c) dos dados do gráfico cumulativo para a pirólise da Epichlomer-C a diferentes temperaturas.

Tabela IV.1: Constante de velocidade ( $s^{-1}$ ) da pirólises de Epichlomer-C para várias temperaturas acordo com diferentes métodos de análise dos dados.

Temperatura / °C	Ericsson	Guggenheim <sup>1</sup>	Kezdy, Jaz & Bruylants	Média
350	0,16	0,12	0,12	$0,13 \pm 0,03$
350	0,16	0,15	0,20	$0,17 \pm 0,03$
387	0,22	0,32	0,22	$0,25 \pm 0,06$
400	0,72	0,55	0,37	$0,60 \pm 0,20$

As curvas da corrente iônica selecionada (SIC) dos derivados do co-monômero óxido de etileno, íons  $m/z$  29 e 45, da pirólise seqüencial a 350 °C são apresentadas na figura IV.16. Os valores da constante de velocidade para a produção destes íons foram também obtidos através dos três métodos citados anteriormente, sendo que gráficos de primeira ordem foram obtidos. Os resultados da constante de velocidade para os íons  $m/z$  29 e 45, para as diferentes temperaturas, estão na tabela IV.2 e IV.3, respectivamente. Nestas tabelas pode ser observado que a constante de velocidade para a formação desses íons são muito próximas, considerando-se o desvio padrão de cada método. Isto sugere que os processos de formação dessas espécies estão intimamente relacionados.

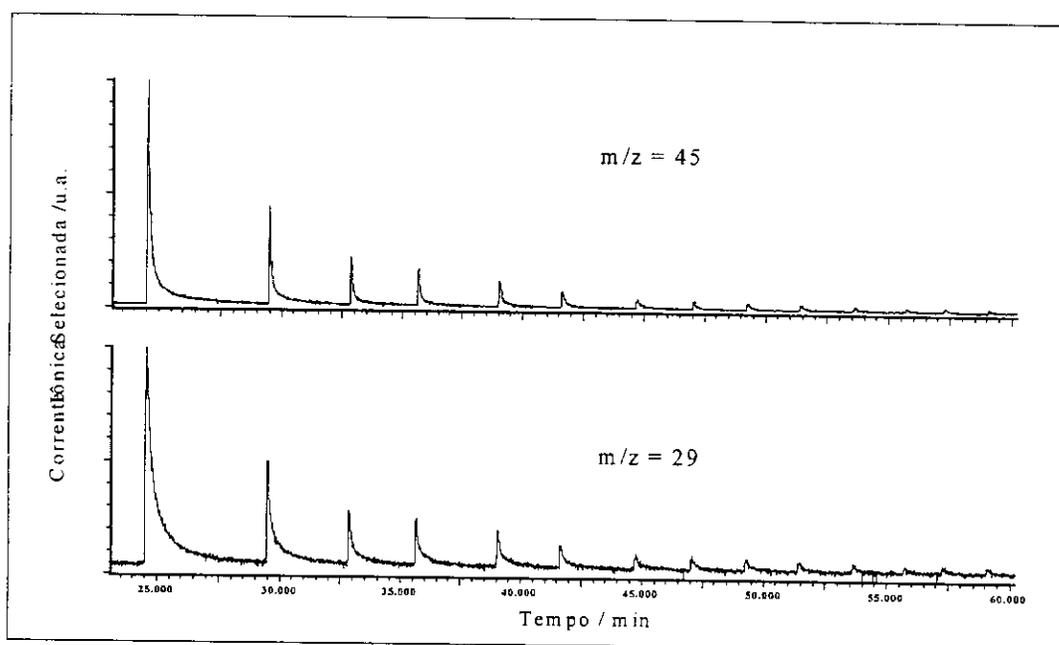


Figura IV.16: Curvas da corrente iônica selecionada para a pirólise seqüencial da Epichlomer-C a 350 °C para os íons de  $m/z$  29 e 45.

Tabela IV.2: Constante de velocidade ( $s^{-1}$ ) para a formação de íons de  $m/z$  29 a partir da pirólise da Epichlomer-C para várias temperaturas usando diferentes métodos de análise dos dados.

Temperatura / °C	Ericsson	Guggenheim <sup>1</sup>	Kezdy, Jaz & Bruylants	Média
350	0,16	0,15	0,28	$0,20 \pm 0,07$
350	0,15	0,12	0,13	$0,13 \pm 0,02$
387	0,65	0,52	0,31	$0,49 \pm 0,17$
400	1,00	1,05	0,86	$0,97 \pm 0,01$

Tabela IV.3: Constante de velocidade ( $s^{-1}$ ) para a formação de íons de  $m/z$  45 a partir da pirólise da Epichlomer-C para várias temperaturas usando diferentes métodos de análise dos dados.

Temperatura / °C	Ericsson	Guggenheim <sup>1</sup>	Kezdy, Jaz & Bruylants	Média
350	0,18	0,15	0,27	$0,20 \pm 0,06$
350	0,16	0,12	0,13	$0,14 \pm 0,02$
387	0,54	0,48	0,33	$0,45 \pm 0,10$
400	1,16	1,18	0,76	$1,03 \pm 0,24$

#### IV.3.3- Estudo da degradação termo-oxidativa da Epichlomer-C através de Cromatografia de permeação em gel (GPC)

O estudo da variação da massa molar do elastômero antes e após a degradação termo-oxidativa foi realizado por GPC, curvas de GPC apresentadas no anexo I. Neste estudo foi observado que a massa molar do elastômero ( $M_w$ ) diminui exponencialmente durante a primeira hora da degradação termo-oxidativa a 100 °C, levando a uma diminuição da massa molar em duas ordens de grandeza, figura IV.17 (a). Após este período, a  $M_w$  permanece constante. A partir destes resultados torna-se evidente a existência de uma reação auto-catalítica, como resultado dos radicais livres formados durante a degradação. A baixa resistência à degradação pode ser atribuída em parte a uma interação dipolo-dipolo entre os grupos metilênicos e o oxigênio, o que aumenta excepcionalmente a tensão na cadeia, levando a uma menor energia de ativação para abstração do hidrogênio dos grupos

metilênicos, tornando as ligações C-H mais susceptíveis ao ataque de radicais livres, especialmente pelo radical Cl. [110, 111]

Na figura IV.17 (a) pode ser observado que os valores da polidispersidade em geral diminuem com o tempo de degradação. Observa-se uma elevação entre 0,75 e 1 h de degradação. A elevação da polidispersidade está relacionada com possíveis recombinações entre macrorradicais formados no início do processo.

Segundo Hoeskstra e col., reações de cisões de cadeias podem ser expressas em termos do número de eventos de cisão por grama e por molécula de material polimérico, como exposto no capítulo anterior. [76] Neste estudo o número de eventos de cisões por grama e por molécula de material, aumenta levemente durante os primeiros 45 min da degradação térmica, seguido por um rápido aumento até 1 h de degradação, figura IV.17 (b). No entanto, após a primeira hora de degradação o número de cisões por molécula e por grama de material aumenta linearmente em função do tempo de degradação, figura IV.17 (b). Segundo Lehrle e cols. [112] e Canevarolo [113], as cisões na cadeia polimérica do elastômero ocorrem ao acaso, já que o número de cisões é menor para as cadeias de alta massa molar e incrementam com a diminuição da massa molar dos fragmentos.

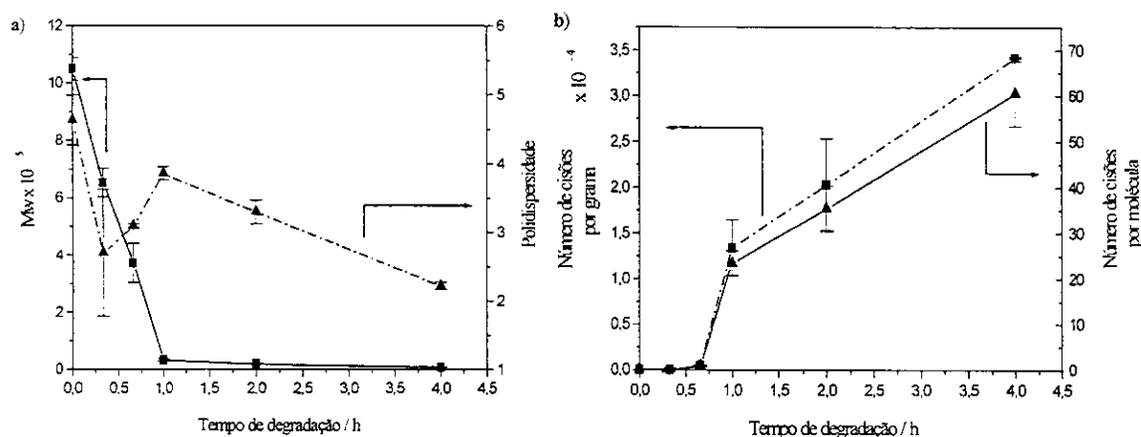


Figura IV. 17: (a) Variação da massa molar média (■) e da polidispersidade da Epichlomer-C (▲) e (b) variação do número de cisões de cadeia por grama (■) e por molécula (▲) de material polimérico em função do tempo de irradiação.

#### IV.3.4- Estudo do efeito do termo-estabilizante sobre a Epichlomer-C

O tempo de indução da oxidação (OIT) é o tempo requerido para que a oxidação de um material se inicie em condições estáveis de temperatura e fluxo de oxigênio, sendo, portanto, uma medida relativa da resistência do material à degradação oxidativa e uma avaliação relativa do desempenho de um estabilizante contido em um material polimérico. A análise do OIT da Epichlomer-C confirmou sua baixa estabilidade termo-oxidativa, pois o valor para o OIT foi menor que 0,5 min. O valor do OIT da Epichlomer-C é menor ao valor de OIT apresentado pelo PVC (1 min). [114] Cabe ressaltar que, a baixa estabilidade desses materiais é devida à presença de cloro metilênico nas unidades monoméricas dos respectivos polímeros, ocorrendo a produção de HCl durante sua degradação termo-oxidativa, levando a um processo autocatalítico.

Com o objetivo de aumentar a estabilidade da Epichlomer-C o efeito de diferentes termo-estabilizantes foi estudado através da avaliação do OIT. Foi observado que o Irganox 1076 foi o único termo-estabilizante que atuou efetivamente nas condições estudadas, tabela IV.4. Isso devido ao fato de observar-se um incremento do OIT a medida que aumenta a concentração do estabilizante no material polimérico.

O Irganox 1076 é um antioxidante fenólico que atua como um supressor de radicais livres. [19] O mecanismo de estabilização baseia-se na transferência de um átomo de hidrogênio do grupo fenoxila do estabilizante para um radical peroxílico, resultando na formação de um hidroperóxido. A vantagem deste estabilizante é que alguns de seus produtos de transformação também contribuem na estabilização, tais como as quinonas, as quais reagem com os radicais terciários. [115, 116]

Tabela IV.4: Valores de OIT (min) para a Epichlomer-C com os termo-estabilizantes estudados.

Estabilizante (%) (m m <sup>-1</sup> )	Epichlomer-C + Est. <b>A</b>	Epichlomer-C + Est. <b>B</b>	Epichlomer-C + Est. <b>C</b>	Epichlomer-C + Est. <b>D</b>
0	<0.30	a	a	a
0,1	0,48 ± 0,08	0,96 ± 0,04	0,94 ± 0,13	0,92 ± 0,01
0,2	0,60 ± 0,08	0,94 ± 0,04	0,97 ± 0,08	1,02 ± 0,02
0,4	0,88 ± 0,10	0,97 ± 0,01	0,94 ± 0,04	0,95 ± 0,13
0,6	0,88 ± 0,03	0,98 ± 0,06	1,06 ± 0,01	1,19 ± 0,01
0,8	1,88 ± 0,07	0,99 ± 0,05	1,07 ± 0,15	1,26 ± 0,15
1,0	3,17 ± 0,10	a	a	a

Estabilizantes: A = Irganox 1076, B = MARK CZ 11, C = MARK 17 Mok D, D= Irganox B 900, a = ensaio não realizado.

No estudo do termo-estabilizante Irganox 1076 foi observado que para produzir um aumento no OIT do elastômero é necessária uma concentração maior que 0,6 % (m/m), e que a melhor estabilização é obtida quando a concentração do estabilizante foi de 1 % (m/m), tabela IV.4 e figura IV.18 (a). Assim, para avaliar a cinética de estabilização foi calculado o valor de OIT relativo, o qual corresponde à razão entre o OIT da Epichlomer-C com estabilizante e do OIT da Epichlomer-C pura (OIT= 0.30 min, sendo  $t_0 = 12$  min). Na figura IV.18 (b) podemos observar um aumento exponencial na estabilização da Epichlomer-C à medida que aumenta a concentração de Irganox 1076.

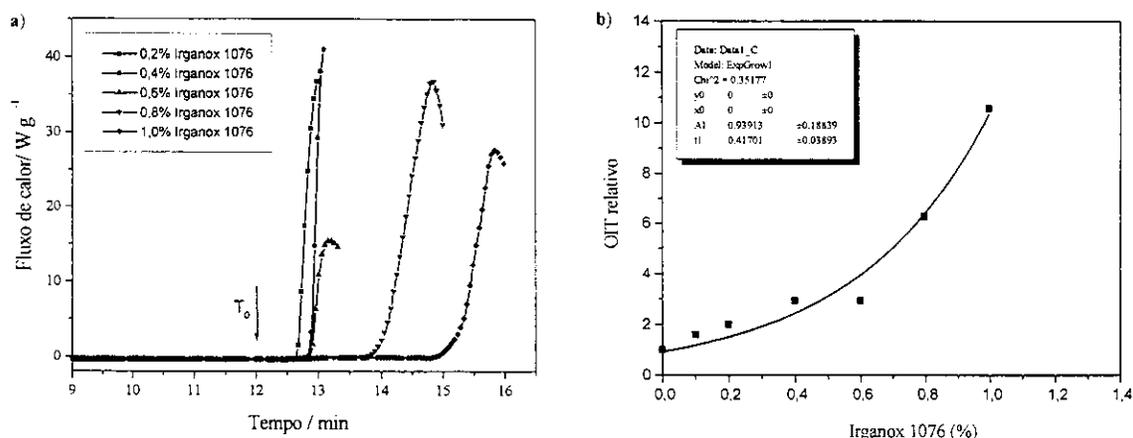


Figura IV.18: (a) Gráfico do fluxo de calor versus o tempo para a obtenção do OIT da Epichloromer-C e (b) variação do OIT relativo da Epichloromer-C em função da porcentagem de Irganox 1076.

#### IV.4- Conclusões

Nesta parte do trabalho os resultados obtidos nos permitiram um melhor entendimento da degradação térmica do elastômero Epichloromer-C. De uma maneira geral, durante a degradação ocorre a despolimerização de macrorradicais formados pelo rompimento homolítico das ligações C-O e C-C, e a abstração de hidrogênio do átomo de carbono adjacente à ligação C-O, o qual é um dos processos mais importantes na formação de radicais alquila altamente reativos.

Os valores médios obtidos para a constante de velocidade de degradação,  $k$ , da Epichloromer-C durante a degradação térmica foram  $0,15 \pm 0,03$ ;  $0,25 \pm 0,06$  e  $0,60 \pm 0,20$  para 350; 387 e 400°C, respectivamente. Os resultados nos permitem propor que o rápido processo de degradação térmica é devido principalmente à presença das ligações C-O em ambas unidades co-monoméricas e ao grupo clorometilênico presente no co-mônômero epicloridrina.

No estudo através de OIT usando diferentes estabilizantes térmicos para a Epichloromer-C, pode-se concluir que o Irganox 1076 é o único que atua eficientemente.

Em resumo, podemos concluir que a presença de ligações éteres e unidades clorometilênicas em uma mesma unidade co-monomérica levam a uma baixíssima estabilidade térmica do material polimérico. Como consequência disso, novos tipos de

aditivos terão que ser desenvolvidos para obter uma estabilização térmica da Epichlomer-C que o apresentado pelo Irganox 1076.

**CAPITULO V - ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS BASEADOS NA BLENDAS  
DE EPICHLÔMER-C E POLIPROPILENO**

“A IMAGINAÇÃO É MAIS IMPORTANTE QUE O CONHECIMENTO. O  
CONHECIMENTO É LIMITADO, A IMAGINAÇÃO RODEIA O MUNDO.”

ALBERT EINSTEIN  
(1879-1955)

## V- ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS BASEADOS NA BLENDAS DE EPICHLÔMER-C E POLIPROPILENO

### V.1- Introdução

#### V.1.1- Elastômeros Termoplásticos

Os elastômeros termoplásticos (TPE) preparados a partir de blendas de elastômeros e termoplásticos tem tido muita importância no avanço tecnológico dos materiais poliméricos nos últimos anos. [117] Entendendo-se por blenda como uma mistura física de pelo menos dois polímeros ou copolímeros. [118, 119]

O impacto dos TPE na área dos polímeros se deve ao fato de que estes materiais possuem as excelentes características do processamento dos materiais termoplásticos (a altas temperaturas) e uma ampla faixa das propriedades físicas dos elastômeros à temperatura ambiente. [117] Estes materiais são obtidos principalmente através da mistura mecânica sob fusão ou pela dissolução dos polímeros em um co-solvente (e posterior evaporação).

Um aspecto importante e determinante das propriedades destes materiais é a miscibilidade. Segundo Utracki as blendas são definidas em duas classes: (i) blendas miscíveis, quando apresentam homogeneidade a nível molecular ( $\Delta G_m < 0$ ) e (ii) blendas imiscíveis, quando o material final apresenta duas ou mais fases ( $\Delta G_m > 0$ ). [119] Devido à baixa entropia em misturas de macromoléculas, a maior parte das blendas é imiscível, sendo que a miscibilidade nesses sistemas é atribuída às interações específicas entre os componentes que as constituem, que geralmente conferem um valor negativo à energia livre de mistura. [120]

Blendas compatibilizadas são caracterizadas pela presença de uma fase finamente dispersa, pela boa adesão entre as fases e pela estabilidade quanto à coalescência, apresentando desta forma propriedades tecnológicas desejáveis. Já blendas incompatíveis apresentam propriedades físicas inferiores àquelas exibidas pelos componentes puros devido à alta tensão interfacial quando no estado fundido, caracterizando uma morfologia de duas fases, levando à fraca adesão interfacial no estado sólido, tornando o material quebradiço quando submetido a tensão. Estes problemas podem ser minimizados pela adição ou formação *in situ* de um compatibilizador ou agente interfacial. [120] De acordo com Paul e Barlow, a adição de um compatibilizante pode levar: (i) à redução da energia

interfacial entre as fases, (ii) permitir uma fina dispersão durante a mistura e (iii) proporcionar uma maior estabilidade contra a segregação de fases, e portanto, uma melhoria na adesão interfacial. [121]

Um reagente que tem se destacado na última década como agente compatibilizante é o anidrido maleico, o qual tem sido utilizado para modificar muitos materiais poliméricos por enxertia. Por exemplo, após enxertia de cerca de 1 % de anidrido maleico em polietileno, este passa a ser compatível com a poliamida-6 e com a poliamida-6,6. [122] A enxertia de cerca de 5 ou 10 % de anidrido maleico em polipropileno leva este material a ser compatível com a borracha nitrílica. [123, 124]

O método pelo qual se realiza a modificação de um polímero com compostos de baixa massa molar, como o anidrido maléico, é conhecido como mistura reativa e o processo como processamento reativo. A modificação no estado fundido de um material polimérico apresenta vantagens como: processo contínuo, controle de temperatura, bombeamento eficiente em uma ampla faixa de viscosidade, baixos custos e baixo impacto ambiental devido à inexistência de solventes. [120]

Outro método utilizado para produzir TPE é denominado de vulcanização dinâmica, o qual permite a obtenção de partículas elastoméricas vulcanizadas em uma matriz termoplástica fundida, sendo denominados termoplásticos vulcanizados (TPV). [117] Em geral, entre as propriedades que são melhoradas pela vulcanização da fase elastomérica podemos citar: o aumento da resistência ao ataque por solventes e a maior estabilidade das fases no estado fundido. [125]

Os elastômeros termoplásticos vulcanizados dinamicamente têm sido preparados a partir de um grande número de plásticos e elastômeros, mas somente um número limitado de combinações é tecnologicamente vantajoso. Segundo diversos pesquisadores as melhores combinações são aquelas que apresentam as seguintes características: (1) energia superficial dos componentes semelhante, (2) comprimento molecular da rede elastomérica baixo e (3) componente plástico com grau de cristalinidade entre 15 e 30 %. [126]

O efeito da vulcanização dinâmica nas propriedades mecânico-dinâmicas de blendas poliméricas tem sido abordado por vários pesquisadores nos últimos 15 anos. Entre os sistemas estudados estão as blendas PPI/NR [127], NR/EVA [128], BR/PPi [129] e PVC/ENR [130], observando-se que as propriedades mecânico-dinâmicas apresentadas

pelas blendas depende da quantidade e do tipo de agente de reticulação, assim como da composição da blenda.

#### V.1.2- Sistema em Estudo

Existem poucos trabalhos na literatura sobre blendas da poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) com outros polímeros. A maior parte deles estudam tanto as blendas de poliepicloridrina como de copolímero com vários poliácridatos e com poliésteres alifáticos. Nos trabalhos de Fernandes e cols. foi estudado o comportamento de fases destas misturas através das técnicas de DSC, DMA e por microscopia óptica, sendo observado que, tanto o homopolímero como o copolímero eram miscíveis com o poli(metacrilato de metila), PMMA, porém somente o homopolímero era miscível com o poli(metacrilato de etila), o poli(metacrilato de *n*-propila), o poli(metacrilato de *n*-butila) e parcialmente miscível com o poli(metacrilato de *iso*-propila). [131] Ressalta-se que, em analogia ao estudo de blendas de poli(cloreto de vinila) com o PMMA a miscibilidade é atribuída a interações envolvendo o grupo carbonila do PMMA e o hidrogênio  $\alpha$  da poli(epicloridrina). [132] Rocha estudou a influência da densidade de reticulação do PMMA sobre a miscibilidade de misturas com o copolímero obtido a partir de uma polimerização *in situ* do MMA. [133] Nesta pesquisa foi observado, para todas as composições avaliadas, a formação de microregiões com diferentes composições e densidades de reticulação, também foram obtidas evidências sobre a possível reação de enxertia do elastômero no PMMA e sua participação como reticulante. Avaliando-se as propriedades mecânicas, através de ensaios de flexão, foi observado que misturas da mesma composição, mas com densidades de reticulação e formação de rede diferente, apresentaram comportamento variando de tenaz a rígido.

Em geral, a Epichlomer-C pode ser reticulada por diferentes agentes através do cloro metilênico *via reação de substituição nucleofílica*. Entre os agentes de reticulação podem ser citadas as diaminas, como a hexametilenodiamina, os sais de amônio, os carbamatos, o 2-mercaptoimidazol, etc. [134, 135] Na figura V.1 e V.2 estão apresentados os mecanismos de reticulação da Epichlomer-C utilizando-se como agente de reticulação uma diamina e um imidazol, respectivamente. [134, 135] Na reação de reticulação ressalta-se a necessidade da adição de um agente aceptor de ácido devido à liberação de ácido clorídrico durante a reação. Para isso podem ser utilizados como aceptores de ácido, o estearato de cálcio ou de zinco, os carbonatos básicos de chumbo, etc.



Neste trabalho foi proposto o estudo dos TPE baseados nas blendas de poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), Epichlomer-C, e de polipropileno utilizando-se diferentes tipos de compatibilizantes, e a avaliação do efeito da vulcanização dinâmica.

A combinação do elastômero com um termoplástico *commodity* como o polipropileno, permitiria a obtenção de um elastômero reforçado, dependendo da proporção entre eles, do comportamento de fases e da morfologia da blenda. Além disso, a combinação da Epichlomer-C e do polipropileno permitiria a obtenção de materiais com excelente resistência a óleos e solventes ASTM, bem como com as excelentes características de processamento e propriedades mecânicas apresentadas pelo termoplástico.

O polipropileno isotático (PPi) foi escolhido neste estudo pela possibilidade de ser processado por diferentes técnicas, como moldagem por injeção, extrusão e termoformagem. Este material polimérico é um dos termoplásticos cujo volume de utilização mais cresce atualmente no mundo. Sendo que a produção anual mundial está acima de  $10^9$  t. [136] Em 2000 seu consumo mundial aumentou 6 % com relação ao ano anterior e previsões indicam um crescimento médio anual de 8,3 % até 2004. [137, 138]. O consumo aparente de polipropileno no País em 2001 registrou uma expansão de cerca de 5,3 % em relação a 2000, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Química (Abiquim). A produção nacional da resina, cuja capacidade instalada é de 1,15 milhões de toneladas anuais, recuou 1,9 % - de 848 mil toneladas, em 2000, para 832 mil toneladas, em 2001- e as importações expandiram-se 22,4 %, passando de 67 mil toneladas, em 2000, para 82 mil toneladas, no ano passado. Além disso, os produtores nacionais venderam ao exterior 97 mil toneladas, em 2001, quase 30 % a menos que no período anterior quando embarcaram 137 mil toneladas. [139]

Devido aos benefícios de se trabalhar com o PPi, especialmente aqueles relacionados a baixos custos e facilidade de processamento, a modificação do PPi com cargas e/ou aditivos na tentativa de substituir outros materiais, é freqüentemente vantajosa do ponto de vista econômico, contanto que as propriedades necessárias possam ser atingidas.

No sistema proposto, pode-se esperar pouca ou nenhuma interação entre a Epichlomer-C e o PPi devido a diferenças no carácter químico dos materiais, um fortemente polar e o outro altamente apolar. Essa característica específica de cada material pode levar a uma baixa adesão e, portanto, afetar as propriedades mecânicas da blenda,

como tem sido descrito para muitos outros sistemas. Desta forma, para atingir as mais diversas exigências em termos de desempenho, propriedades e durabilidade, torna-se necessária a aditivação do PPI, e por vezes também a introdução de modificações químicas nas cadeias poliméricas, que os tornem compatíveis com outros materiais poliméricos.

O sistema mais comum de funcionalização do polipropileno é a inserção radicalar de anidrido maleico (AM) nas cadeias poliméricas através da utilização de peróxido de dicumila. [123, 124, 140] Essa modificação pode ser realizada em solução ou no fundido. Diferentes mecanismos de inserção das terminações de anidrido maleico nas cadeias de PPI tem sido descritos na literatura. No entanto, é mais comumente descrita a formação de radicais nos carbonos terciários da cadeia polimérica, seguida por dois processos possíveis: i) a ligação do anidrido maleico ao radical terciário formado ou a cisão- $\beta$  das cadeias, e ii) a ligação do anidrido maleico aos radicais de terminações de cadeia formados, sendo este último mecanismo o mais citado na literatura. [140, 141] Entretanto, ressalta-se que ainda existe controvérsia no que concerne à ocorrência ou não da enxertia de poli(anidrido maleico). Na figura V.3 estão apresentados possíveis mecanismos de enxertia de anidrido maleico nas cadeias de PPI no estado fundido.

Outro sistema de funcionalização do polipropileno é a enxertia de resina dimetilol fenólica (RF), que tem sido muito utilizada na última década especificamente para a compatibilização da blenda de polipropileno e de borracha nitrílica. [123, 124] Segundo Coran e col. a reação de enxertia da RF no PPI se deve a presença de insaturação olefínica nas moléculas de PPI. [142] De fato, para satisfazer a demanda da estrita estequiometria de polimerização, existe, em media, uma dupla ligação por molécula de PPI. [143] Segundo os pesquisadores, o mecanismo de reação de enxertia da RF no PPI é similar ao mecanismo postulado para a reticulação de borracha com RF. [143] A figura V.4 apresenta a reação de enxertia da RF nas cadeias de PPI.

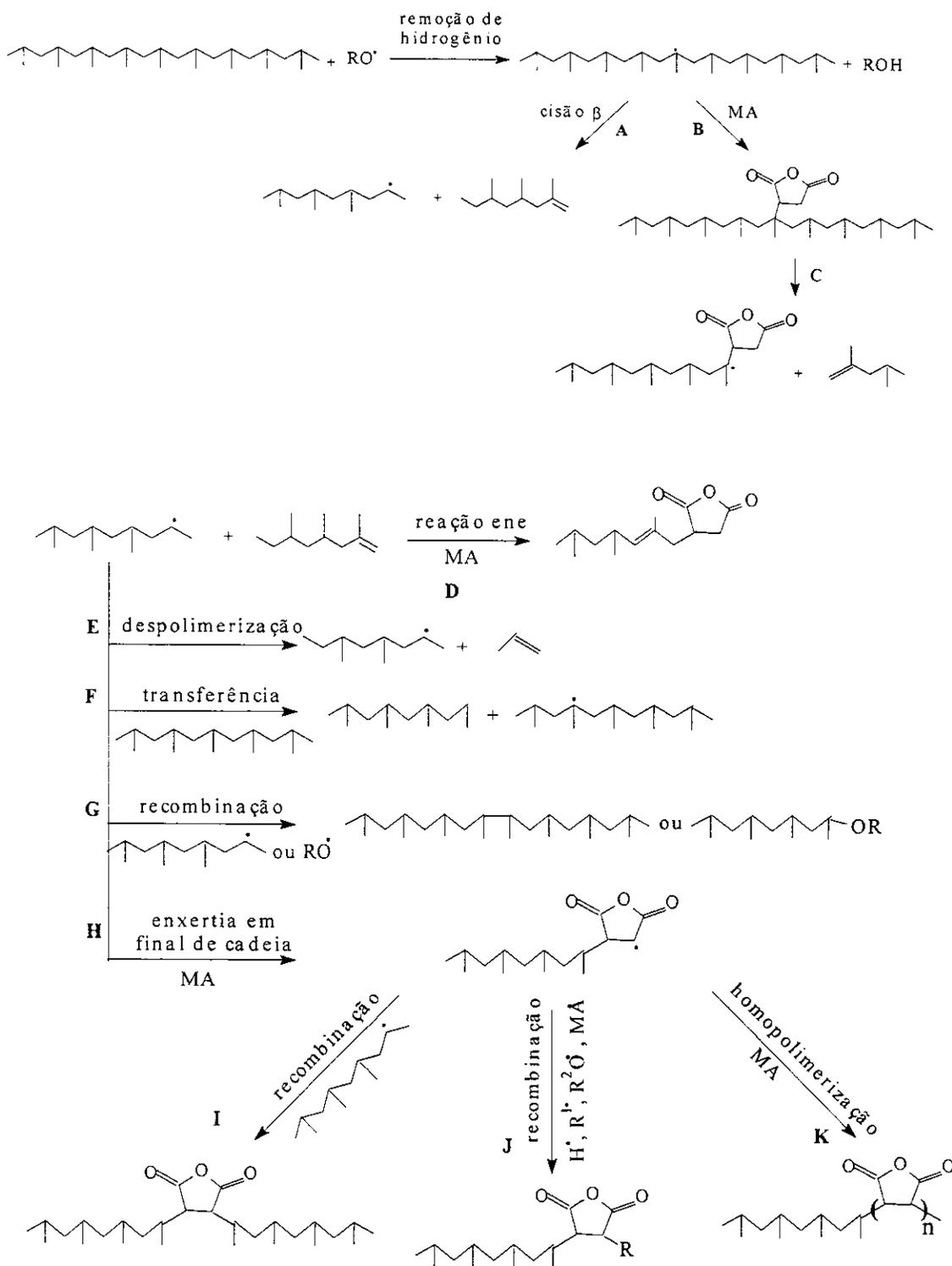


Figura V.3: Mecanismos de reacção postulados para a enxertia de anidrido maleico nas cadeias de polipropileno, no estado fundido, na presença de peróxido orgânico. [140]

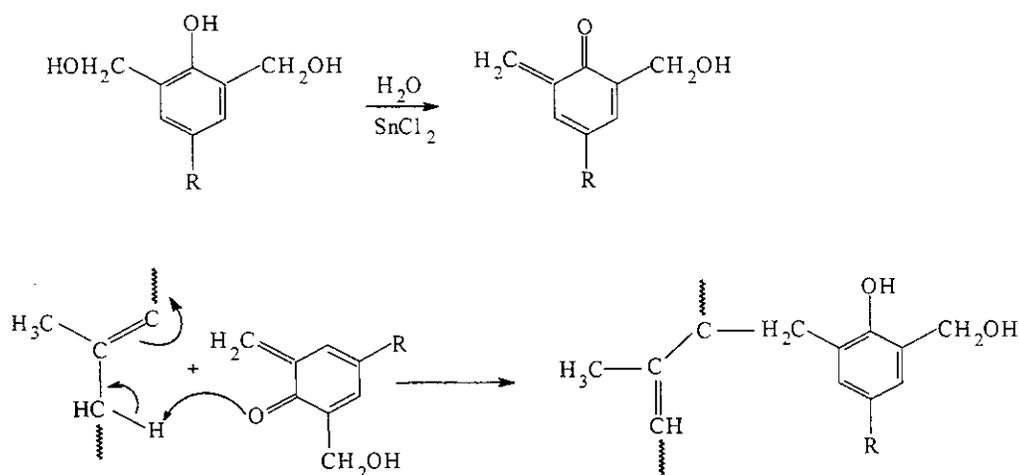


Figura V.4: Mecanismo de reação da resina fenólica com o polipropileno. [143]

## V.2. Parte Experimental

### V.2.1. Preparação dos elastômeros termoplásticos baseados na blenda Epichlomer-C / Polipropileno utilizando diferentes compatibilizantes

Os materiais utilizados foram a poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) 50/50, Epichlomer-C, cedida pela Daiso Co. Ltd. e o Polipropileno H503 (índice de fluidez de 3,4 g 10 min<sup>-1</sup>), cedido pela Braskem S.A., São Paulo. Os polímeros foram usados como fornecidos. Para a reação de enxertia de anidrido maleico no polipropileno isotático (PPi) foi utilizado 5 % (m/m) de anidrido maleico (Aldrich), 3 % (m/m) de peróxido de dicumila e 0,75 % (m/m) de benzoquinona (Merck). [123] Para a reação de enxertia da resina dimetilol fenólica no PPi foi utilizada 4 % (m/m) de resina e 4 % (m/m) SnCl<sub>2</sub> (Aldrich). [123]

As blendas foram preparadas no acessório misturador interno de 2 rotores contrarrotatórios do Reômetro Haake 600 (rotores para processamento de termoplásticos, *banbury rotors*) na seguinte seqüência: a) adição de polipropileno (PPi) e dos reagentes necessários para a modificação do PPi (anidrido maleico ou resina dimetilol fenólica, SP 1045/C), tempo de reação 2 min a 180 °C e 60 rpm, b) adição de Epichlomer-C e fechamento da câmara de mistura. O tempo total de mistura foi de 6 min, a velocidade de rotação dos rotores e a temperatura foram mantidas constantes a 60 rpm e 180 °C. Após os 6 min totais,

a mistura foi retirada e, posteriormente foi confeccionada uma manta utilizando-se um moinho aberto de rolos a 70 °C, a velocidade dos rolos foi de 19 e 23 rpm, obtendo-se uma manta com uma espessura de  $2 \pm 0,1$  mm. A composição de cada blenda é apresentada na tabela V.1.

Tabela V.1: Formulação das blendas Epichlomer-C / PPI com e sem compatibilizante (porcentagem em massa, % m/m).

Reagente	Blendas				
	PB	PB1	PB2	PR1	PR2
Epichlomer-C	70	66,5	63	66,5	63
Polipropileno (PPI)	30	28,5	27	28,5	27
PPI + Anidrido maleico (PPI-AM)	-	5	10	-	-
PPI + Resina fenólica (PPI-RF)	-	-	-	5	10

#### V.2.2. Preparação dos elastômeros termoplásticos baseados na blenda Epichlomer-C / Polipropileno vulcanizados dinamicamente

As blendas foram preparadas no acessório misturador interno de 2 rotores contra-rotatórios do Reômetro Haake 600 a 180°C, 60 rpm e 6 min de processamento. Primeiro procedeu-se a adição de polipropileno (PPI), negro de fumo, ZnO e estearato de Zn. O negro de fumo foi utilizado como pigmento, o ZnO e o estearato de Zn foram utilizados como auxiliares de processamento. Após 2 min, foi adicionado o elastômero e o agente de reticulação (etilenodiamina, EDA ou etilenotiouréia, ETU). Após 4 min, a mistura foi retirada e, posteriormente confeccionou-se uma manta utilizando-se um moinho aberto de rolos a 70 °C, a velocidade dos rolos foi de 19 e 23 rpm, obtendo-se uma manta com uma espessura de  $2 \pm 0,1$  mm. As blendas foram vulcanizadas com uma prensa hidráulica e o sistema de aquecimento Jasco-HP3 a 130 e 200°C para a EDA e ETU, respectivamente, por 10 min e 130 Pa. A composição de cada blenda é apresentada na tabela V.2.

Tabela V.2: Formulação das blendas Epichlomer-C / PPI (70/30) vulcanizadas dinamicamente (partes por cento, phr).

Reagente	Blendas						
	BVD	BVE1	BVE2	BVD1	BVD2	BVD3	BVD4
Etilenodiamina (EDA)	-	1	2	-	-	-	-
Etilenetioúrea (ETU)	-	-	-	1	2	3	4
ZnO	1	1	1	1	1	1	1
Negro de fumo	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Estearato de Zn	2	2	2	2	2	2	2

### V.2.3. Ensaio de intumescimento e resistência a solventes

Seguiu-se o método descrito na norma ASTM D 471-93. Para este estudo foram utilizadas peças circulares de filme de borracha vulcanizada com diâmetro de 20 mm e espessura de  $2 \pm 0,1$  mm, as quais foram pesadas e imersas em 20 mL de clorofórmio à temperatura ambiente por um tempo determinado de intumescimento (8 dias). Após esse tempo as amostras foram removidas do solvente e secas sob vácuo para determinação da fração gel. Para o cálculo da fração gel ( $G_F$ ) utilizou-se a equação V.1, onde  $M$  é a massa da amostra.

$$G_F (\%) = (M_{\text{Insolúvel}} / M_{\text{Inicial}}) \times 100 \quad (\text{eq. V.1})$$

Para o estudo da resistência a solventes das blendas utilizou-se a norma ASTM D 471-93. Os solventes estudados foram ASTM A, B, C, D e E. Sendo que A é Iso-octano, B é Iso-octano/Tolueno, 70/30; C é Iso-octano/Tolueno, 50/50; D é Iso-octano/Tolueno, 60/40 e E é Tolueno.

### V.2.4. Estudo morfológico das blendas através de microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Este estudo foi realizado para amostras sem e com extração com clorofórmio. As amostras foram fraturadas em  $N_2$  líquido e submetidas à secagem utilizando-se uma bomba de vácuo por 48 h. As amostras foram metalizadas em um metalizador Sputter Coater SCD 050 Baltec, usando-se uma liga Pd e Au por 100 s a 90 mA. Posteriormente as amostras

foram estudadas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-T300 Scanning Microscope.

#### V.2.5. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Para a realização destes ensaios utilizou-se um DMA DuPont Instruments modelo 983. Os ensaios foram realizados na faixa de temperatura de  $-100$  a  $150$  °C, sendo utilizada uma taxa de aquecimento de  $2$  °C  $\text{min}^{-1}$ , uma frequência de  $1$  Hz e  $0,10$  mm de amplitude.

#### V.2.6. Ensaio Mecânicos

As medidas de tensão-deformação foram realizadas de acordo a norma DIN 53504 utilizando uma máquina universal de ensaios EMIC DL 2000. Para esta análise foi utilizada uma célula de carga de  $500$  N e uma velocidade de deslocamento das garras de  $200$  mm  $\text{min}^{-1}$ . Para todos os experimentos foram utilizados no mínimo  $5$  espécimens por amostra.

#### V.2.7. Propriedades Térmicas

As termogravimetrias foram realizadas em um instrumento Thermogravimetric analyser TGA 2950 da TA Instruments. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de  $10$  °C  $\text{min}^{-1}$ , uma faixa de temperatura de  $30$  a  $900$  °C e um fluxo de ar sintético (White Martins, N-50) ou de argônio (White Martins, N-50) para a cela de medida de  $100$  mL  $\text{min}^{-1}$ .

O estudo das temperaturas de transição de fases foi realizado através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), utilizando-se um instrumento T.A. Instruments Thermal Analyser modelo 2100 acoplado a um T.A. 2100 Data Analysis System, de acordo com o seguinte programa de análise: 1) aquecimento até  $250$  °C, 2) isoterma por  $5$  min, 3) rampa de resfriamento a  $10$  °C  $\text{min}^{-1}$  até  $-100$  °C, 4) isoterma por  $5$  min, e 5) rampa de aquecimento a  $10$  °C  $\text{min}^{-1}$  até  $250$  °C.

A porcentagem de cristalinidade do PPI nas blendas foi calculada usando-se as medidas de  $\Delta H_f$  a partir das curvas de DSC utilizando-se a equação V.2, onde  $\Delta H_f^\circ$  é de  $209$  J  $\text{g}^{-1}$  para PPI 100% cristalino [144] e  $\Delta H_f^{\text{obs}}$  corresponde ao  $\Delta H_f$  da amostra.

$$\% \text{ cristalinidade} = (\Delta H_f^{\text{obs}} / \Delta H_f^\circ) \times 100 \quad (\text{eq. V.2})$$

## V.2.8. Medidas do Índice de Fluidez do Fundido (MFI)

Este estudo foi realizado de acordo com a norma ASTM D 1238, em um plastômetro DSM M I-3. As condições experimentais utilizadas corresponderam as condições padrões para o PPI, especificamente 230 °C e uma carga de 2,16 kg.

## V.3- Resultados e discussão

### V.3.1- Características do processamento das blendas Epichlomer-C/ Polipropileno na presença de compatibilizantes e na vulcanização dinâmica

A figura V.5 apresenta a curva de torque e de temperatura em função do tempo de processamento para as blendas Epichlomer-C/PPI sem e com compatibilizante. De um modo geral, nesta figura pode-se observar que as blendas apresentam o mesmo comportamento, independentemente do tipo e da concentração de agente compatibilizante usado. Desta forma, para uma melhor caracterização, as curvas de torque e temperatura em função do tempo de processamento foram divididas em 3 regiões. A primeira região (I) corresponde ao carregamento da câmara de mistura com o PPI e com os reagentes necessários para a modificação de 5 ou 10% do PPI. Nesta região foi observado um leve aumento do torque (preenchimento incompleto da câmara de mistura) seguido de uma diminuição do mesmo a medida que o PPI funde e reage com o anidrido maleico (AM) ou com a resina dimetilol fenólica (RF). Portanto, nesta região, observa-se a diminuição da temperatura devido à fusão do PP. A segunda região (II), em todas as curvas, corresponde à adição da Epichlomer-C. Nesta região foi observado o aumento de torque devido ao preenchimento de 70% do volume da câmara de mistura. Após o fechamento da câmara de mistura imediatamente observou-se um aumento do torque seguido de uma gradual diminuição do mesmo a medida que ocorre o amolecimento do material elastomérico. Cabe destacar que, no caso da blenda sem compatibilizante, curva a figura V.5, ocorreu um maior tempo na adição da Epichlomer-C, o que levou a um deslocamento do torque de carregamento em 1 min aproximadamente. Na terceira região (III), em todas as curvas, observou-se uma diminuição do torque em função do tempo de processamento. Isto foi devido ao total amolecimento da Epichlomer-C e a mistura eficaz entre o elastômero, o PPI

e o compatibilizante. Nesta mesma região, nas curvas de temperatura em função do tempo de processamento, tem-se um aumento da temperatura até sua estabilização a 180 °C.

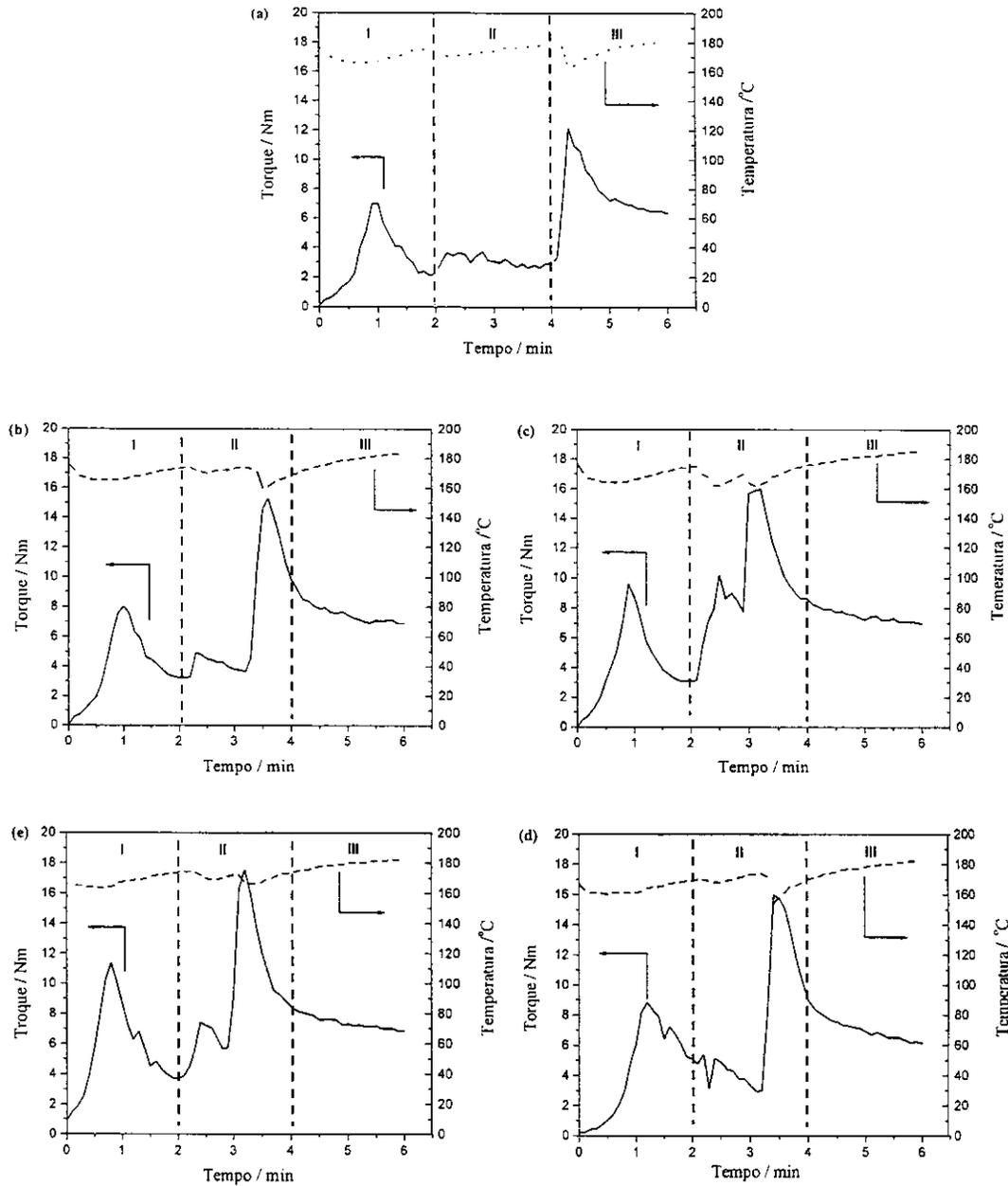


Figura V.5: Curvas de torque e temperatura função do tempo de processamento para as blends de Epichlomer-C / PPI (70/30): (a) blend sem compatibilizante (PB), (b) blend com 5 % de PPI-AM (PB1), (c) blend com 10 % de PPI-AM (PB2), (d) blend com 10 % de PPI-RF (PR1) e (e) blend com 10 % de PPI-RF (PR2).

As curvas de torque e temperatura obtidas durante o processamento das blendas com diferentes agentes de reticulação foram semelhantes. Portanto, como exemplo serão apresentadas as curvas de torque e temperatura para a reticulação das blendas utilizando-se diferentes concentrações de etilenotiouréia, figura V.6. Como as blendas apresentaram novamente o mesmo comportamento durante o processamento, as curvas foram divididas em três regiões a fim de permitir uma melhor interpretação do processamento. A primeira região (I) nas curvas de torque corresponde à adição do polipropileno, do ZnO, do negro de fumo e do estearato de Zn. O ZnO foi adicionado por ser acceptor de ácido clorídrico, o qual é liberado durante a reação de reticulação. Nesta região foi observada a ausência do torque de carregamento devido ao fato de não existir um preenchimento total da câmara de mistura, já na curva da temperatura em função do processamento, foi observado uma diminuição da temperatura devido à fusão do termoplástico. A segunda região (II) nas curvas de torque caracterizou-se por um torque máximo inicial devido à adição do elastômero e do agente de reticulação seguido de uma diminuição do mesmo devido ao amolecimento do material elastomérico. A terceira e última região (III) corresponde a uma estabilização do torque em função do tempo de processamento, sendo observado que o torque final atingido para cada blenda é dependente da concentração de agente reticulante, sendo que quanto maior a concentração do agente reticulante maior o torque. Nesta região, durante o processamento das blendas foi observado que a temperatura aumenta progressivamente em função do tempo, destacando-se que as blendas reticuladas apresentam um incremento em 10 °C com respeito à blenda sem agente reticulante. Esse aumento da temperatura é devido à reação de reticulação. Cabe destacar que, para a blenda sem agente de reticulação existe uma diminuição do torque à medida que aumenta o tempo de processamento devido ao cisalhamento das cadeias poliméricas. Cabe ressaltar que, a estabilização de torque nas blendas vulcanizadas dinamicamente pode ser devido a uma compensação de dois efeitos que podem estar ocorrendo conjuntamente: *i*) a reticulação da fase elastomérica, que leva a um aumento progressivo do torque em função do processamento e *ii*) a existência de cisões de cadeias devido ao cisalhamento que ocorre nos materiais durante o processamento e à alta temperatura da câmara de mistura.

Como a extensão da reticulação nas blendas está relacionada com o valor do torque final, foi realizado um estudo do torque final para as diferentes concentrações dos agentes reticulantes utilizados. Neste estudo foi observado que para uma concentração de 1 phr de

ambos tipos de agente reticulante (ETU e EDA) as blendas apresentam o mesmo valor de torque final, existindo provavelmente a mesma densidade de reticulação apesar do mecanismo de reação de reticulação ser diferente. Neste estudo também foi observado um incremento linear do torque final em função da concentração do agente reticulante ETU, para concentrações acima de 1 phr, figura V.7. Desta forma, foi observado que a extensão da reticulação e os valores do torque final estão relacionados. Este resultado também foi obtido por George e col. para a blenda de poli(propileno) e borracha nitrílica vulcanizada dinamicamente com peróxido de dicumila. [126]

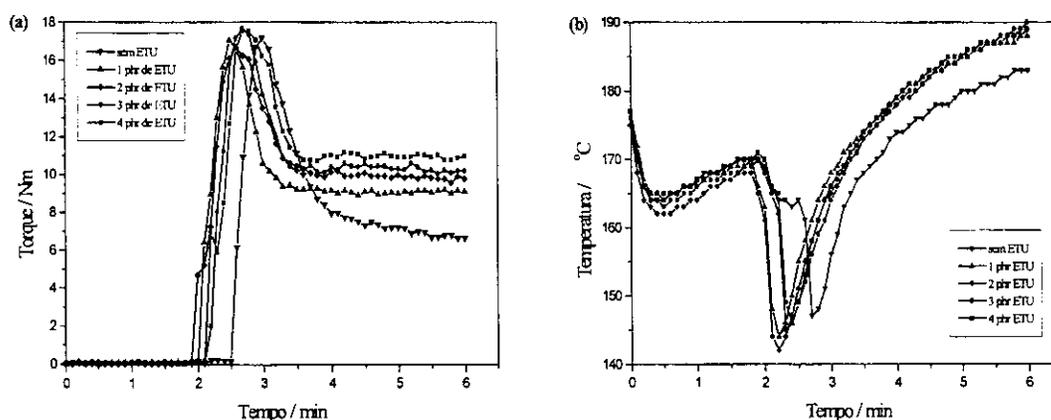


Figura V.6: Curvas de torque (a) e temperatura (b) das blendas Epichlomer-C / PPi (70/30) em função do tempo de processamento para as diferentes concentrações de etilenotiuireia (ETU).

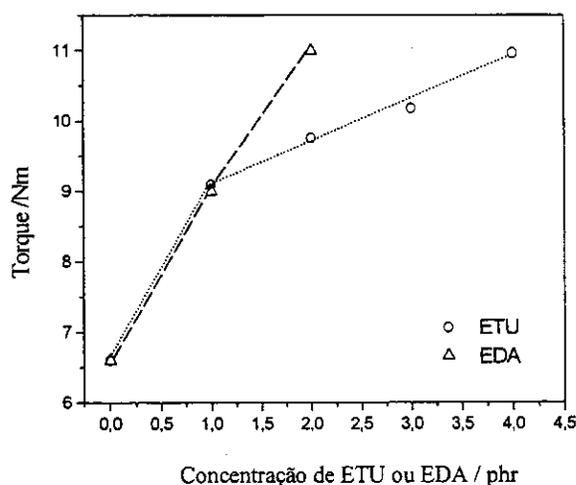


Figura V.7: Torque final em função da concentração de agente reticulante para as blendas de Epichlomer-C/PPi (70/30) vulcanizadas dinamicamente com ETU e EDA.

### V.3.2- Estudo da resistência a solventes das blendas Epichlomer-C/PPi vulcanizadas dinamicamente

No estudo de intumescimento em clorofórmio segundo a norma ASTM D 471-93 obteve-se, em geral, que as blendas Epichlomer-C/PPi compatibilizadas apresentam aproximadamente 50 % de material insolúvel em clorofórmio. Como o PPi é insolúvel em clorofórmio, determinou-se a fração gel em relação à fase elastomérica (fração gel relativa), tabela V.3. Desta forma, foi obtido que, cerca de 20 a 30 % da fase elastomérica não foi recuperada após o tratamento com clorofórmio nas diferentes blendas. Isso indicou que pode existir um certo grau de reticulação da fase elastomérica e/ou algum tipo de interação química entre o PPi modificado e a Epichlomer-C, que não permite a recuperação total da fase elastomérica.

No estudo das blendas vulcanizadas com diferentes agentes de reticulação, em diferentes concentrações, obteve-se que, aproximadamente 80 % da blenda é insolúvel em clorofórmio, tabela V.3. Da mesma forma que para o sistema anterior determinou-se a fração gel em relação à fase elastomérica (fração gel relativa) a fim de se observar as diferenças na densidade de reticulação. O estudo indicou que, em média 75% da fase elastomérica foi reticulada apesar da quantidade de agente reticulante ter sido aumentada. Isso pode ser devido ao fato de que a fase termoplástica não permite a total reticulação da borracha, existindo desta forma um impedimento físico. Além disso, pode ser possível que o termoplástico não permita um total intumescimento da fase elastomérica.

O estudo da resistência a solventes indicou que, tanto as blendas sem e com compatibilizante (PP-AM e PP-RF) e as não vulcanizadas, como as vulcanizadas com etilenotiouréia, apresentam uma alta resistência a solventes ASTM A, B, C, e D, da mesma forma que a borracha vulcanizada [54], tabela V.4. Assim, podemos propor que estas blendas podem substituir as borrachas vulcanizadas na construção de cabos para o transporte de combustíveis. Cabe ressaltar que, as blendas vulcanizadas com etilenodiamina (EDA) por não serem resistentes aos solventes ASTM não foram caracterizadas.

Tabela V.3: Valores da fração gel (FG) e fração gel relativa (FGr) apresentados pelas blendas Epichlomer-C/PPi compatibilizadas e vulcanizadas dinamicamente com etilenotiuréia (ETU) ou etilenodiamina (EDA) (solvente  $\text{CHCl}_3$ ).

Amostra	FG (%)	FGr (%)	Amostra	FG (%)	FGr (%)
<b>PB</b>	49 ± 1	70 ± 1	<b>BVD</b>	54 ± 2	72 ± 3
<b>PB1</b>	44 ± 1	77 ± 2	<b>BVE 1</b>	86 ± 1	80 ± 3
<b>PB2</b>	45 ± 2	76 ± 1	<b>BVE 2</b>	85 ± 2	77 ± 3
<b>PR1</b>	47 ± 1	72 ± 1	<b>BVD 1</b>	87 ± 1	78 ± 3
<b>PR2</b>	49 ± 3	79 ± 2	<b>BVD 2</b>	79 ± 4	67 ± 5
			<b>BVD 3</b>	84 ± 1	78 ± 1
			<b>BVD 4</b>	85 ± 2	79 ± 3

Tabela V.4: Variação da massa no estudo da resistência a óleos ASTM, apresentados pelas blendas Epichlomer-C/PPi compatibilizadas com polipropileno modificado e vulcanizadas dinamicamente à temperatura ambiente.

Blendas	Combustíveis ASTM / $\Delta M(\%)$				
	A	B	C	D	E
<b>PB</b>	0,20 ± 0,50	0,45 ± 0,65	0,73 ± 0,56	0,23 ± 0,89	41,80 ± 1,50
<b>PB1</b>	1,32 ± 0,04	2,22 ± 1,52	2,33 ± 1,07	3,04 ± 1,34	43,69 ± 3,28
<b>PB2</b>	0,68 ± 0,21	2,70 ± 0,33	3,02 ± 1,63	2,47 ± 0,78	45,50 ± 2,52
<b>PR1</b>	1,27 ± 0,88	2,36 ± 0,50	2,09 ± 0,75	2,01 ± 0,82	42,40 ± 0,85
<b>PR2</b>	0,20 ± 0,50	2,45 ± 0,60	2,60 ± 0,70	2,70 ± 0,79	47,50 ± 1,23
<b>BVE 1</b>	1,72 ± 0,04	10,13 ± 1,52	14,22 ± 1,07	13,08 ± 1,34	23,22 ± 3,28
<b>BVE 2</b>	1,37 ± 0,21	11,02 ± 0,33	14,12 ± 1,63	12,07 ± 0,78	22,38 ± 2,52
<b>BVD 1</b>	1,33 ± 0,88	1,70 ± 0,50	0,61 ± 0,75	0,60 ± 0,82	10,53 ± 0,85
<b>BVD 2</b>	1,50 ± 0,50	1,75 ± 0,60	1,50 ± 0,70	2,92 ± 0,79	8,60 ± 1,23
<b>BVD 3</b>	1,05 ± 0,32	1,70 ± 0,06	2,79 ± 0,62	1,98 ± 0,02	9,71 ± 0,19
<b>BVD 4</b>	1,34 ± 0,06	1,61 ± 0,09	1,99 ± 0,21	1,87 ± 0,04	6,77 ± 0,20

A: Iso-octano, B: Iso-octano – Tolueno (70/30), C: Iso-octano – Tolueno (50/50), D: Iso-octano – Tolueno (60/40), E: Tolueno,  $\Delta M(\%)$ : Mudança da massa da amostra após ensaio, em porcentagem.

### V.3.3- Estudo da morfologia das blendas Epichlomer-C/PPi compatibilizadas e vulcanizadas dinamicamente

O estudo da morfologia superficial através de SEM das blendas Epichlomer-C/PPi compatibilizadas após extração com clorofórmio, mostrou que as blendas apresentam uma morfologia de fase dispersa, figura V.8. Esse resultado está associado com a baixa

viscosidade do polipropileno. Nesta figura podemos observar também que o tamanho das fases diminui com a adição do compatibilizante, e ainda que, quanto maior é a concentração do PPI-modificado menor é o tamanho das fases. Para o PPI modificado, tanto com anidrido maleico como com resina fenólica, espera-se que ocorra uma diminuição na tensão interfacial entre as fases. Desta forma, para o sistema Epichlomer-C/PPI o compatibilizante não somente reduz as dimensões da fase, mas também leva a uma distribuição uniforme da fase dispersa. Isto também foi observado por Willis e Favis para a adição de um compatibilizante aos sistemas poliolefina/poliamida. [145]

Como foi apresentado na introdução deste capítulo, o PPI modificado com anidrido maleico apresenta grupos enxertados de anidrido maleico na cadeia principal, e portanto sua ação compatibilizante para este sistema pode ser devida à interação dipolar entre os grupos de anidrido maleico e a Epichlomer-C. Tem sido descrito que o PPI modificado com resina dimetilol fenólica apresenta grupos dimetilol enxertados na cadeia principal [123] e, portanto, a ação compatibilizante para este sistema pode ser devida a uma interação dipolar entre os grupos de dimetilol fenólicos e a Epichlomer-C. Cabe ressaltar que, uma alta concentração de PPI-modificado com resina dimetilol fenólica pode levar a formação de um copolímero de enxertia entre PPI-modificado e a Epichlomer-C, copolímero que pode atuar como um emulsificador na interface, reduzindo a tensão interfacial.

Na figura V.9 (a) podemos observar a presença de espaços vazios entre as fases, o que indica uma pobre adesão entre as fases, caracterizando a incompatibilidade do sistema. A pobre adesão ocorre devido a alta tensão interfacial existente entre os componentes. De fato, pode-se observar nessa figura que várias partículas foram retiradas totalmente da matriz quando ocorreu a fratura do corpo de prova. Já no estudo das blendas vulcanizadas dinamicamente observou-se uma drástica mudança da morfologia. Isso devido ao fato de que as fases elastoméricas vulcanizadas exercem um maior torque, o que leva a um maior cisalhamento que conduz a uma mistura mais efetiva das diferentes fases, figura V.9. Os resultados sugerem a existência de partículas de borracha reticulada distribuídas uniformemente na matriz contínua de PPI.

Segundo a literatura, a vulcanização dinâmica de elastômeros termoplásticos melhora a morfologia do sistema, obtendo-se uma distribuição fina e uniforme de partículas de borracha reticuladas em uma matriz termoplástica. [129,146] De acordo com estes

pesquisadores, existe uma inversão de fase durante a vulcanização dinâmica de uma blenda com alto percentagem de material elastomérico, figura V.10

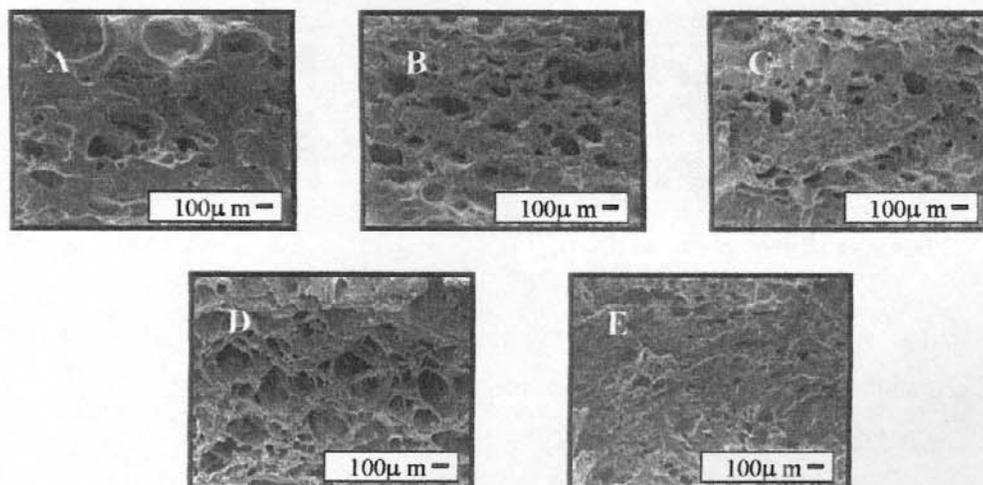


Figura V.8: Micrografias das blendas Epichlomer-C / PPi (70/30) compatibilizadas após extração em clorofórmio: A) PB; B) PB1 (5% PPi-AM); C) PB2 (10% PPi-AM); D) PR1 (5% PPi-RF); E) PR2 (10 % PPi-RF).

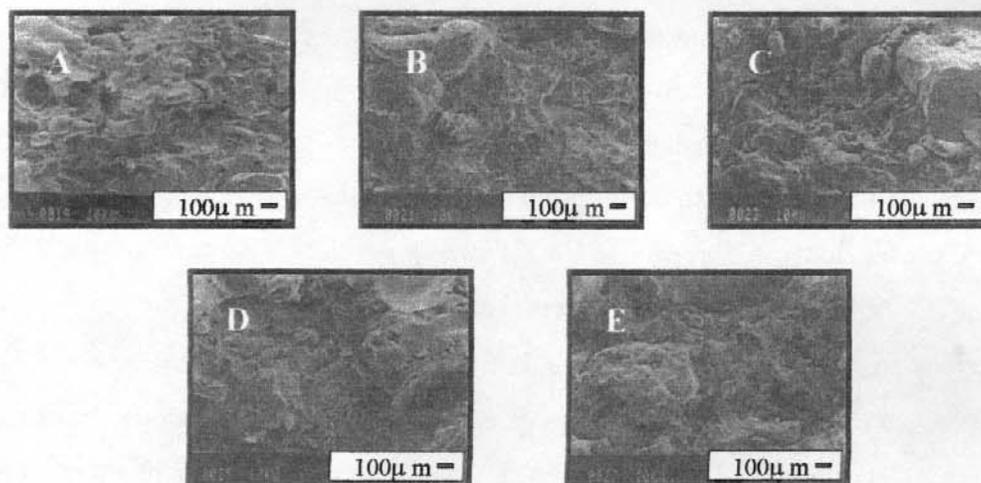


Figura V.9: Micrografias das blendas Epichlomer-C / PPi (70/30) vulcanizadas dinamicamente com etilenotriuréia: (A) BVD; (B) BVD 1 (1phr); (C) BVD 2 (2phr); (D) BVD 3 (3phr); (E) BVD 4 (4phr).

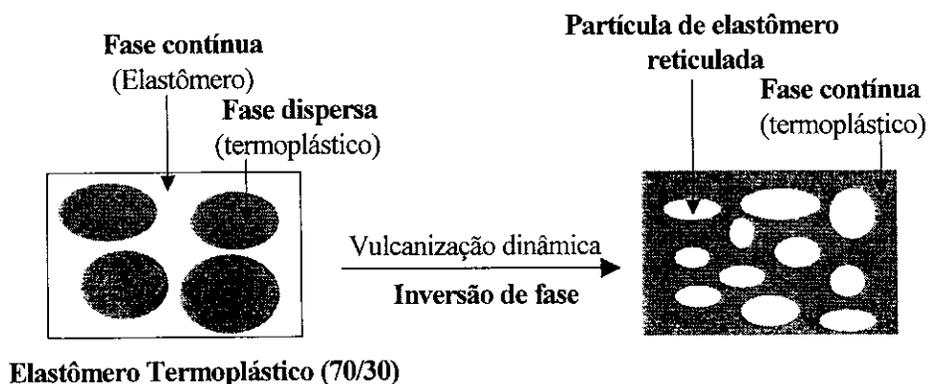


Figura V.10: Representação esquemática da morfologia apresentada por um elastômero termoplástico vulcanizado dinamicamente. [146]

#### V.3.4- Estudo dinâmico-mecânico das blendas Epichlomer-C/PPi com e sem compatibilizantes e das blendas vulcanizadas dinamicamente.

A técnica de análise dinâmico-mecânica, DMA, permite a determinação da temperatura de transição vítrea e de transições secundárias nos materiais poliméricos. Esta técnica também nos permite avaliar a extensão da separação das fases, as mudanças morfológicas e estruturais causadas pelo processamento.

Neste estudo os corpos de prova foram submetidos a uma tensão mecânica oscilatória de 1 Hz, e a deformação resultante foi medida em função da temperatura de  $-100$  até  $150$  °C. O estudo dinâmico-mecânico foi primeiramente realizado para os componentes puros e as blendas Epichlomer-C/PPi (80/20; 70/30; 60/40). A figura V.11 mostra a variação da  $\tan \delta$ ,  $E'$  e  $E''$  em função da temperatura para as blendas Epichlomer-C/PPi e para os respectivos polímeros. A curva da  $\tan \delta$  da Epichlomer-C mostra um pico a  $-35$ °C, o qual corresponde à relaxação- $\alpha$  devida aos movimentos segmentais das cadeias (transição vítrea do material elastomérico), figura V.11 (a). Tem sido reportado na literatura que o PPi apresenta uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de  $20$  °C, mas devido às condições experimentais e ao instrumento utilizado neste estudo o PPi apresentou um pico na curva da  $\tan \delta$  a  $5$  °C. No entanto, o PPi apresentou uma larga faixa de relaxações entre  $0$  e  $20$  °C que pode ser associada à presença de domínios constituídos por materiais com volumes livres, mobilidades e tempos de relaxação diferentes. Podemos observar também nas curvas que, a

Epichlomer-C apresentou um fator de perda maior que o PPI, devido a sua natureza elastomérica.

No caso das blendas obtiveram-se dois picos na curva da  $\tan \delta$  em função da temperatura, o primeiro entre  $-35$  e  $-40$  °C e o segundo entre  $6$  e  $9$  °C, os quais correspondem à  $T_g$  da Epichlomer-C e do PPI, respectivamente. O deslocamento não significativo nos valores das temperaturas de transição vítrea dos polímeros que constituem a mistura indicou a imiscibilidade das blendas, independente do teor de elastômero utilizado, como observado nos estudos de microscopia eletrônica de varredura, discutido anteriormente. Nesta figura também podemos observar que o fator de perda ou *damping* das blendas aumenta com a concentração de Epichlomer-C. A variação da  $\tan \delta_{\max}$  da blenda em função do conteúdo de Epichlomer-C é apresentada na figura V.11 (b). O incremento na  $\tan \delta_{\max}$  com o aumento da concentração de Epichlomer-C foi devido à redução no volume cristalino do sistema. Este comportamento poderia ser explicado em termos da morfologia co-contínua das blendas, o que não foi observado através dos estudos de microscopia eletrônica de varredura devido ao estudo ser feito somente de amostras submetidas à fratura transversal.

As curvas do módulo de perda ( $E''$ ) nas blendas mostram a presença de um máximo de perda para a Epichlomer-C e para o PPI a  $-39$  e  $5$  °C, respectivamente, figura V.11 (c). Nesta figura também podemos observar que o módulo de perda das blendas mostra a mesma tendência que as curvas da  $\tan \delta$ , dois picos máximos entre  $-50$  e  $40$  °C, correspondentes à  $T_g$  da Epichlomer-C e do PPI. Além disso, podemos observar que o módulo de perda aumenta com a concentração da fase elastomérica.

Nas curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) podemos observar que o módulo da Epichlomer-C apresentou uma queda acentuada na região da transição vítrea, já para o PPI o módulo caiu lentamente, figura V.11 (d). Em materiais com certo grau de cristalinidade, somente a parte amorfa sofre movimentos segmentais durante a transição, enquanto que a região cristalina permanece como um sólido até a temperatura de fusão ser atingida. No caso das blendas, o módulo diminuiu acentuadamente devido à alta porcentagem de material elastomérico. A figura V.12 apresenta a variação do módulo de armazenamento em função da concentração de Epichlomer-C. Nesta figura podemos observar que o módulo diminuiu com o aumento da concentração de elastômero, como discutido anteriormente, e que a curva apresenta um desvio negativo comparando-se com a curva teórica de

aditividade. Este desvio negativo pode ser devido à carência de interação interfacial e adesão entre a fase polar da Epichlomer-C e a fase apolar do PPI.

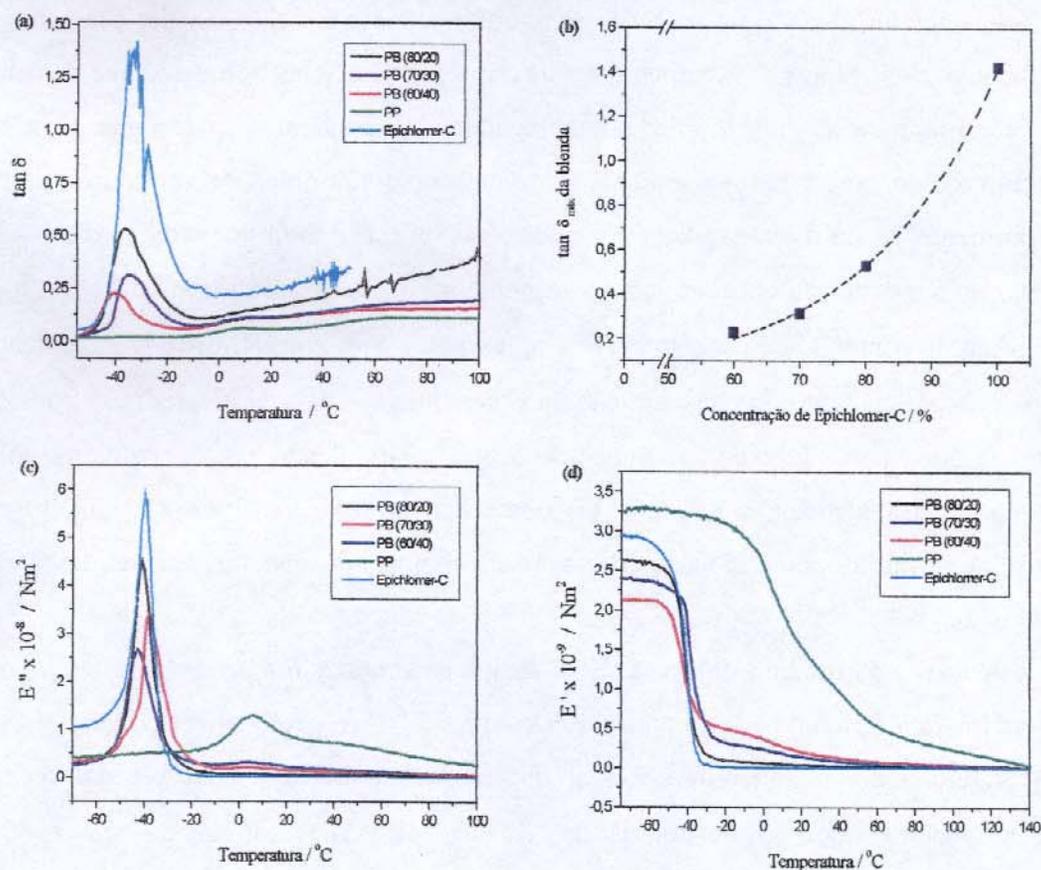


Figura V.11: (a) Variação da  $\tan \delta$  (a), (b) da  $\tan \delta_{\text{mín}}$ , (c) do módulo de perda ( $E''$ ) e (d) do módulo de armazenamento ( $E'$ ) das blendas Epichlomer-C/PPi e dos polímeros respectivos em função da temperatura, taxa de aquecimento de  $2 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ .

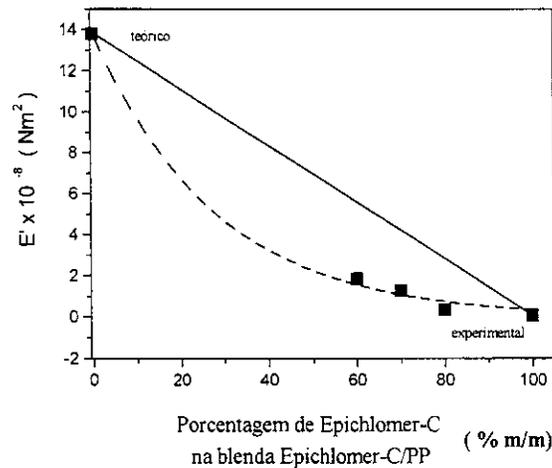


Figura V.12: Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) das blendas Epichlomer-C/PPi em função da concentração de Epichlomer-C na blenda para 30 °C.

Para obter maiores informações sobre a morfologia das blendas e utilizando os dados do módulo de armazenamento ( $E'$ ) a 30 °C, foram avaliados diferentes modelos que relacionam o comportamento viscoelástico de blendas binárias com sua morfologia.

O primeiro modelo avaliado foi o modelo em paralelo, que descreve o comportamento do módulo em função da composição para blendas que apresentam uma morfologia co-contínua. [123] De acordo com este modelo, os componentes estão arranjados em paralelo um com respeito ao outro, sendo que quando uma tensão é aplicada, cada componente deforma na mesma quantidade, equação V.3, onde se tem que  $M$  é a propriedade viscoelástica teórica,  $M_1$  e  $M_2$  correspondem às propriedades do componente 1 e 2, respectivamente, e  $\phi_1$  e  $\phi_2$  correspondem às frações volumétricas do componente 1 e 2, respectivamente.

$$M = M_1\phi_1 + M_2\phi_2 \quad (\text{eq. V.3})$$

O segundo modelo utilizado neste estudo foi o modelo em série, o qual descreve o comportamento do módulo em função da composição para blendas que apresentam uma morfologia dispersa. [123] Neste modelo tem-se que a fase elastomérica e a fase rígida (termoplástico) estão acopladas em série. Desta forma, quando uma tensão é aplicada, a deformação é dependente de qual fase é a contínua, equação V.4, onde se tem que  $M$  é a propriedade viscoelástica teórica,  $M_1$  e  $M_2$  correspondem às propriedades do componente 1

e 2, respectivamente, e  $\phi_1$  e  $\phi_2$  correspondem às frações volumétricas do componente 1 e 2, respectivamente.

$$1/M = \phi_1/M_1 + \phi_2/M_2 \quad (\text{eq. V.4})$$

Aplicando-se estes modelos às blendas Epichlomer-C/PPi constatou-se que nenhum dos dois modelos descreve o comportamento do módulo com a composição da blenda. Entretanto, o módulo se aproxima mais dos valores previstos pelo modelo em série, sugerindo que a morfologia das blendas se aproxima da dispersão da PPi na matriz de Epichlomer-C, figura V.13.

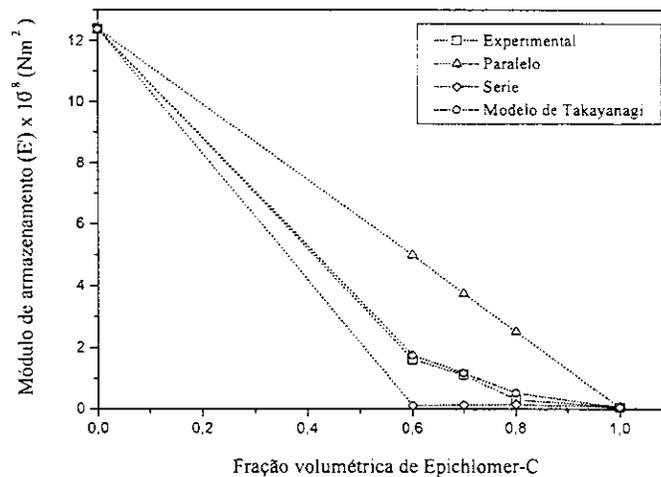


Figura V.13: Curva experimental e curvas teóricas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) das blendas binárias Epichlomer-C/PPi em função do fração volumétrica de Epichlomer-C para 30 °C.

Desta forma, a fim de poder conhecer a porcentagem em paralelo presente em um sistema com morfologia dispersa foi utilizado o modelo de Takayanagi, equação V.5 figura V.14, onde  $E^*$ ,  $E^*_M$  e  $E^*_N$  correspondem ao módulo teórico, ao módulo da fase contínua (matriz) e ao módulo da fase dispersa, respectivamente, e  $\lambda$  e  $\phi$  correspondem à fração volumétrica da fase dispersa e seus valores estão relacionados ao grau de acoplamento em paralelo. [123]

$$E^* = (1-\lambda) E^*_M + \left[ \frac{(1-\phi)}{E^*_M} + \frac{\phi}{E^*_N} \right]^{-1} \quad (\text{eq. V.5})$$

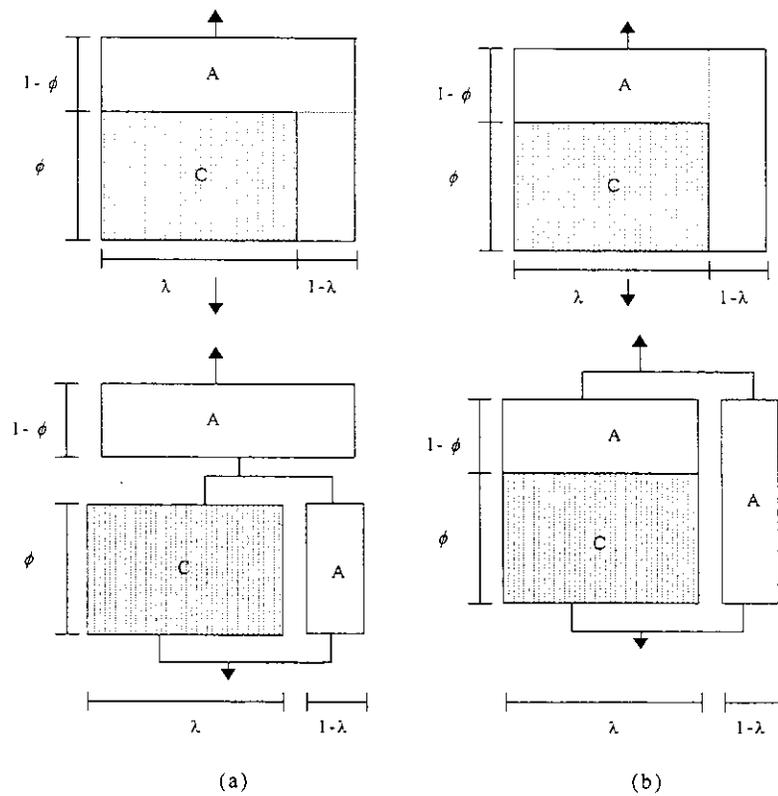


Figura V.14: Modelo de Takayangi generalizado com fase amorfa contínua A: (a) modelo série paralelo e (b) modelo paralelo-série. [147]

A fim de determinar o grau de acoplamento em paralelo da blenda Epichlomer-C/PPi, foi realizada uma simulação dos valores de  $\lambda$  e  $\phi$  para cada blenda, para tentar descrever o comportamento do módulo em função da composição da blenda. Os valores de  $\lambda$  e  $\phi$  foram simulados de 0 a 1, comparando-se o valor teórico do módulo com o valor experimental. Assim, foi determinado que os valores de  $\lambda$  para as blendas 60/40; 70/30 e 80/20 correspondem a 0,98; 0,92 e 0,87, respectivamente, figura V.13.

Utilizando-se a equação V.6 e conhecendo os valores de  $\lambda$  e  $\phi$  para cada blenda foi determinada a porcentagem de acoplamento em paralelo presente em cada sistema.

$$\% \text{ paralelo} = [\phi (1-\lambda)/(1-\phi\lambda)] \times 100 \quad (\text{eq. V.6})$$

Desta forma, foi obtido que as blendas com 60, 70 e 80 % de concentração de Epichlomer-C apresentam uma porcentagem de 8,0; 3,0 e 0,5 % de acoplamento em paralelo, respectivamente. Assim, quanto maior a concentração da fase elastomérica na

blenda, menor a porcentagem de morfologia em paralelo. Portanto, tem-se uma interconvecção entre as fases. O resultado obtido para a blenda 70/30 (PB) neste estudo concorda com o tipo de morfologia mostrada pela mesma através do estudo de microscopia eletrônica de varredura (figura V.8), onde foi observada uma morfologia dispersa, onde a fase termoplástica (PPi) está dispersa na matriz elastomérica (Epichlomer-C).

No estudo das propriedades mecânico-dinâmicas das blendas compatibilizadas, PPi modificado com resina fenólica ou anidrido maleico, foi observado que as blendas apresentam o mesmo comportamento da  $\tan \delta$  em função da temperatura que o apresentado pelas blendas sem compatibilizante, figura V.15 (a). As curvas das blendas compatibilizadas apresentam três picos máximos, um correspondente à temperatura de transição vítrea da Epichlomer-C e dois correspondentes às relaxações do PPi. Estas observações sugerem que o compatibilizante não altera o nível de miscibilidade das blendas, em outras palavras, a presença de um compatibilizante não promove miscibilidade em nível molecular, o que está em concordância com as observações realizadas por Paul e cols. [121] Esses pesquisadores sugerem que, se dois polímeros são imiscíveis, os copolímeros não formam um sistema de uma fase. Em um sistema completamente imiscível a principal função do compatibilizante é atuar como um agente interfacial. Na figura 15 (a) também podemos observar que a  $T_g$  da Epichlomer-C se deslocou levemente para menores temperaturas na presença de compatibilizantes e que a correspondente ao PPi permaneceu sem alteração.

Na figura 15 (b) estão mostradas as curvas da variação do módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para as blendas compatibilizadas com PPi modificado com resina dimetilol fenólica e anidrido maleico. Nesta figura podemos observar dois picos máximos correspondentes às transições vítreas dos materiais, e que o valor de  $E''$  para as blendas compatibilizadas foi maior que para a blenda sem compatibilizante.

A variação do módulo de armazenamento em função da temperatura para as blendas compatibilizadas com PPi modificado com resina dimetilol fenólica e anidrido maleico é mostrada na figura 15 (c). Nesta figura observa-se que, com a adição de compatibilizante o módulo das blendas aumentou para temperaturas abaixo da  $T_g$  do elastômero. O incremento no módulo foi devido a um aumento da adesão interfacial entre as fases causado pela interação dipolar entre a Epichlomer-C e os grupos enxertados no PPi (anidrido maleico e

resina dimetilol fenólica). Uma melhor interação entre as fases em presença de PPI modificado foi observada no estudo morfológico das blendas, no item V.3.3.

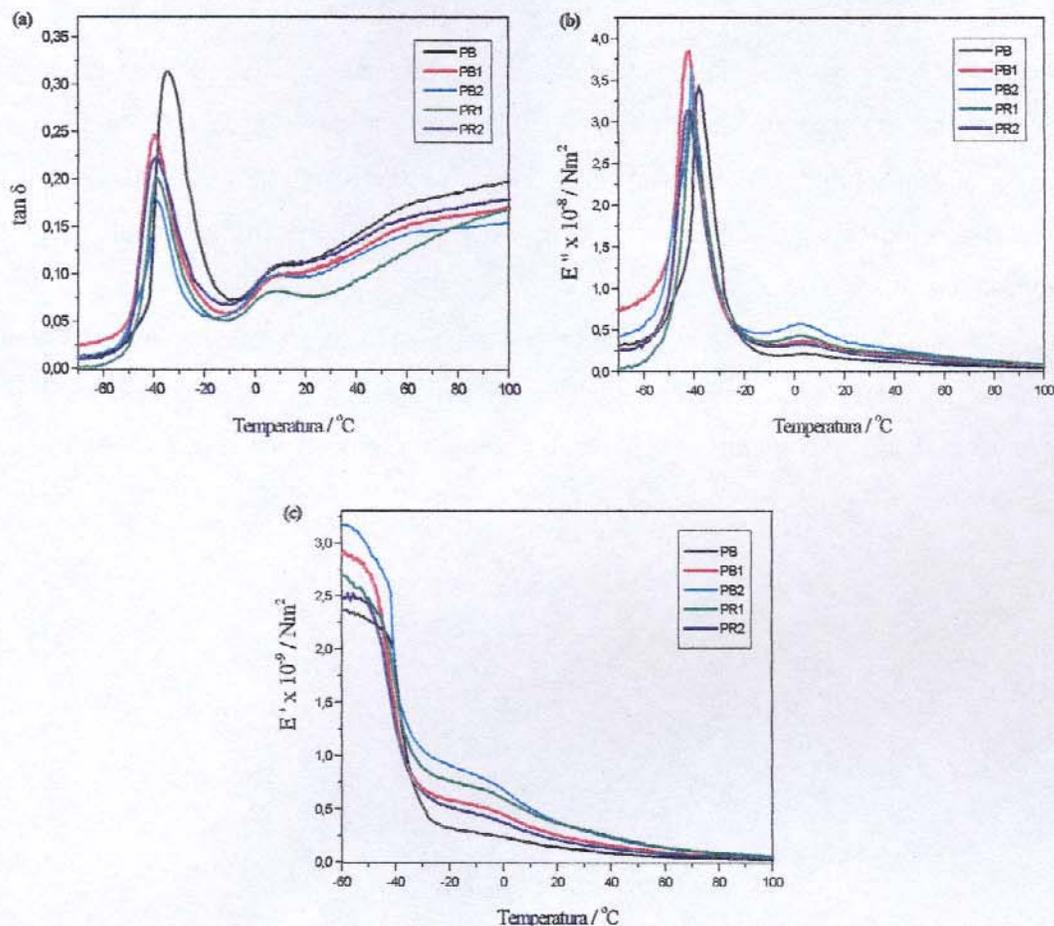


Figura V.15: (a) Variação da  $\tan \delta$ , (b) do módulo de perda ( $E''$ ), e (c) do módulo de armazenamento ( $E'$ ) das blendas Epichlomer-C/PPi com diferentes compatibilizantes em função da temperatura, taxa de aquecimento de  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Na figura 16 (a) são apresentadas as curvas da  $\tan \delta$  para as blendas vulcanizadas dinamicamente com etilenotriuréia (ETU). Nesta figura podemos observar três picos máximos para as diferentes blendas, onde a temperatura correspondente à  $T_g$  da fase elastomérica reticulada ( $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se desloca levemente para maiores temperaturas a medida que aumenta a quantidade de agente reticulante. Este comportamento indica uma redução da mobilidade das cadeias da fase elastomérica. Nas curvas podemos observar também que

a reticulação da fase elastomérica incrementa os valores da  $\tan \delta$  em comparação ao valor apresentado pela blenda sem vulcanização.

As curvas de  $E''$  para as blendas vulcanizadas dinamicamente apresentam a mesma tendência apresentada pelas curvas da  $\tan \delta$ , figura 16 (b). Em todos os casos, independentemente do teor de agente reticulante utilizado, observa-se uma relaxação a baixa temperatura, aproximadamente a  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a qual se desloca em função do teor de ETU. Nesta figura podemos observar que a relaxação relativa à matriz, PPI, ocorre a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o que nos indica a existência de uma separação de fases, confirmada pelos estudos de microscopia eletrônica de varredura.

A variação do módulo de armazenamento em função da temperatura para as blendas vulcanizadas é apresentada na figura 16 (c). Nesta figura observa-se que o módulo de armazenamento ( $E'$ ) das blendas vulcanizadas apresenta uma acentuada queda na região da transição vítrea.

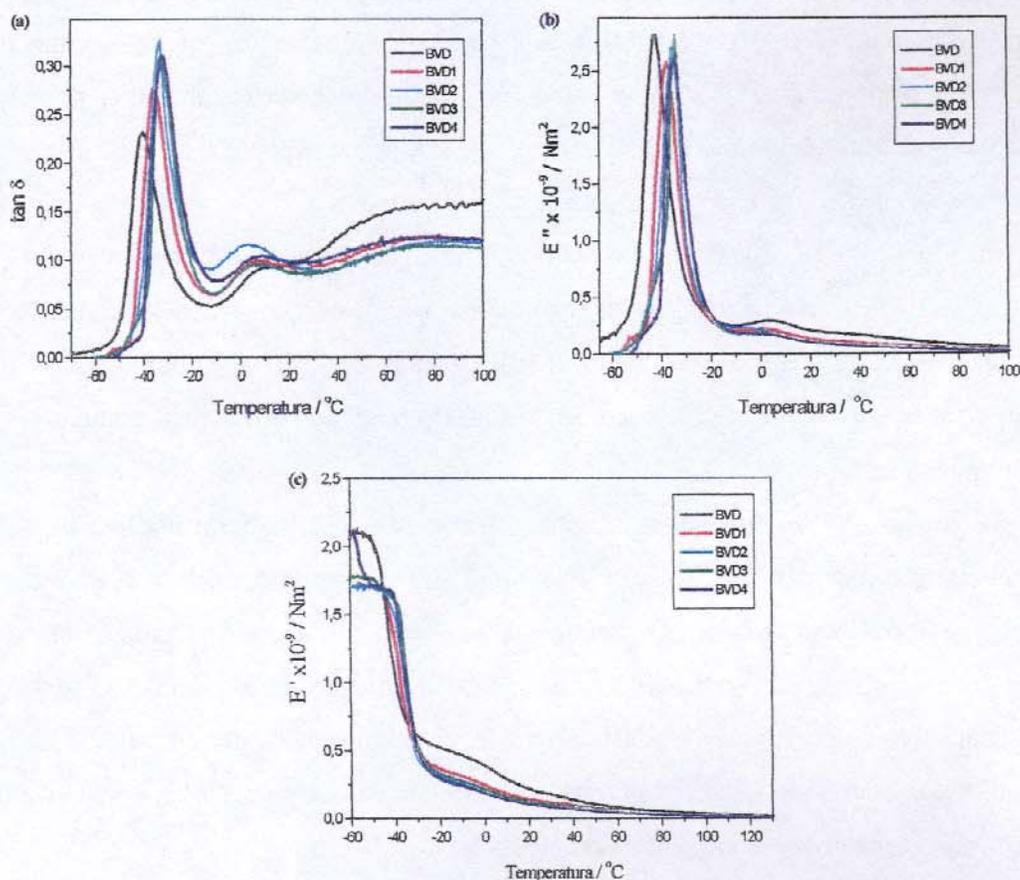


Figura V.16: (a) Variação da  $\tan \delta$ , (b) do módulo de perda ( $E''$ ) e (c) do módulo de armazenamento ( $E'$ ) das blendas Epichlomer-C/PPi vulcanizadas dinamicamente com etilenoturiúria em função da temperatura, taxa de aquecimento de  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

### V.3.5- Estudo das propriedades mecânicas das blendas Epichlomer-C / Polipropileno

Além do custo, um dos principais fatores que determinam a utilização de materiais poliméricos são as suas propriedades mecânicas. Por isso, para cada aplicação, é necessário o conhecimento do comportamento mecânico do material. As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pelo modo como estes respondem às solicitações mecânicas aplicadas, podendo estas últimas ser do tipo tensão ou deformação. A natureza dessa resposta depende da estrutura química, temperatura, tempo e da história (condições) de processamento do polímero.

As propriedades mecânicas podem ser obtidas a partir de ensaios de tipo tensão-deformação, onde a amostra é submetida à tensão, cisalhamento, torção, compressão ou flexão. Os comportamentos característicos de tensão-deformação, fluência, relaxação de tensão, ou impacto são muito importantes na determinação da aplicação e limitação de um material polimérico.

A figura V.17 mostra uma curva típica de tensão-deformação das blendas Epichlomer-C/PPi sem compatibilizante. Verifica-se um comportamento elástico com um tipo de curva característico para materiais mole e tenaz. Os diferentes parâmetros obtidos a partir dos ensaios mecânicos para as blendas contendo diferentes compatibilizantes encontram-se na tabela V.5.

A figura V.18 mostra as curvas típicas de tensão-deformação das blendas vulcanizadas dinamicamente com etilenotiuréia (ETU). As curvas de tensão-deformação mudam de acordo com a concentração de agente reticulante utilizado. As blendas com 1 e 3 phr de ETU apresentam um ponto de escoamento, já as vulcanizadas com 2 e 4 phr não apresentam um comportamento elástico sem ponto de escoamento visível. Os diferentes parâmetros obtidos a partir dos ensaios mecânicos para as blendas vulcanizadas dinamicamente também se encontram na tabela V.5.

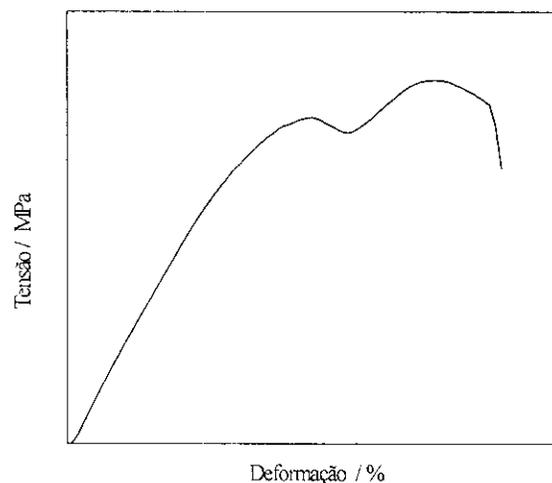


Figura V.17: Curva da tensão-deformação representativa para as blendas Epichlomer-C/ PPi sem compatibilizantes.

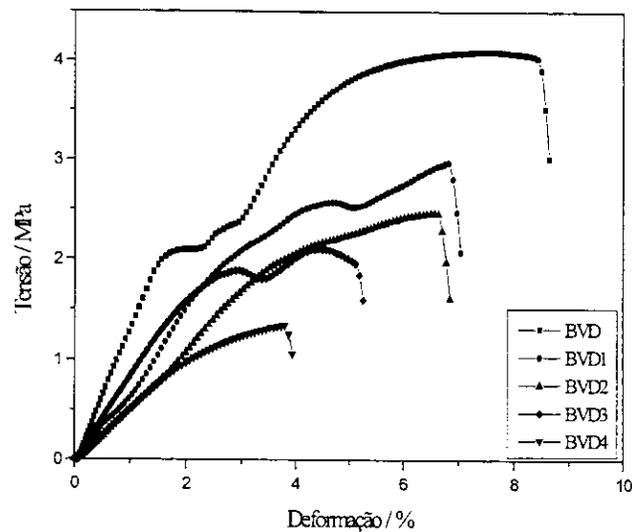


Figura V.18: Curvas de tensão-deformação para a blenda Epichlomer-C/ Polipropileno vulcanizada dinamicamente com diferentes concentrações de agente reticulante (etilenotiuréia, ETU). Onde BVD é blenda sem reticulação e BVD1, BVD2, BVD3 e BVD4 corresponde à blenda reticulada com 1, 2, 3 e 4 phr de ETU, respectivamente.

Tabela V.5: Módulo Elástico (E), tensão na força máxima ( $\sigma_{\text{fmax}}$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon_r$ ) para as blendas Epichlomer-C/PPi compatibilizadas (PPi modificado com anidrido maleico ou resina dimetilol fenólica) e vulcanizadas dinamicamente (etilenotiuréia).

Blenda	Módulo Elástico (MPa)	Tensão na força Máxima, $\sigma$ , (MPa)	Deformação na ruptura, $\epsilon$ , (%)
<b>PB</b>	45,26 ± 6,13	2,52 ± 0,56	12,88 ± 2,18
<b>PB1</b>	81,52 ± 12,11	4,48 ± 0,40	17,41 ± 1,37
<b>PB2</b>	84,97 ± 20,23	3,08 ± 0,78	10,49 ± 1,87
<b>PR1</b>	70,87 ± 30,01	4,88 ± 1,34	19,77 ± 2,93
<b>PR2</b>	79,31 ± 21,16	4,57 ± 0,95	11,76 ± 0,89
<b>BVD</b>	1,67 ± 0,33	4,21 ± 0,61	7,72 ± 1,18
<b>BVD1</b>	0,70 ± 0,14	2,67 ± 0,32	6,86 ± 0,25
<b>BVD2</b>	0,61 ± 0,16	2,61 ± 0,53	6,58 ± 1,02
<b>BVD3</b>	0,94 ± 0,06	2,79 ± 0,50	6,48 ± 1,07
<b>BVD4</b>	0,58 ± 0,11	1,44 ± 0,18	3,77 ± 0,37
<b>Epichlomer-C<sup>a</sup></b>	0,02 ± 0,01	1,60 ± 0,62	465,17 ± 135,26

a = Epichlomer-C reticulada com 1 phr de etilenotiuréia (ETU)

O módulo de elasticidade ( $E$ ) apresentado pelas blendas Epichlomer-C/PPi com compatibilizante é maior que o apresentado pela blenda sem compatibilizante, pois a medida que aumenta o índice de cristalinidade de um polímero o módulo de elasticidade também aumenta. Como será apresentado posteriormente, para as blendas compatibilizadas tem-se um aumento do índice de cristalinidade do polipropileno devido à utilização de peróxido na reação de enxertia de anidrido maleico, levando a cisões da cadeia polimérica. Para as blendas vulcanizadas dinamicamente observa-se que, à medida que aumenta a quantidade de agente reticulante ocorre uma diminuição do módulo de elasticidade.

A tensão na força máxima ( $\sigma_{\text{fmáx}}$ ) apresentada pelas blendas compatibilizadas é maior que a apresentada pela blenda sem compatibilizante, tabela V.5. Além disso, observa-se que um aumento da concentração de agente compatibilizante não leva a um incremento significativo da  $\sigma_{\text{fmáx}}$ . Este comportamento era esperado devido ao agente compatibilizante aumenta a adesão entre as fases. Isto está em concordância com os resultados obtidos no estudo da morfologia das blendas, onde foi observada uma diminuição do tamanho das fases à medida que se aumenta a concentração de agente compatibilizante. A  $\sigma_{\text{fmáx}}$  apresentada pelas blendas vulcanizadas dinamicamente diminui a medida que aumenta a concentração de agente reticulante devido à existência de uma maior separação entre as fases, tabela V.5, como uma consequência da diminuição do tamanho das fases e à imiscibilidade dos componentes da blenda. Em comparação, foi observado que a blenda baseada em polietileno/borracha nitrílica (50/50), um aumento da concentração de agente reticulante leva a um incremento da  $\sigma_{\text{fmáx}}$ . [123]

As blendas compatibilizadas apresentam uma deformação na ruptura ( $\epsilon_r$ ) maior que as blendas sem compatibilizante, mas com uma maior concentração de agente compatibilizante tem-se uma diminuição da  $\epsilon_r$ , tabela V.5. Para blendas vulcanizadas dinamicamente, a  $\epsilon_r$  é muito inferior à apresentada pela Epichlomer-C, o que logicamente é devido ao termoplástico. Neste estudo também se observa que, quanto maior quantidade de reticulante menor será a  $\epsilon_r$ , devido a que a diminuição no tamanho das partículas reticuladas conduz a uma maior área interfacial. Nas blendas vulcanizadas a borracha está presente como uma fase dispersa discreta entre a matriz e não pode contribuir diretamente para uma grande deformação. Portanto, a matriz deve primeiro escoar ou fraturar em torno das partículas de borracha. Assim, a borracha altera a distribuição da tensão na matriz produzindo uma mudança no comportamento deformacional.

### V.3.6- Análise térmica das blendas Epichlomer-C/PPi

Nas blendas poliméricas com um componente cristalizável as propriedades finais são determinadas pela: (1) forma e estado de dispersão dos domínios elastoméricos na matriz cristalina; (2) textura, dimensão e distribuição do tamanho dos esferulitos da matriz; (3) estrutura interna dos esferulitos, como por exemplo, a estrutura lamelar e espessura inter-lamelar; (4) estrutura física das regiões inter-esferulíticas e as regiões amorfas inter-lamelares e (5) adesão entre os domínios elastoméricos e a matriz cristalina. [148-151] Por estes motivos o efeito da natureza da estrutura cristalina e a influência da cristalinidade sobre as propriedades de várias blendas poliméricas têm sido pesquisadas. Uma das técnicas que nos permite determinar o grau de cristalização de materiais poliméricos e que nos fornece informações sobre a miscibilidade de blendas é a calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Como podemos observar na figura V.19 (a) as curvas de DSC para as blendas de Epichlomer-C/PPi com compatibilizante seguem o mesmo padrão. Observam-se duas transições as quais ocorrem a temperaturas coincidentes ou muito próximas à  $T_g$  e  $T_f$  dos componentes puros. A  $T_g$  da fase elastomérica (Epichlomer-C) é aproximadamente  $-42\text{ }^\circ\text{C}$  e a  $T_f$  da fase rígida (PPi) é cerca de  $156\text{ }^\circ\text{C}$ . Estes resultados nos indicam a imiscibilidade da blenda Epichlomer-C/PPi, como observado no estudo de microscopia eletrônica de varredura e na análise das propriedades dinâmico-mecânicas das blendas.

O grau de cristalinidade total ( $X_c$ ) das blendas foi obtido utilizando-se a entalpia de fusão de cada blenda e a entalpia de fusão para o PPi 100% cristalino. [144] A variação do grau de cristalinidade em função da concentração de compatibilizante é mostrada na tabela V.6. Como podemos observar os valores de  $\Delta H_f$  e  $X_c$  são maiores para as blendas com compatibilizante. O valor do grau de cristalinidade obtido para a blenda sem compatibilizante (13,52) foi o mesmo observado por George e cols., os quais estudaram o sistema PPi/NBR. [123] Estes autores, demonstraram que o crescimento dos esferulitos do PPi nas blendas com borracha é impedido pela fase elastomérica. O aumento da cristalinidade das blendas é devido ao fato de que durante a modificação do PPi, realizada através do processamento reativo, é utilizado peróxido, o qual gera radicais que levam a uma cisão de cadeias no PPi.

A figura V.19 (b) mostra as curvas de DSC obtidas para as blendas vulcanizadas dinamicamente com diferentes concentrações de etilenotiuréia, e os resultados obtidos estão apresentados na tabela V.7. Nesta tabela podemos verificar que a temperatura de transição vítrea da fase elastomérica diminui com a reticulação, e que a temperatura de fusão e de cristalização do termoplástico permanecem constantes para as diferentes blendas, mas o  $\Delta H$  de fusão e de cristalização das blendas vulcanizadas é maior que o apresentado pela blenda sem vulcanização. Nesta tabela podemos observar que o grau de cristalinidade das blendas vulcanizadas dinamicamente é maior que o da blenda sem vulcanização (BVD).

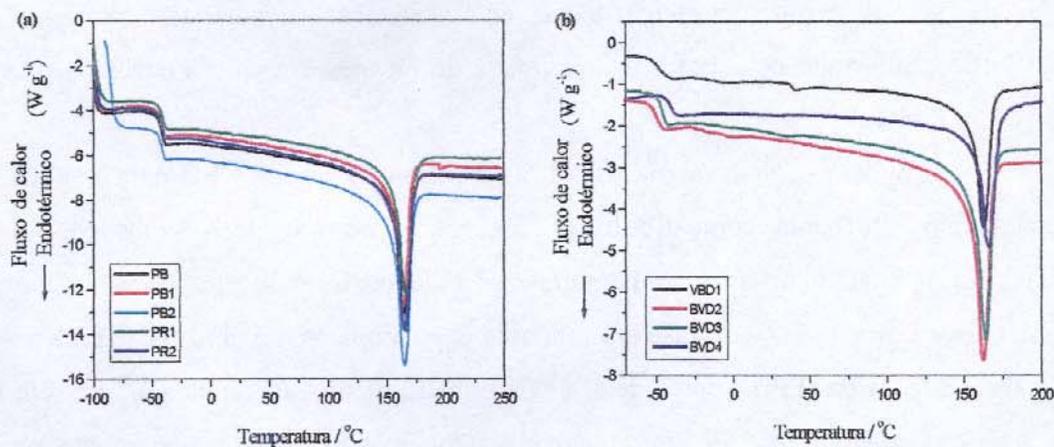


Figura V.19: (a) Curvas de DSC das blendas Epichlomer-C/PPi com e sem compatibilizantes e (b) para as blendas vulcanizadas dinamicamente com diferentes concentrações de etilenotiuréia (ETU), taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Tabela V.6: Análise das curvas de DSC das blendas Epichlomer-C/PPi sem e com compatibilizantes.

Blendas	$T_g (^{\circ}\text{C})$	$T_f (^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_f (\text{J g}^{-1})$	$X_c$
<b>PB</b>	-42	156	28,3	13,5
<b>PB1</b>	-42	156	30,5	14,6
<b>PB2</b>	-42	156	35,6	17,0
<b>PR1</b>	-40	157	32,3	15,5
<b>PR2</b>	-42	157	34,4	16,5

$T_f, T_g$  e  $\Delta H_f$  : valores correspondentes ao 2<sup>o</sup> aquecimento

Tabela V.7: Análise das curvas de DSC das blendas Epichlomer-C/PPi vulcanizadas dinamicamente com etilenotiuréia.

Blendas	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_f$ ( $\text{J g}^{-1}$ )	$X_c$
<b>BVD</b>	-42	156	28,7	13,5
<b>BVD1</b>	-48	156	28,8	13,8
<b>BVD2</b>	-50	156	42,2	20,2
<b>BVD3</b>	-47	156	41,8	20,0
<b>BVD4</b>	-44	158	36,1	17,3

$T_f$ ,  $T_g$  e  $\Delta H_f$  : valores correspondentes ao 2<sup>o</sup> aquecimento

Nas blendas poliméricas, o comportamento de degradação é bastante complexo e, normalmente, diferente do comportamento individual dos componentes isolados, sendo assim, este dificilmente pode ser previsto sem uma análise experimental. Este fato é em parte devido à existência de co-reações na interface dos polímeros, que são controladas pela morfologia das blendas. Muitos fenômenos envolvidos com a degradação de cada um dos componentes da blenda podem influenciar diretamente o processo de degradação dos demais componentes. Assim, por exemplo, compostos de baixa massa molar provenientes da degradação de um dos componentes podem acelerar ou retardar a degradação de um segundo componente da blenda. Em alguns casos, pode existir a transferência de energia, nos quais os estados excitados formados em um componente, a partir da absorção de luz, são transferidos para o outro componente da blenda promovendo sua degradação.

Foi descrito na literatura que o PPi em atmosfera inerte apresenta uma única cinética de degradação, sendo considerado estável a temperaturas inferiores a 250  $^{\circ}\text{C}$ . A perda de massa do PPi é iniciada a uma temperatura de 260  $^{\circ}\text{C}$  e completada a 385  $^{\circ}\text{C}$ . Essa perda de massa corresponde à formação de produtos voláteis originados pelas cisões de cadeia ao acaso, e pela transferência inter-molecular envolvendo a abstração de hidrogênio terciário das cadeias poliméricas pelos radicais primários. Entre os produtos de degradação descritos na literatura tem-se o monômero, o 2-metil-1-penteno, o 2,4-dimetil-1-heptano, o 2-penteno e o isobuteno. [151]

A degradação do elastômero, Epichlomer-C, de forma igual ao PPi, também apresenta um processo de degradação em atmosfera inerte, o qual começa a 274  $^{\circ}\text{C}$  e

finaliza a 330 °C, como descrito no capítulo anterior, existindo nesta etapa a degradação autocatalítica do material pela liberação de HCl.

Nas curvas de perda de massa em função da temperatura para as blendas Epichlomer-C/PPI sem e com compatibilizante, e as blendas vulcanizadas dinamicamente com ETU, foram observados dois processos de degradação em atmosfera inerte, figuras V.20 e V.21, respectivamente. Para as blendas compatibilizadas o primeiro processo de degradação ocorreu entre 275 e 310 °C, com perda de massa de 50 a 65 % (m/m), e o segundo processo de degradação ocorreu entre 350 e 485 °C, quando obteve-se uma perda de massa de 30 a 35 % (m/m), figura V. 20 (a). Para estas blendas a temperatura máxima de perda de massa ( $T_{\text{máx}}$ ) foi entre 309 e 318 °C e entre 432 e 465 °C para o primeiro e a segundo processo de degradação, respectivamente, figura V.20 (b). A maior parte da perda de massa no primeiro processo de degradação da blenda é devida à perda de compostos voláteis originados da degradação da Epichlomer-C, tais como HCl. Já o segundo processo de degradação corresponde principalmente à perda de voláteis devido à degradação do PPI. A partir destes resultados tem-se que as blendas compatibilizadas são estáveis em atmosfera inerte até 270 °C. Além disso, observou-se que a incorporação de compatibilizante (PPI-AM ou PPI-RF) não incrementa a temperatura de início da degradação. Cabe ressaltar que, o incremento da estabilidade das blendas, comparado ao PPI, pode ser originado pela interação dos radicais formados durante a degradação do PPI com a Epichlomer-C.

O estudo termogravimétrico das blendas vulcanizadas dinamicamente com ETU indicou que as blendas vulcanizadas também apresentam dois processos de perda de massa figura V.21(a). O primeiro processo ocorre entre 270 e 350 °C e o segundo entre 360 e 470 °C, correspondendo a uma perda de massa em média de 60 e 35 % (m/m). Para estas blendas a temperatura máxima de perda de massa ( $T_{\text{máx}}$ ) do primeiro processo é dependente da quantidade de agente reticulante. Assim, quanto maior a concentração maior temperatura máxima, figura V.21(b).

Como a vulcanização de elastômeros melhora a resistência à degradação térmica, sendo que uma maior energia é requerida para o rompimento das ligações, um estudo da perda de massa em diferentes temperaturas foi realizado, tabela V.8. Nesta tabela pode-se observar que quanto maior a quantidade de agente reticulante menor é a perda de massa para baixas temperaturas de degradação (250 e 300 °C). Ainda, foi observada para todas as blendas vulcanizadas uma porcentagem residual de massa  $\leq 0,3$  % para 900 °C, tabela V.8.

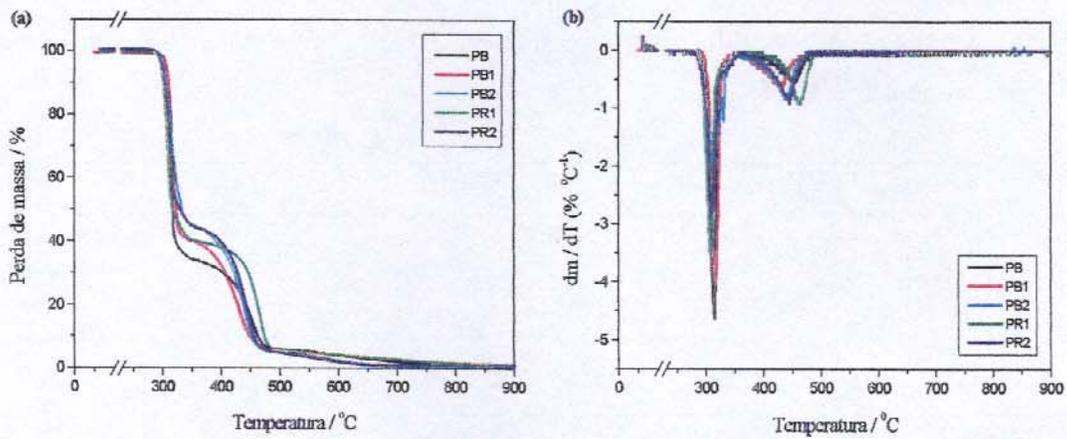


Figura V.20: (a) Curvas da perda de massa em função da temperatura em atmosfera inerte e (b) curvas de  $dm/dT$  das blendas com e sem compatibilizante.

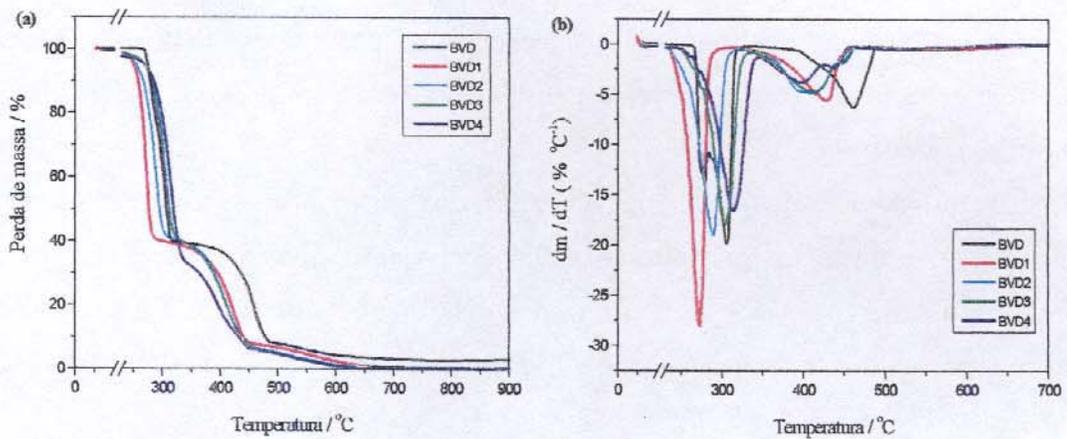


Figura V.21: (a) Curvas da perda de massa e (b) curvas de  $dm/dT$  das blendas vulcanizadas dinamicamente, com diferentes concentrações de etilenotioréia, em função da temperatura em atmosfera inerte.

Tabela V.8: Percentual de perda de massa das blendas vulcanizadas dinamicamente para determinadas temperaturas durante a degradação em atmosfera inerte, velocidade de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Blendas	250 ( $^{\circ}\text{C}$ )	300 ( $^{\circ}\text{C}$ )	350 ( $^{\circ}\text{C}$ )	400 ( $^{\circ}\text{C}$ )	CR (%)
<b>BVD1</b>	4,8	60,2	62,6	72,0	0,3
<b>BVD2</b>	3,8	56,2	61,5	75,3	0,2
<b>BVD3</b>	2,1	31,3	61,8	75,3	0,2
<b>BVD4</b>	2,9	22,3	68,0	81,8	0,2

CR = percentual residual de massa após  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

O estudo da degradação térmica das blendas em atmosfera oxidante foi realizado devido ao mecanismo de degradação em atmosfera inerte ser diferente ao apresentado em atmosfera oxidante. Isso se deve ao fato de que, em atmosfera oxidante tem-se a formação de radicais carbonílicos e/ou peroxílicos de baixa massa molar. O estudo de degradação em atmosfera oxidante foi realizado também para estabelecer a temperatura de trabalho para um eventual processamento.

Um primeiro estudo termogravimétrico dos diferentes materiais poliméricos, utilizados neste trabalho, foi realizado a fim de poder comparar a estabilidade termo-oxidativa dos mesmos. Nesse estudo foi observado que o PPI começa a perder massa a menores temperaturas que a Epichlomer-C, que por sua vez é mais instável que a blenda Epichlomer-C/PPI (70/30), PB, figura V.22.

Realizando-se uma simulação da estabilidade da blenda PB, curva calculada a partir dos dados experimentais para os materiais poliméricos puros (perda de massa da Epichlomer-C  $\times 0,7$  + perda de massa do PPI  $\times 0,3$ ), foi observado que a blenda PB apresenta uma perda de massa diferente da prevista, figura V.22. Esse resultado nos indica a existência de um mecanismo de interação entre os componentes da blenda, o qual outorga à mesma uma maior estabilidade termo-oxidativa em comparação aos materiais puros. Neste estudo também foi observado que a Epichlomer-C e o PPI apresentam somente um processo de perda de massa em atmosfera oxidante, o que ocorre entre  $275$  e  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tendo-se uma perda de aproximadamente  $95\%$  (m/m) do material. Além disso, foi observado que a blenda PB apresenta dois processos de degradação, o primeiro entre  $300$  e  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com uma rápida cinética de perda de produtos voláteis, o que leva a uma perda de massa do

material de 60 % (m/m), figura IV.22. Já o segundo processo ocorre entre 320 e 500 °C, observando-se uma progressiva perda de massa a medida que aumenta a temperatura chegando a uma perda total do material polimérico, figura IV.23.

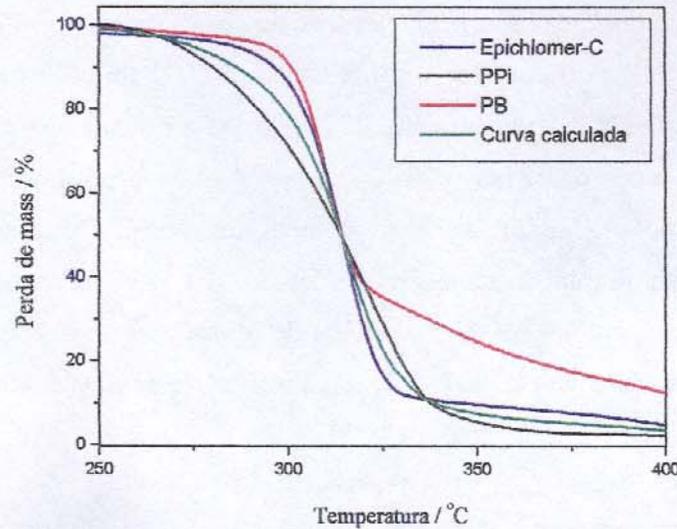


Figura V.22: Curvas da perda de massa da Epichlomer-C, do PPI, da blenda sem compatibilizante (PB) e calculada da blenda PB, sem nenhuma interação entre seus componentes, em função da temperatura em atmosfera oxidante.

Nas curvas de degradação oxidativa das blendas Epichlomer-C/PPI sem e com compatibilizante, foram observados dois processos de degradação, figura V.23. O primeiro processo de degradação das blendas compatibilizadas ocorre entre 275 e 310 °C, correspondendo a uma perda de massa de 40 % (m/m). Já o segundo processo de degradação termo-oxidativa ocorre entre 310 e 500 °C, correspondendo a uma perda de massa de 40 % (m/m). Comparando-se a estabilidade destas blendas com os materiais originais observou-se que as blendas apresentam maior estabilidade que a Epichlomer-C e o PPI, mas que a presença de compatibilizante não interfere na estabilidade do material. As temperaturas máximas de perda de massa para os dois processos de degradação para todas as blendas é a mesma, 315 e 460 °C para o primeiro e segundo processo de degradação, respectivamente.

No estudo da degradação termo-oxidativa das blendas vulcanizadas dinamicamente, através de termogravimetria, foi observado que estes materiais apresentam aproximadamente a mesma temperatura de início da degradação (275 °C), independente da

concentração de agente reticulante (ETU) utilizado, e a mesma estabilidade que a Epichlomer-C, figura V.24. As curvas de perda das blendas BVD, BVD1, BVD2 e BVD3 apresentam três processos de degradação, o primeiro entre 270 e 310 °C, leva a uma perda de massa de 60 a 70 % (m/m) de material, o segundo processo entre 310 e 400 °C, leva a uma perda de massa de 20 % (m/m), e no terceiro processo entre 410 e 500 °C tem-se uma perda de massa de 10 % (m/m). No caso da blenda BVD 4 foi observado somente dois processos de degradação, o primeiro entre 275 e 310 °C e o segundo entre 310 e 500 °C, onde se tem uma perda de massa de 85 e 15 % (m/m), respectivamente. Os diferentes processos de degradação foram facilmente visíveis nas curvas da primeira derivada da perda de massa em função da temperatura, figura V.24 (b). Nesta figura também foi observado que a temperatura máxima de perda de massa para as diferentes blendas não segue um comportamento padrão em função da concentração de agente reticulante.

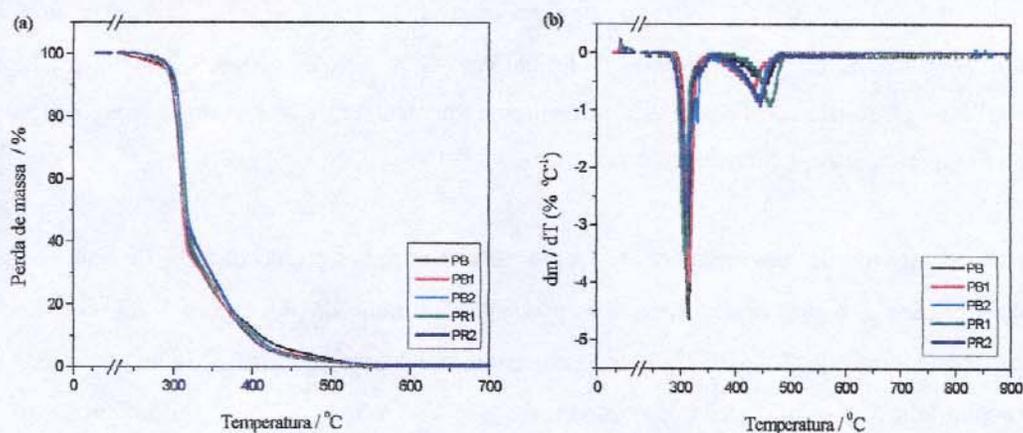


Figura V.23: (a) Curvas da perda de massa em atmosfera oxidante e (b) curvas de  $dm/dT$  das blendas com e sem compatibilizante função da temperatura.

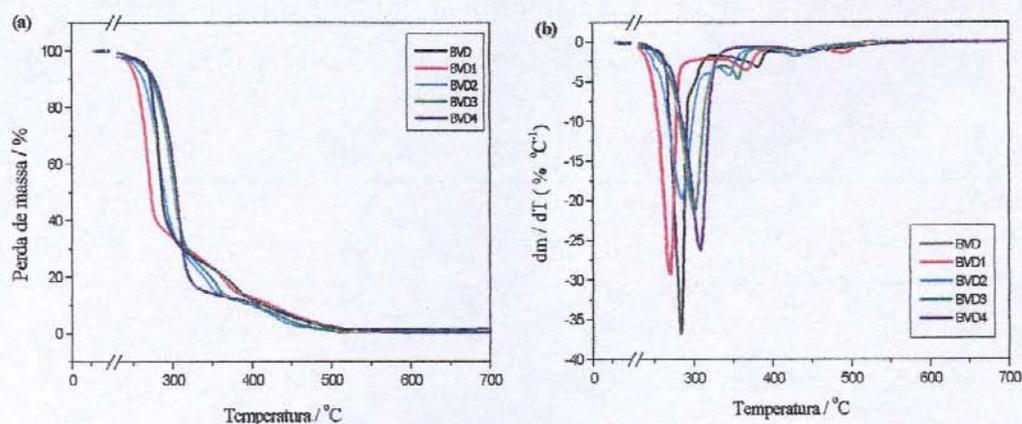


Figura V.24: (a) Curvas da perda de massa em atmosfera oxidante e (b) curvas de  $dm/dT$  das blendas vulcanizadas com diferentes concentrações de ETU em função da temperatura.

### V.3.7- Índice de fluidez do fundido (MFI)

A tabela V.9 apresenta os valores de índice de fluidez do fundido obtidos para as blendas Epichlomer-C/PPi. Neste estudo observou-se que as blendas sem e com compatibilizante, apresentam valores de MFI maiores que o PPi puro. Observou-se ainda que, a adição do compatibilizante na blenda, PPi modificado, aumenta o MFI dos materiais em comparação à blenda sem compatibilizante, e que um aumento da concentração do mesmo não leva a um aumento significativo do MFI. O aumento do MFI pode ser devido ao peróxido, que adicionado no caso de PPi modificado com anidrido maleico, tenha causado cisões das cadeias, reduzindo a massa molar média do PPi, aumentando, por conseguinte a fluidez do material. Esta afirmação está em concordância com os valores do índice de cristalinidade ( $X_c$ ) das blendas, apresentados anteriormente, onde foi observado um aumento da cristalinidade das blendas na presença de compatibilizante.

Os resultados obtidos indicam que as propriedades finais das blendas Epichlomer-C/PPi podem ser alteradas, de acordo com a aplicação pretendida, através da utilização de agentes compatibilizantes. Além disso, os valores de MFI obtidos para as diferentes blendas permitem sugerir a possibilidade de se processar estes materiais por injeção.

Tabela V.9: Valores do Índice de fluidez do fundido (MFI) das blendas Epichlomer-C/PPi sem e com compatibilizantes, segundo a norma ASTM D 1238 (230 °C e 2,16 kg).

Blenda	PPi	PB	PB1	PB2	PR1	PR2
<b>MFI</b>						
(g 10 min <sup>-1</sup> )	3,8 ± 0,1	5,8 ± 0,6	8,4 ± 1,8	8,6 ± 0,1	8,5 ± 1,3	9,6 ± 0,9

#### V.4- Conclusão

O estudo de DMA indicou que a blenda Epichlomer-C/PPi é imiscível, como mostrado pela presença de dois picos de relaxação correspondentes as  $T_g$  da Epichlomer-C e do PPi. O estudo da morfologia da blenda Epichlomer-C/PPi (70/30) através de SEM e a análise das propriedades dinâmico-mecânicas indicaram uma morfologia dispersa, onde a fase termoplástica (PPi) está dispersa na matriz elastomérica (Epichlomer-C). As variações encontradas nas propriedades dinâmico-mecânicas para as blendas compatibilizadas e vulcanizadas dinamicamente foram consistentes com as alterações morfológicas observadas. A adição de compatibilizante levou a um aumento da adesão interfacial entre as fases, causado pela interação dipolar entre a Epichlomer-C e os grupos enxertados no PPi. Embora não possamos induzir a miscibilidade pela vulcanização dinâmica da Epichlomer-C, a melhoria de certas propriedades das blendas, sugere que a vulcanização dinâmica pode ser utilizada como meio de compatibilização tecnológica das blendas Epichlomer-C/PPi.

A análise de DSC confirmou a imiscibilidade das blendas Epichlomer-C/PPi e que a cristalinidade do PPi não é afetada pela presença da fase elastomérica, para concentrações superiores a 60 %, e na presença de agentes reticulantes. No caso das blendas, a utilização de anidrido maleico durante a formação *in situ* do agente compatibilizante causa uma cisão de cadeias do polipropileno, o que leva a um aumento da cristalinidade do material.

O estudo de TGA nos indicou que as blendas Epichlomer-C/PPi são estáveis até 250 °C e que existe um aumento da estabilidade das blendas reticuladas a medida que aumenta a extensão da reticulação.

Uma das principais propriedades apresentadas pelas blendas é sua alta resistência a solventes ASTM, apresentando assim uma das características necessárias para propor o uso destes materiais para a construção de tubos transportadores de combustível para operar em

baixas temperaturas. Ainda, pelos resultados obtidos na análise do Índice de Fluidez do Fundido é possível propor que as blendas Epichlomer-C/PPi compatibilizadas podem ser processadas como um material termoplástico.

**CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

## VI – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### VI.1. Conclusões gerais

Com o presente estudo foi possível verificar que a degradação foto-oxidativa do elastômero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) se deve principalmente à geração de radicais livres causada tanto pela cisão das ligações C-O, na cadeia de ambos co-monômeros, como pela cisão da ligação C-Cl, da unidade clorometilênica do co-monômero de epicloridrina. A etapa inicial deste processo degradativo é a formação de hidroperóxidos, os quais são responsáveis pela produção de diferentes produtos que contém grupos carbonílicos. Outra conclusão importante deste estudo foi que, o melhor foto-estabilizante para o material polimérico estudado entre os disponíveis no mercado é o Tinuvin-P. Este estabilizante não somente aumenta o tempo de indução da foto-oxidação, mas também diminui a cinética de degradação (velocidade de formação de grupos carbonílicos).

O estudo da degradação térmica da Epichlomer-C através da técnica de pirólise-GC-MS permitiu propor que a degradação térmica do elastômero ocorre pela despolimerização dos macroradicaís formados pelo rompimento homolítico das ligações C-O e C-C, e principalmente pela abstração de hidrogênio do átomo de carbono adjacente à ligação C-O. Neste mesmo estudo, através dos valores médios obtidos para a constante de velocidade de degradação térmica do elastômero,  $0,15 \pm 0,03$ ,  $0,25 \pm 0,06$  e  $0,60 \pm 0,20$  para 350, 387, 400°C, respectivamente, foi possível verificar a baixa estabilidade da Epichlomer-C em comparação a outros materiais poliméricos que também apresentam cloro na unidade monomérica.

No estudo das propriedades físico-químicas dos elastômeros termoplásticos baseados na blenda poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) e polipropileno, na presença de compatibilizantes foi possível concluir que a blenda (70/30) apresenta uma morfologia dispersa com 3 % de acoplamento em paralelo, onde na fase dispersa o material elastomérico é a matriz. Também, verificou-se que a adição dos compatibilizantes, polipropileno enxertado com anidrido maleico ou resina dimetilol fenólica, à blenda levou a uma diminuição da tensão interfacial entre as fases da blenda, conduzindo a um maior módulo de elasticidade e a um leve aumento da tensão na força máxima e da deformação do material.

No estudo das propriedades mecânicas das blendas vulcanizadas dinamicamente, concluiu-se, que estes materiais apresentam propriedades mecânicas (deformação na ruptura, módulo de elasticidade e força máxima) inferiores às do elastômero reticulado com etilenotiurêia. Cabe destacar que, tanto as blendas Epichlomer-C/PP com compatibilizante como as vulcanizadas dinamicamente apresentaram maior estabilidade térmica em comparação aos materiais poliméricos puros, além de apresentarem uma alta resistência aos solventes ASTM A, B, C e D.

Este estudo permite propor a utilização do elastômero termoplástico baseado na blenda Epichlomer-C/PPi para a construção de tubos transportadores de combustível, para baixas temperaturas.

## VI.2. Perspectivas

Qualquer que seja a pesquisa, jamais existem conclusões definitivas. Bem como, um trabalho que não origine novas idéias não é um trabalho completo. Portanto, alguns dos resultados deste trabalho permitem algumas proposições de estudos futuros que poderão complementá-lo.

A partir dos resultados obtidos nesta tese está sendo desenvolvido no LPCR do Instituto de Química da Unicamp, um trabalho de pós-graduação que tem como um dos objetivos o estudo do Tinuvin-P<sup>®</sup> na foto-estabilização do material polimérico em células solares. Neste estudo, a estabilidade do eletrólito polimérico na presença do foto-estabilizante será investigada através de experimentos foto-eletróquímicos.

Os resultados obtidos na avaliação das constantes de velocidade de degradação térmica da Epichlomer-C através da técnica de pirólise-GC-MS, não somente mostraram a baixa estabilidade do material polimérico, mas também permitiram a identificação de diferentes produtos voláteis liberados durante a degradação do material; e assim, propor um possível mecanismo de degradação para o material. Desta forma pode-se sugerir a utilização desta técnica para estudar a degradação térmica de outros materiais poliméricos, o que forneceria maiores informações que permitiriam comparar a estabilidade de diferentes materiais, além de possibilitar a aplicação de diferentes termo-estabilizantes a fim de aumentar o tempo de vida útil do mesmo.

Neste estudo também observamos que para os elastômeros termoplásticos baseados na blenda Epichlomer-C/PPi, uma alta resistência aos solventes ASTM, uma baixa

temperatura de transição vítrea e uma alta estabilidade térmica. Isto torna este material viável para a utilização na construção de tubos transportadores de óleos na indústria automotriz. Portanto, estes resultados incentivam o estudo deste material, tornando-se necessário pesquisar formas de melhorar as propriedades mecânicas dos mesmos com o objetivo de torná-los competitivos com os materiais presentes atualmente no mercado.

Os objetivos propostos e a forma de desenvolvimento para cada uma das diferentes linhas de pesquisas, citadas anteriormente, dependerão, evidentemente, do perfil e interesse de cada pesquisador e instituição.

**CAPÍTULO VII - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## VII - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jafelice, D., *Polim.: Ciênc. Tecnol.*, **10**, 4 (2000) E4.
- [2] Smart, L., Moore, E., “*Solid State Chemistry, an Introduction*”, 2ª edição, Chappman & Hall, Londres (1995).
- [3] Nogueira, A.F., “Células solares de Grätzel com eletrólito polimérico”, Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, 2001.
- [4] Nogueira, A.F., Durrant, J.R., De Paoli, M.-A., *Adv. Mater.*, **13** (2001) 826.
- [5] Nogueira, A. F., Spinacé, M.A.S., Gazotti, W.A., Giroto, E.M., De Paoli, M.-A., *Solid State Ionics*, **140** (2001) 327.
- [6] Mandronich, S., Mackenzie, R.L., Caldwell, M.M., Björn, L.O., *Ambio.*, **24** (1995) 143.
- [7] Blumthaler, M., Ambach, W., Ellinger, R., *J. Photochem. Photobiol.*, **B 39** (1997) 130.
- [8] Saron, C., “Estudo da degradação térmica e foto-química das blendas PPO/HIPS”, Dissertação de mestrado, Unicamp, Campinas, 2001.
- [9] Agneli A. M., “Degradação, Estabilização e Envelhecimento de Polímeros”, CCDM-UFSCar, São Carlos, 2000.
- [10] Pospíšil, J., Horák, Z., Kruliš, Z., Nešpůrek, S., Kuroda, S., *Polym. Degrad. Stab.*, **65** (1999) 405.
- [11] Grassie, N., Scott, G., “*Polymer Degradation and Stabilization*”, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [12] Bolland, J. L., Gee, G., *Trans. Faraday Soc.*, **42** (1946) 244.
- [13] *India Rubber J.*, **54**, 688 (1917), (C.A. **12**, 322, 1917).
- [14] Morgan, L. B., Naunton, W.J.S., Proc. Rubber Technical Conf. 1938, London.
- [15] Ránby, B., Rabek, J.F., “*Photodegradation, Photo-oxidation, and Photostabilization of Polymers*”, Wiley, New York, 1975.
- [16] Pyong-Nae, S., Smith, P., “*Environmental Protective Agents*”, em *Plastics Additives and Modifiers Handbook*, Cap. 16, Edenbaum J. ed., Van Nostrand Reinhold, New York, c1992.
- [17] Siani, A. M., Muthama, N.J. Piervitali, E., Palmieri, S., *Sci. Total. Environ.*, **171** (1995) 143.

- [18] Mozeto, A.A., *Química Nova na Escola*, **1** (2001) 41.
- [19] Rabelo M., “*Aditivação de polímeros*”, Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2000.
- [20] Ránby, B.; Rabek, J.F., “*Comprehensive Polymer Science: Photodegradation of Polymer Materials*”, First Supplement, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1992.
- [21] Allen, N.S. “*Degradation and Stabilization of Polyolefins*”, Applied Science Publishers, London, 1983.
- [22] Malík, J., Ligner, G., Ávár, L., *Polym. Degrad. Stab.*, **60** (1998) 205.
- [23] Zweifel, H., *Macromol. Symp.*, **115** (1997) 181.
- [24] Schwetlick, K., Habicher, W.D., *Angew. Makromol. Chem.*, **232** (1995) 239.
- [25] Meier, H.R., Dubs, P., Künzi, H.P., Martin, R., Knobloch, G., Berttermann, H., Thuet, B., Borer, A, Kolczak, U., Rist, G., *Polym. Degrad. Stab.*, **49** (1995) 1.
- [26] Pickett, J.E., *Macromol. Symp.*, **115** (1997) 127.
- [27] Gerlock, J.L., Tang, W., Dearth, M.A., Korniski, T.J. *Polym. Degrad. Stab.*, **48** (1995) 121.
- [28] Pickett, J.E., Moore, J.E., *Polym. Degrad. Stab.*, **42** (1993) 231.
- [29] Bowry, V.W., Ingold, K.U., *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 4992.
- [30] Bechwith, A.L.J., Bowry, V.W., Ingold, K.U., *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 4983.
- [31] Schwetlick, K. Habicher, W.D., *Polym. Degrad. Stab.*, **78** (2002) 35.
- [32] Kockott, D., *Polym. Degrad. Stab.*, **25** (1989) 181.
- [33] Standard Practice ASTM G53, American Society for Testing and Materials, 1995.
- [34] De Oliveira, M. S., “Polímeros com matrizes para reações foto-químicas e compostos organometálicos”, Dissertação de mestrado, Unicamp, Campinas, 1983.
- [35] De Paoli, M.A., “Estudo do mecanismo de foto-oxidação do polibutadieno Coperbo BR-45”, Tese de Livre Docência, Unicamp, Campinas, 1982.
- [36] De Paoli, M.A. *Química Nova*, **6** (1983) 140.
- [37] Felisberti, M. I., “Estudo da permeabilidade de gases em compósitos de polietileno”, Dissertação de mestrado, Unicamp, Campinas, 1985.
- [38] Giesse, R., “Filmes poliméricos fotodegradáveis derivados de polietileno de baixa densidade”, Dissertação de mestrado, Unicamp, Campinas, 1987.
- [39] Rezende E.A., “Degradação foto-oxidativa da borracha de EPDM”, Dissertação de mestrado, Unicamp, Campinas, 1988.
- [40] Rezende, E.A.D, De Paoli, M.-A., *Polym. Degrad. Stab.*, **21** (1988) 277.

- [41] De Paoli, M.-A., *Polym. Degrad. Stab.*, **28** (1990) 235.
- [42] De Paoli, M.-A., *Polym. Degrad. Stab.*, **30** (1990) 283.
- [43] Guzzo, M., De Paoli, M.-A., *Polym. Degrad. Stab.*, **36** (1992) 169.
- [44] Giesse, R., De Paoli, M.-A., *Polym. Degrad. Stab.*, **21** (1988) 181.
- [45] Parra, D. F., De A. Freire, M.T., De Paoli, M.-A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **75** (2000) 670.
- [46] Maia, D.J., “Remediação do embranquecimento de peças injetados de polipropileno isotático contendo TiO<sub>2</sub>”, Dissertação de mestrado, Unicamp, Campinas, 2000.
- [47] Maia, D.J., De Paoli, M.-A., *Polím.: Ciênc. Tecnol.*, **10**, 4 (2000) 209.
- [48] Gazotti, W.A., Spinacé, M.A.S., Giroto, E.M., De Paoli, M.-A., *Solid State Ionics*, **130** (2000) 281.
- [49] Vandenberg, E.J. (Hercules Inc.) US Patent 3158580 (1965).
- [50] Vandenberg, E.J. (Hercules Inc.) US Patent 3219591 (1965).
- [51] Bruch, M.D., Cais, R.E., *Macromolecules*, **18** (1985) 1253.
- [52] Dreyfuss, M.P., US Patent 3850, 85, Nov. 26 (1974).
- [53] Vanderberg, E.J., *Polym. Sci.*, **7** (1969) 525.
- [54] Body, R.W. & Kyllingstad, V.L., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 6: *Polyether Elastomers*, Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; Kroschwitz, J.I. eds., 2<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1988, p. 308.
- [55] Daiso Co., Ltd., *Elastomers Technical Report*.
- [56] Kaminska, A., Kaczmarek, H., Kowalonek, J., *Polymer*, **40** (1999) 5781.
- [57] Li, J., Khan, I.M., *Macromolecules*, **26** (1993) 4544.
- [58] Disanayake, M.A.K.L., Frech, R., *Macromolecules*, **28** (1995) 5312.
- [59] Sanchez, J.-Y., Alloin, F., Benrabach, D., Roux, C., *Macromol. Symp.*, **114** (1997) 85.
- [60] Kaczmarek, H., Kaminska, A., Lindén, L.A., Rabek, J.F., *Polymer*, **37**, 18 (1996) 4061.
- [61] Morlat, S., Gardette, J.L., *Polymer*, **42** (2001) 6071.
- [62] Yang, L., Heatley, F., Blease, T.G., Thompson, R.I.G., *Eur. Polym. J.*, **32** (1996) 535.
- [63] Gardette, J.L., Lemaire, J., *Makromol. Chem*, **182** (1981) 2723.
- [64] Gauvin, P., Lemaire, J., *Makromol. Chem*, **188** (1987) 1815.
- [65] Wilhelm, C., Gardette, J.L., *Polymer*, **39**, 44 (1998) 5973.

- [66] Kaczmarek, H., Kaminska, A., Kowalonek, J., Szalla, A., *J. Photochem. Photobiol.; Part A: Chem.*, **128** (1999) 121.
- [67] Kaczmarek, H., *J. Photochem. Photobiol.; Part A: Chem.*, **95** (1996) 61.
- [68] Urbański, J., Czerwiński, W., Janicka, K., Majewska, F., Zowall, H., “*Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics*”, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1977.
- [69] Schrader B., “*Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*”, VCH Publishers, Inc., Weinheim, 1995.
- [70] El-Zaiat, S.Y., El-Ghandoor, H., Sharaf, F., *Opt. Laser Technol.*, **29** (1997) 117.
- [71] Robertson, C.G., Wilkes, L., *Polymer*, **39** (1998) 2129.
- [72] Commereuc, S., Verney, V., *Polym. Degrad. Stab.*, **78** (2002) 561.
- [73] Wilhelm, C., Gardette, J.-L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **51** (1994) 1411.
- [74] Lacoste, L., Ladsous, P., Dieppedale, M., Arnaud, R., *J. Appl. Polym. Sc.*, **69** (1998) 1681.
- [75] Gugumus, F., *Polym. Degrad. Stab.*, **65** (1999) 5.
- [76] Hoekstra, H.D., Spoomaker, J.L., Breen, J., Audouin, L., Verdu, J. *Polym. Degrad. Stab.*, **49** (1995) 251.
- [77] Kaczmarek, H., Kaminska, A., Van Herk, A., *Eur. Polym. J.*, **36** (2000) 767.
- [78] Sikkema, K., Hanner, M.J., Brennan, D.J., Smith, P.B., Priddy, D.B., *Polym. Degrad. Stab.*, **38** (1992) 119.
- [79] Kaczmarek, H., *Polymer*, **37** (1996) 189.
- [80] Kaczmarek, H., *Polymer*, **37** (1996) 547.
- [81] Choudhary, V., Varshney, S., Varma, I.K., *Angew. Makromol. Chem.*, **150** (1987)137.
- [82] Sinturel, C., Lemaire, J., Gardette, J.L., *Eur. Polym. J.*, **36** (2000) 1431.
- [83] Chmela, S., Carlsson, D.J., Wiles, D.M., *Polym. Degrad. Stab.*, **26** (1989) 185.
- [84] Habicher, W.D., Bauer, I., Scheim, K., Rautenberg, C., Loßack, A., *Macromol. Symp.*, **115** (1997) 93.
- [85] Pospíšil, J., Nešpurek, S., *Macromol. Symp.*, **115** (1997) 143.
- [86] Georgakopolulos, C.G., Statheropoulos, M., Montaudo, G., *Polym. Degrad. Stab.*, **61** (1998) 481.
- [87] Ballisteri, A., Montaudo, G., Puglisi, C., *J. Therm. Anal.*, **29** (1984) 237.
- [88] Grassie, N., Roche, R.S., *Makromol. Chemie*, **112** (1968) 16.

- [89] Richards, J.M., McClennen, W.H., Meuzelaar, H.L.C., Greconis, D.E., Reichert, W.M., Helle, M.A., *Macromolecules*, **18** (1985) 496.
- [90] Düsel, H.J., Wenzel, N., Hummel, D.O., *Angew. Makromol. Chem.*, **106** (1982) 107.
- [91] Costa, L.; Luda, M.P.; Cameron, G.G.; Qureshi, M.Y., *Polym. Degrad. Stab.*, **67** (2000) 527.
- [92] Lehrle, R.S., Dadvand, N., Parsons, I.W., Rollinson, M., Horn, I.M., Skinner, A.R., *Polym. Degrad. Stab.*, **70** (2000) 395.
- [93] Bacaloglu, R., Fish, M., *Polym. Degrad. Stab.*, **47** (1995) 33.
- [94] Starnes Jr., W.H., *Prog. Polym. Sci.*, **27** (2002) 2133.
- [95] Winkler, D.E., *J. Polym. Sci.*, **35** (1959) 3.
- [96] Stromberg, R.R., Straus, S., Achhammer, B.C., *J. Polym. Sci.*, **35** (1959) 355.
- [97] Wang, F.C., *J. Chromatogr. A*, **843** (1999) 413.
- [98] Blazsó, M., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **39** (1997) 1.
- [99] Lehrle, R.S., Rollinson, M., Dadvand, N., Parsons, I.W., *Polym. Degrad. Stab.*, **66** (1999) 221.
- [100] Dadvand, N., Lehrle, R.S., Parsons, I.W., Rollinson, M., *Polym. Degrad. Stab.*, **66** (1999) 247.
- [101] Lehrle, R.S., Atkinson, D., Cook, S., Gardner, P., Groves, S., Hancox, R., Lamb, G., *Polym. Degrad. Stab.*, **42** (1993) 281.
- [102] Bate, D.M., Lehrle, R.S., Pattenden, C.S., Place, E.J., *Polym. Degrad. Stab.*, **62** (1998) 73.
- [103] Lehrle, R.S., Robb, J.C., Suggate, J.R., *Eur. Polym. J.*, **18** (1982) 443.
- [104] Dadvand, N., Lehrle, R.S., Parsons, I.W., Rollinson, M., Horn, I.M., Skinner, A.R., *Polym. Degrad. Stab.*, **67** (2000) 407.
- [105] McGuire, J.M., Bryden, C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **35** (1988) 537.
- [106] Bate, D.M., Lehrle, R.S., *Polym. Degrad. Stab.*, **64** (1999) 75.
- [107] Hammond, T., Lehrle, R.S., Shortland, A., *Polym. Degrad. Stab.*, **50** (1995) 169
- [108] Cameron, G.G., Ingram, M.D., Qureshi, Y., Gearing, H.M., *Eur. Polym. J.*, **25** (1989) 779.
- [109] <http://webbook.nist.gov/chemistry>, 15 h, 22/09/2001.
- [110] Bortel, E., Hodorowicz, S., Lamot, R., *Makromol. Chem.*, **180** (1979) 2491

- [111] Popov, A.A., Krisyuk, B.E., Blinov, N.N., Zaikov, G.E., *Eur. Polym. J.*, **17** (1981) 169.
- [112] Lehrle, R., Williams, R., French, C., Hammond, T., *Macromolecules*, **28** (1995) 4408.
- [113] Canevarolo, S.V., *Polym. Degrad. Stab.*, **709** (2000) 71.
- [114] Riga, A., Collins, R., Mlachak, G., *Thermochim. Acta.*, **324** (1998) 135.
- [115] Gensler, R., Plummer, C.J.G., Kausch, H.H., Kramer, E., Pauquet, J.R., Zweifel, H., *Polym. Degrad. Stab.*, **67** (2000) 195.
- [116] Pospíšil, J., Nešpurek, S., Zweifel, H., *Polym. Degrad. Stab.*, **54** (1996) 15.
- [117] De, K.S.; Bhowmick, A.K., “*Thermoplastic Elastomers from Rubber- Plastic Blends*”, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1990.
- [118] Paul, D.R., Newman, S., “*Polymer Blends*”, Academic Press Inc, New York, 1978, vol. 1 e 2.
- [119] Utracki, L.A., “*Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and rheology*”, 1<sup>a</sup> ed. Hanser Publishers, New York, 1990, p 1-27, 256-299.
- [120] Liu, N.C., Baker, W.E., *Adv. Polym. Technol.*, **11** (1992) 249.
- [121] Paul, D.R., Barlow, G.W. *ACS, Adv. Chem. Ser.*, **176** (1979) 315.
- [122] Fox, D.W., Allen, R.B., em: *Compatibility “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”*, Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G., Kroschwitz, J.I. eds., 2<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 3, p. 758.
- [123] George, S., Neelakantan, N.R., Varughese, K.T., Thomas, S., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **35** (1997) 2309.
- [124] George, S., Joseph, R., Thomas, S., Varughese, K.T., *Polymer*, **36** (1995) 4405.
- [125] Coran, A.Y., Patel, R., Williams, D., *Rubber Chem. Technol.*, **55** (1982) 116.
- [126] George, J.; Varughese, K.T.; Thomas, S., *Polymer*, **41** (2000) 1507.
- [127] Kuriakose, B., De, S.K., Bhagawan, S.S., Sivaramakrishnan, R., Athithan, S.K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **32** (1986) 5509.
- [128] Koshy, A.T., Kuriakose, B., Varghese, S., Thomas, S., *Polymer*, **34** (1993) 3428.
- [129] Liao, F.S.; Su, A.C.; Hsu, T.-C., *Polymer*, **35** (1994) 2579.
- [130] Varughese, K.T., De, P.P., Sanyal, S.K., *Angew. Makromol. Chem.*, **182** (1990) 73.
- [131] Fernandez, A.C., Barlow, J.W., Paul, D.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **32** (1986) 6073.
- [132] Quiping, G., *Polym. Commun.*, **32** (1991) 62.

- [133] Rocha, S.M., “Modificação do poli(metacrilato de metila) com poli(epicloridrina-co-óxido de etileno): cinética de polimerização e caracterização estrutural por análise dinâmico-mecânica, ensaios mecânicos e intumescimento”, Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas 1998.
- [134] Body, R.W.; Kyllingstad, V.L., “*Polyether Elastomers*”, em: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.; Menges, G.; Kroschwitz, J.I. eds., 2<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 6, p. 308.
- [135] Akiba, M., Hashim, A.S., *Prog. Polym. Sci.*, **22** (1997) 475.
- [136] Ko, T.-M., Ning, P., *Polym. Eng. Sci.*, **40** (2000) 1589.
- [137] [http://www.specialchem.com/articles/news\\_industry\\_detail2.asp?param=440# source](http://www.specialchem.com/articles/news_industry_detail2.asp?param=440# source), 16h, 20/05/2002.
- [138] [http://ptai.com/pages/newsletters/vol\\_52.html](http://ptai.com/pages/newsletters/vol_52.html), 17 h, 20/05/2002.
- [139] Anuário Brasileiro do Plástico, em: *Plástico Moderno*, 18<sup>a</sup> ed., 2002, p. 28.
- [140] Deroover, B., Sclavons, M., Carlier, V., Devaux, J., Legras, R., Momtaz, A., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **33** (1995) 829.
- [141] Heinen, W., Van Duin, M., Rosenmoller, C.H., Wenzel, C.B., De Groot, H.J.M., Lugtenburg, J., *Macromol. Symp.*, **129** (1998) 119.
- [142] Coran, A.Y., Patel, R., *Rubber Chem. Technol.*, **56** (1983) 1045.
- [143] Thelamon, C., *Rubber Chem. Technol.*, **56** (1963) 268.
- [144] Greco, R.; Mancarella, C.; Martuscelli, E.; Ragosta, G.; Jinghua, Y., *Polymer.*, **28** (1987) 1929.
- [145] Willis, J.M., Favis, B.D., *Polym. Eng. Sci.*, **30** (1990) 1073.
- [146] Asaletha, R., Kumaran, M.G., Thomas, S., *Eur. Polym. J.*, **35** (1999) 253.
- [147] Ward, I.M., “*Mechanical Properties of Solid Polymers*”, 2<sup>a</sup> ed., John Wiley, New York, 1983.
- [147] Chen, C.; Lai, F.S., *Polym. Eng. Sci.*, **34** (1994) 472.
- [149] Lallandrelli, L.; Immirzi, B., Malinconico, M.; Martuscelli, E.; Rivas, F., *Makromol. Chem.*, **193** (1992) 669.
- [150] Kang, D.K.; Ha, C.S.; Cho, W.J., *Eur. Polym. J.*, **28** (1992) 6565.
- [151] George, J.; Varughese, K.T.; Thomas, S., *Polymer*, **41** (2000) 5485.

## **ANEXO I**

- Estudo da foto-oxidação do elastômero Epichlomer-C através de Cromatografia de permeação em Gel (GPC)

Para este estudo foram utilizados 11 padrões de poliestireno de diferentes massas molares, tabela 1. Após estudo através de GPC foram obtidos os tempos de retenção de cada padrão de poliestireno utilizado e, conseqüentemente, a curva de calibração apresentada na figura 1.

Tabela 1: Padrões de poliestireno utilizados e tempos de retenção de cada um dos mesmos.

Poliestireno ( g mol <sup>-1</sup> )	Tempo de retenção ( min)
6,67 x 10 <sup>6</sup>	17,95
5,48 x 10 <sup>6</sup>	18,03
1,09 x 10 <sup>6</sup>	20,28
7,06 x 10 <sup>5</sup>	20,82
3,55 x 10 <sup>5</sup>	21,62
9,64 x 10 <sup>4</sup>	23,58
1,81 x 10 <sup>4</sup>	26,08
9,10 x 10 <sup>3</sup>	26,93
5,97 x 10 <sup>3</sup>	27,65
1,05 x 10 <sup>3</sup>	29,70
4,56 x 10 <sup>2</sup>	30,37

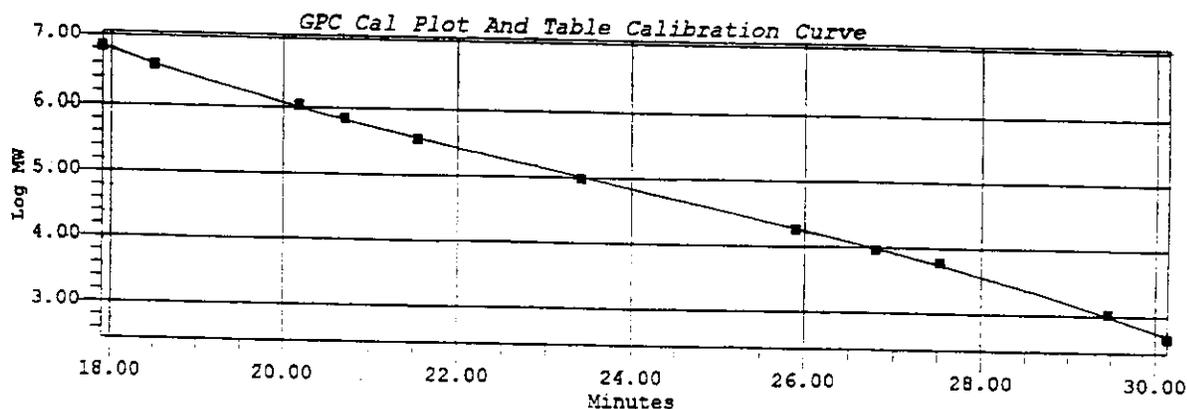
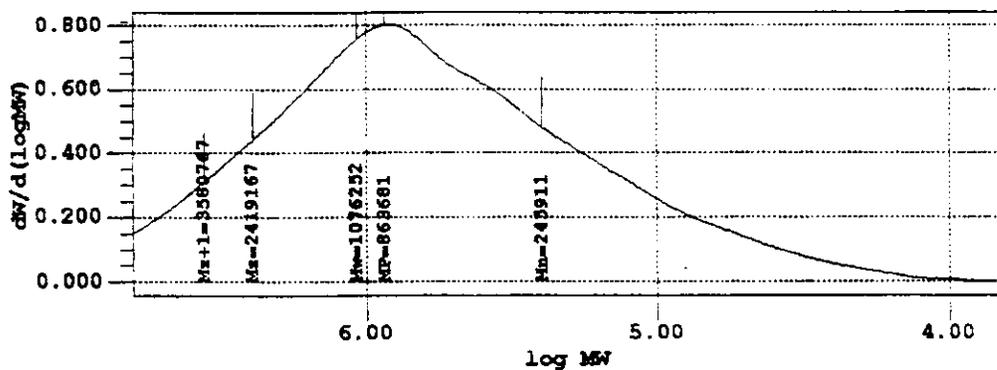


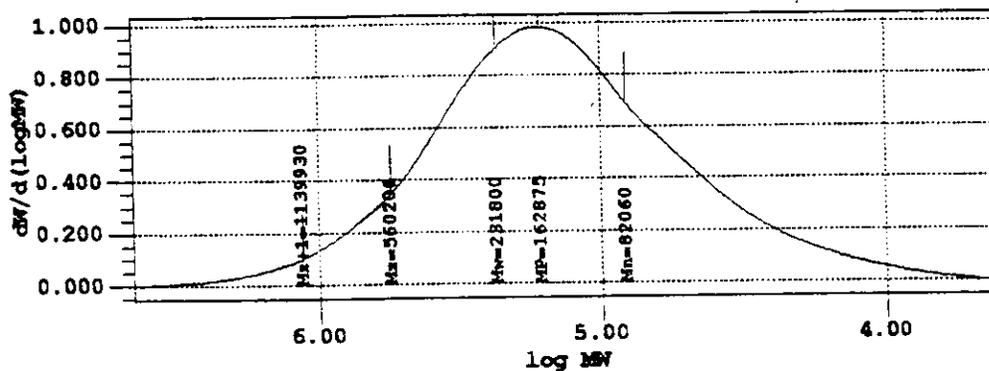
figura 1: Gráfico log MW vs. tempo de retenção.

- Cromatogramas das amostras de Epichlomer-C submetidas a diferentes tempos de irradiação UV. Estudo realizado em duplicada, mas serão apresentados somente um cromatograma para cada tempo de degradação.

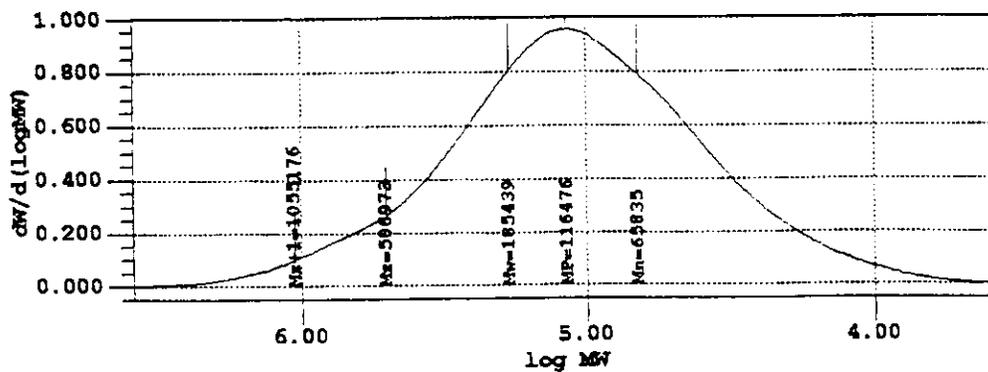
1. Cromatograma da Epichlomer-C sem degradação.



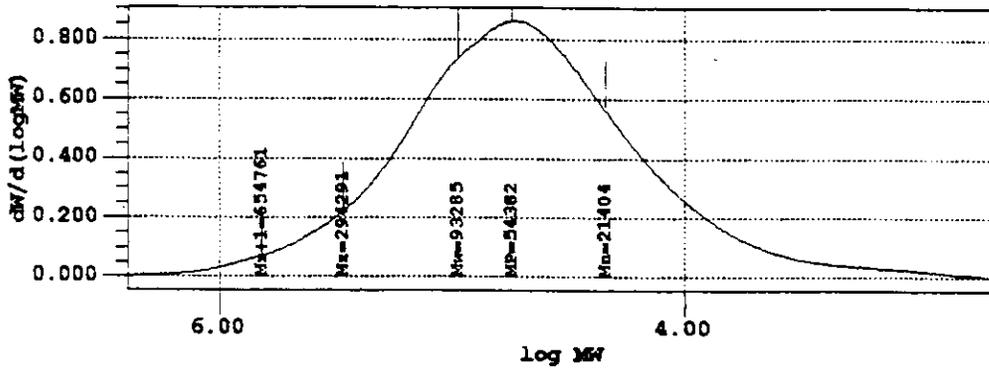
2. Cromatograma da Epichlomer-C após 20 min de foto-degradação.



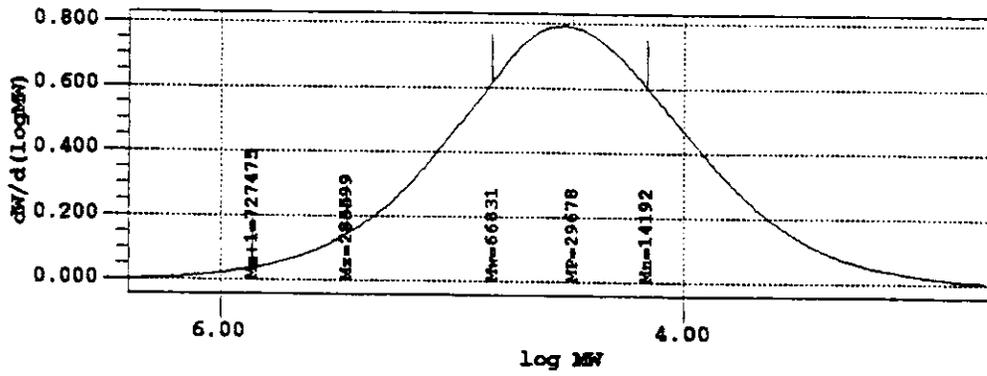
3. Cromatograma da Epichlomer-C após 40 min de foto-degradação.



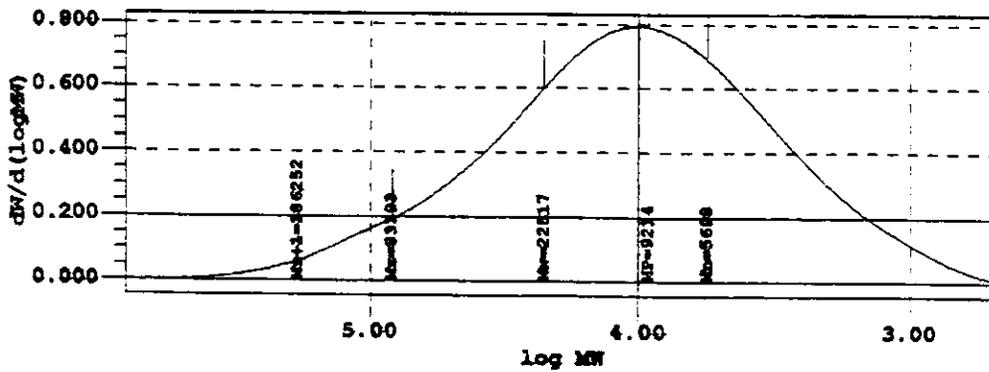
4. Cromatograma da Epichlomer-C após 1 h de foto-degradação.



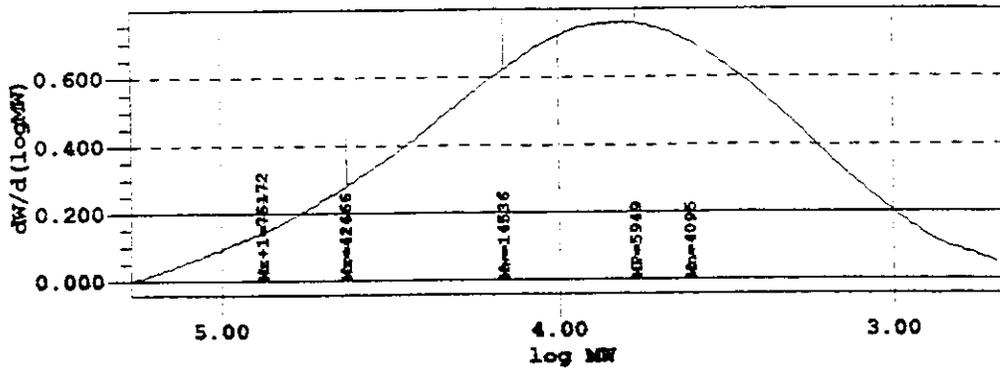
5. Cromatograma da Epichlomer-C após 2 h de foto-degradação.



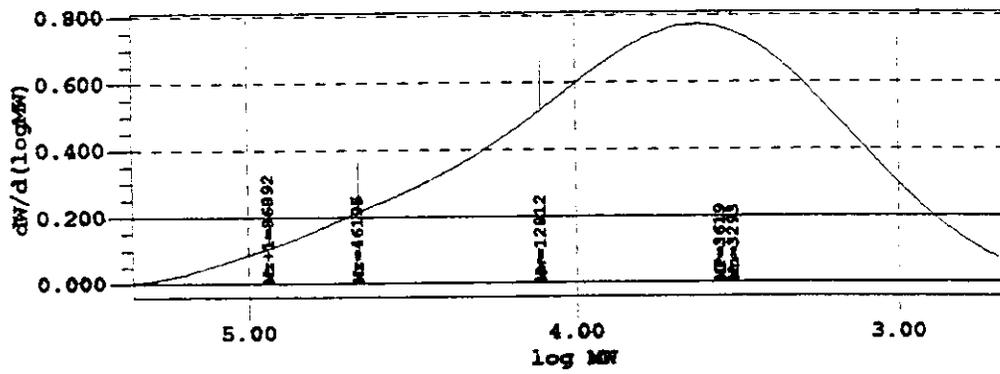
6. Cromatograma da Epichlomer-C após 4 h de foto-degradação.



7. Cromatograma da Epichlomer-C após 6 h de foto-degradação.

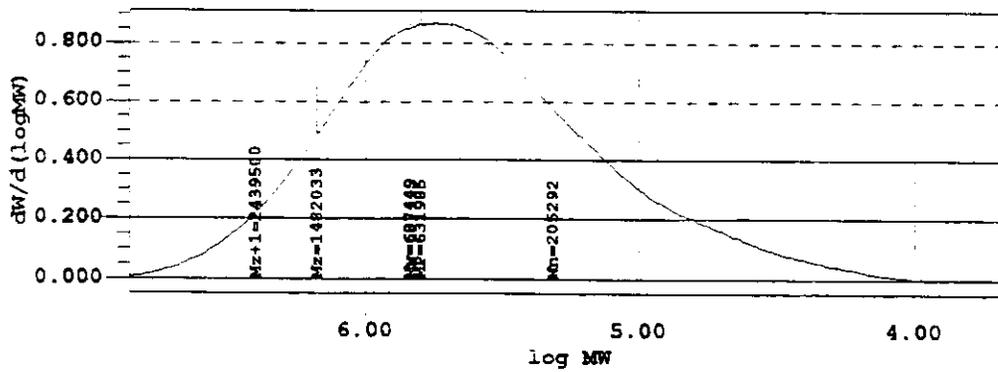


8. Cromatograma da Epichlomer-C após 8 h de foto-degradação.

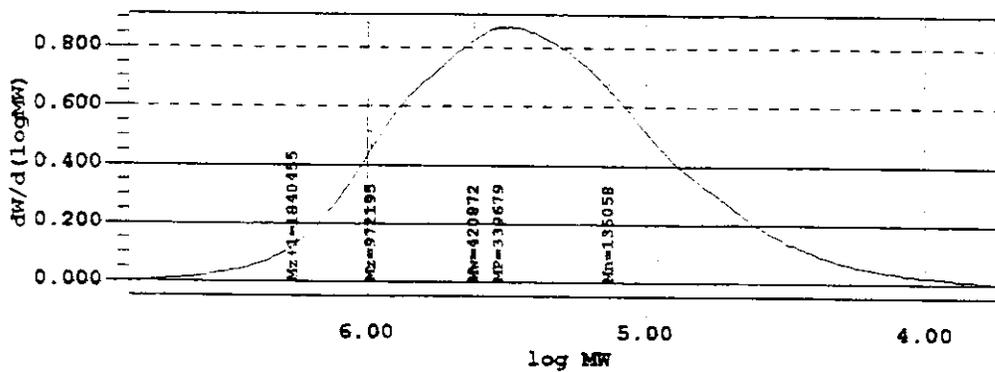


- Cromatogramas das amostras de Epichlomer-C submetidas a diferentes tempos de degradação térmica a 100 °C em atmosfera oxidante. Estudo realizado em duplicada, mas serão apresentados somente um cromatograma para cada tempo de degradação.

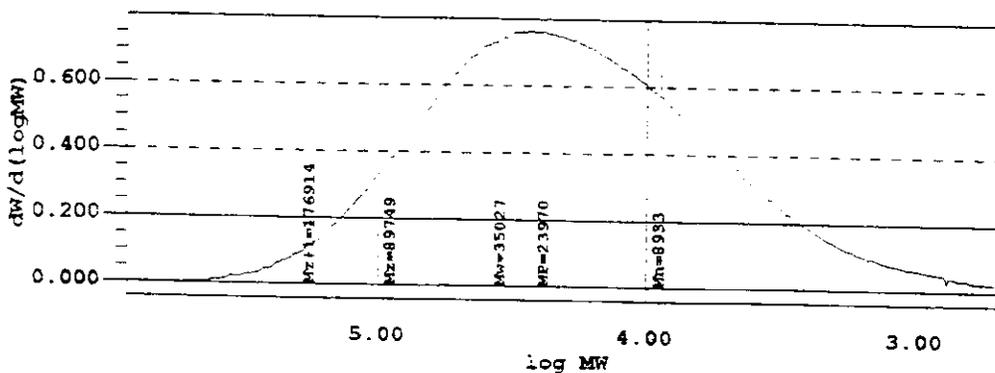
1. Cromatograma da Epichlomer-C após 20 min de degradação termo-oxidativa.



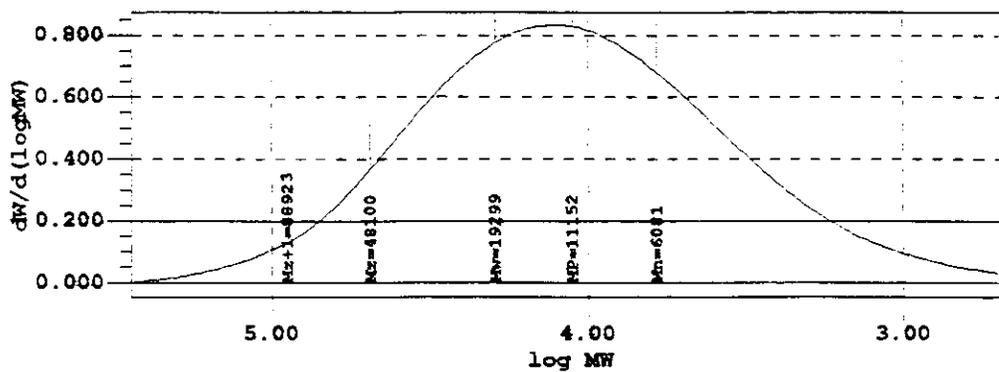
2. Cromatograma da Epichlomer-C após 40 min de degradação termo-oxidativa.



3. Cromatograma da Epichlomer-C após 1 h de degradação termo-oxidativa.



## 4. Cromatograma da Epichlomer-C após 2 h de degradação termo-oxidativa.



## 5. Cromatograma da Epichlomer-C após 4 h de degradação termo-oxidativa.

