

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUIMICA

*Este exemplar corresponde a
revisão final de T. de Rezende
por Eliana Ap. de Rezende - Aprovado
pelo Conselho de Administração
Campinas, 14/3/79*

DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA DA BORRACHA DE EPDM

Tese de Mestrado

Aluna: Eliana Aparecida de Rezende

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

CAMPINAS - 1988

R339d

10452/BC

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A G R A D E C I M E N T O S

Não posso deixar de expressar meus agradecimentos sinceros, não apenas formais, àqueles que, de uma forma ou de outra, me ajudaram e incentivaram.

Ao Marco, pela orientação do trabalho, sempre atenciosa e precisa.

À Direção e aos funcionários do Instituto de Química.

Ao Valmir pelos programas elaborados e participação no trabalho.

Ao Prof. Dr. Nelson Duran e ao Genaro pelos espectros de emissão.

À Profa. Dra. Concetta Kaschers e ao José Guilherme pela participação no trabalho.

À Eliane pelos desenhos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro.

À Pirelli pelas amostras de EPDM e EPM fornecidas.

Aos amigos, Marilê, Rosa, Marcinha, Marcia, Milena, Nazmy, Eliana, Valmir, Cida, Ricardo, Marcelo, Juca, Bete, Valdir, Eduardo, João, Luiz, Rochel, Adilson, pela amizade e convívio.

À Marcia e Maria Luisa pela ajuda no laboratório.

A todos que, contribuíram para que este projeto chegasse ao final.

Campinas 22 de dezembro de 1988.

À Julia,
meus Pais e
João Alexandre.

A B S T R A C T

The photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers has been widely studied due to its technological importance. In the last decades there has been a large interest in this field of research. Since the oxidation of polymeric materials can be initiated by exposition to Solar light, the main aspect studied has been the initiation of the oxidation process during Solar light irradiation. Also, it is necessary to determine quantitatively the induction period and the kinetic rate of formation of the oxidation products. These two variables determine the durability of the polymer.

EPDM rubber is a terpolymer of ethylene-propylene and ethylidenenorbornene. Its main use is in insulation for high-voltage transmission lines or in blends with other polyolefins. During its use, most of these materials are directly exposed to Solar light irradiation. However, it is important to know which is the species responsible for light absorption in this wavelength range, the chromophore. Saturated hydrocarbon polymer chains do not absorb light in the Solar spectrum range, i.e. above 290 nm. The initiation of the process is normally assigned to the presence of absorbing impurities, produced by thermal degradation during the polymerization or processing.

In this work we studied the photodegradation of EPDM rubber by following the reaction kinetics using infrared, UV/visible and emission spectrophotometry. All experiments were done with solid films with thickness in the range of 35 to 40 μm and using a medium pressure mercury lamp as light source. We compared the kinetics of the photodegradation of crude and purified EPDM rubber observing that the impurities contained in the crude rubber are the degradation initiators. The analysis of these impurities indicated the presence of aromatic ketones.

We have also studied the initiation effect of added benzophenone on the photodegradation of EPDM and EPM rubbers. By doing this we could check whether the diene contributes markedly for the photodegradation of EPDM in comparison to EPM. The kinetics has been followed during irradiation and in the dark, by using films containing benzophenone in 0.2 and 0.5 M concentration. We confirmed that benzophenone is an efficient initiator and also that the unsaturation present in EPDM contributes to accelerate the process as compared to EPM.

Several experiments were performed in order to propose a mechanism to explain the reaction sequence during the EPDM degradation process. Pre-oxidized films were irradiated under a N_2 atmosphere showing that hydroperoxides formed in the first step of the process are photodecomposed, producing carbonyl containing products. Pre-oxidized films were also reacted with a methanolic solution of NaOH, showing that carboxylic acid formation is a consequence of ketone formation.

As stabilizer we tested initially a hindered amine (T770) in different concentrations; 0%, 0.1%, 0.2%, 0.4%, 0.6% and 0.8%. A low stabilization effect was observed with a leveling off above 0.6%. For EPM a marked increase in the induction period is observed, indicating a strong stabilization effect. By studying the degradation using purified rubber containing T770 and purified rubber containing T770 and a known amount of impurity we observed that an antagonism exists between T770 and the isolated impurity.

The same experiment with another rubber stabilizer, a hindered phenol (I1076), showed no stabilization effect for EPDM and EPM.

R E S U M O

A foto-degradação, foto-oxidação e foto-estabilização de polímeros, tem sido objeto de extensos estudos devido à sua grande importância tecnológica. Nas décadas passadas surgiu um grande interesse científico nesse campo. A preocupação era com relação a exposição desses materiais à luz Solar, visto que esse fenômeno dá início ao processo de oxidação. É essencial contudo, saber a duração do período de indução do processo foto-oxidativo e a taxa de formação dos produtos da degradação, pois ambos determinam a durabilidade dos polímeros.

A borracha de EPDM é um terpolímero de etileno-propileno-etilidenonorboreneno. Sua principal aplicação é como isolante em linhas de transmissão de alta voltagem ou em blendas com outras poliolefinas. Esses materiais são expostos diretamente à luz Solar durante sua utilização. Uma questão que surge quando se estuda foto-degradação de poliolefinas é saber qual a espécie que está absorvendo luz, agindo como cromóforo e dando sequência a degradação. Contudo, não se espera que polímeros hidrocarbônicos saturados absorvam a luz na região que compreende o espectro da luz Solar (acima de 290 nm). A iniciação do processo é normalmente atribuída a presença de impurezas cromóforas remanescentes da polimerização ou produtos da degradação térmica gerados durante a

síntese ou processamento.

Neste trabalho fez-se um estudo cinético da foto-degradação da borracha de EPDM acompanhado por espectrofotometria IV e UV/visível. Todos os experimentos foram feitos com filmes com espessura variando de 35 a 40 μm e expostos a uma lâmpada de mercúrio de média pressão. Fez-se um estudo cinético da borracha de EPDM bruta e purificada. Verificamos que as impurezas contidas no polímero iniciam o processo de degradação. A análise das impurezas indicou a presença de cetonas aromáticas.

Realizou-se um experimento com as borrachas de EPDM e EPM purificadas, na presença de benzofenona, para verificar o efeito de um iniciador do processo foto-oxidativo e analisar se o dieno que constitui a borracha de EPDM contribui para a aceleração do processo em comparação com EPM. A cinética foi acompanhada na presença de luz e no escuro nas concentrações de 0,2 M e 0,5 M de benzofenona. Constatou-se que a presença de benzofenona no polímero inicia rapidamente o processo e que depende da concentração da mesma. Além disso, a presença do dieno na borracha de EPDM pode contribuir para a aceleração do processo em relação a borracha de EPM.

Com o objetivo de propor um mecanismo para explicar as seqüências de reações que ocorrem durante o processo de degradação da borracha de EPDM realizou-se um experimento com filmes pré-oxidados irradiando-os em atmosfera de N_2 . Verificou-se que ocorre a formação de hidroperóxidos no início do processo de degradação e que eles se decompõem formando produtos carbonílicos. Ainda quanto ao mecanismo, realizou-se um experimento com filmes

pré-oxidados reagindo-os com uma solução metanólica de NaOH e constatou-se que ocorre a formação de produtos contendo grupos cetônicos no início do processo e que a formação de ácido carboxílico ocorre como consequência da formação de cetonas.

Quanto à estabilização do processo realizou-se um experimento com as borrachas de EPDM e EPM na presença de uma amina impedida (T770) nas concentrações, 0%; 0,1%; 0,2%; 0,4%; 0,6% e 0,8%. Constatou-se que o efeito estabilizante do T770 na borracha de EPDM é pequeno e que acima de 0,6% este efeito não aumenta. Para a borracha de EPM podemos afirmar que a medida que aumenta a porcentagem de T770 aumenta o período de indução do processo. Um outro experimento da borracha de EPDM na presença de T770 juntamente com as impurezas extraídas da borracha, nos mostrou que pode estar ocorrendo um antagonismo entre o T770 e as impurezas, dificultando com isso o desempenho do T770 como estabilizante.

Acompanhou-se a cinética para as borrachas de EPDM e EPM também na presença de um fenol impedido (I1076) e verificamos que esse estabilizante não exerce nenhum efeito no processo de degradação.

I N D I C E

Capítulo I - Introdução.	01
I.1. Foto-oxidação da borracha de EPDM.	01
I.2. Iniciadores da foto-oxidação	19
I.3. Estabilização.	22
I.4. Objetivos do trabalho.	36
Capítulo II - Parte experimental	37
II.1. Materiais e equipamentos utilizados.	37
II.2. Purificação da borracha de EPDM.	39
II.3. Preparação dos filmes.	41
II.4. Medidas cinéticas.	41
II.4.1. Cinética com a borracha de EPDM bruta e pura	42
II.4.2. Reação dos filmes foto-oxidados com NaOH	42
II.4.3. Irradiação dos filmes foto-oxidados sob atmosfera de N ₂	43
II.5. Estabilização da borracha de EPDM.	43

II.6. Estabilização da borracha de EPM	44
II.7. Cinética de foto-oxidação das borrachas de EPDM e EPM contendo benzofenona	44
II.8. Cinética da EPDM pura na presença de uma impureza conhecida	45
 Capítulo III - Resultados e discussão.	46
III.1. Caracterização da borracha de EPDM utilizada.	46
III.2. Cinética de foto-oxidação de EPDM bru- ta e purificada.	48
III.2.1. Análise dos espectros de absorção na região UV/visível e emissão	48
III.2.2. Experiência para testar o efeito de iniciadores. Irradiação na presença de benzofenona	57
III.2.3. Análise da espectroscopia de IV . . .	68
III.2.4. Identificação dos produtos da foto- oxidação	75
III.2.4.1. Experiência para evidenciar a formação de carbonila, reação com soda	75
III.2.4.2. Experiência para evidenciar as reações de hidroperóxidos, irra- dição sob nitrogênio.	79

III.3. Estabilização.	82
III.3.1. Estabilização das borrachas de EPDM e EPM na presença de T770.	82
III.3.2. Estabilização da borracha de EPDM com T770 na presença de impurezas extraídas da borracha.	85
III.3.3. Estabilização das borrachas de EPDM e EPM na presença de I1076	89
 Capítulo IV - Conclusão.	 92
 Referências bibliográficas	 95

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

I.1. FOTO-OXIDAÇÃO DA BORRACHA DE EPDM

Em 1940 foi sintetizado o primeiro elastômero hidrocarbônico contendo funcionalidade olefínica limitada, borracha butílica. Devido à sua resistência elétrica e impermeabilidade a gases, esse elastômero encontrou uso em interior de tubos, cabos isolantes, mangueiras, vedação, e etc. A partir daí preparavam-se elastômeros variando a estrutura para encontrar propriedades requeridas e funcionalidade limitada para processar por vulcanização. A atenção foi voltada para modificações já conhecidas, tais como polímeros hidrocarbônicos saturados, por exemplo, polietileno de baixa densidade ou polímeros derivados de epóxidos e acrilatos, para efeito de propriedades elastoméricas e vulcanização a partir de materiais puros (crus). Contudo, Ziegler e colaboradores passaram a dimerizar ou oligomerizar olefinas, catalisando o sistema com compostos alquil-metálicos. Esse sistema inicialmente aplicado para polimerização do etileno foi expandido por Natta e seu grupo, obtendo polímeros com novas estruturas. Na tentativa de

preparar misturas estereoregulares, homo-polímeros cristalinos, a partir de olefinas simples, foi inevitável a preparação de copolímeros elastoméricos. Após o desenvolvimento da síntese da borracha butílica a partir de poli-iso-butileno, obteve-se elastômeros de etileno-propileno (EPM), seguido da síntese de terpolímeros de etileno-propileno (EPDM). Estas sínteses foram de grande importância para a catálise organometálica e para a ciência de polímeros.

A partir de 1957 a copolimerização de etileno e propileno começou a ser feita a nível de laboratório. Foi desenvolvida em escala piloto de 1961 a 1966. A partir de 1970 as borrachas de EPM e EPDM já eram produzidas em escala industrial encontrando um vasto campo de aplicação(1). Hoje, a nível de Chemical Abstracts as borrachas de EPM e EPDM estão incluídas entre borrachas sintéticas, copolímero de etileno propileno, terpolímero de etileno-propileno, poliolefinas com propriedades elastoméricas, e etc.

As borrachas de EPM e EPDM são utilizadas após a vulcanização por peróxidos com aditivos reativos, aceleradores sulfúricos ou misturas de reagentes. Apresentam assim inúmeras propriedades, às quais são temas de estudos: estiramento, incluindo tensão de ruptura, fadiga e abrasão; oxidação do elastômero; propriedades viscoelásticas; resistência química; difusibilidade a gases, permeabilidade e solubilidade; adesão; propriedades elétricas, e etc. (2-7)

A foto-química de polímeros em geral tem despertado bastante interesse pelo fato dos mesmos quando utilizados estarem expostos à luz Solar. A foto-degradação, foto-oxidação e foto-es-

tabilização de polímeros tem sido objeto de extensos estudos devido a sua grande importância tecnológica. A foto-degradação é geralmente iniciada pela radiação UV Solar na presença de oxigênio. Poluentes, água e calor são os principais fatores que aumentam a sua eficiência.(8) A interação da luz solar com praticamente todos os polímeros orgânicos causa variações químicas irreversíveis. O tempo de vida dos materiais poliméricos é normalmente medido em termos de retenção de suas propriedades, como perda de brilho, perdas nas propriedades mecânicas, e até mesmo descoloração. Contudo, é óbvio que o número e a natureza dos grupos absorvedores de luz no sistema polimérico são muito importantes. Mas, outros fatores, como processos fotofísicos, reações químicas na cadeia, morfologia do polímero, cristalinidade, etc., estão também envolvidos.(9) Em estudos da foto-oxidação de poliolefinas, principalmente polietileno e polipropileno, é bem conhecido que as modificações nas propriedades mecânicas desses polímeros quando expostos a luz Solar na presença de oxigênio se devem principalmente a cisões na cadeia e que, geralmente cetonas e hidropéroxidos estão envolvidos nesse processo.(10) Baseado nisso, a degradação foto-oxidativa de todos os polímeros, principalmente os polímeros hidrocarbonos, pode ser descrita em termos da combinação dos seguintes processos.

- a) absorção dos fótons por cromóforos resultando na excitação eletrônica do último;

- b) a ruptura de algumas ligações por uma parte da energia de excitação para gerar radicais livres (o restante da energia eletrônica é dissipada em um ou mais processos foto-físicos);
- c) reações subsequentes de radicais livres frequentemente com oxigênio atmosférico em processo de reação em cadeia.(9)

A borracha de EPDM é um terpolímero de etileno-propileno e um dieno que constitui uma pequena porcentagem em relação ao etileno (1 - 5% de dieno). O dieno que constitui a borracha de EPDM nesse estudo é o etilideno-norborneno, mas existem outros comumente usados, tais como: 1,4-hexadieno, dicitlopentadieno, 1,5-ciclo-octadieno e metileno norborneno.

Uma questão que surge quando se estuda a foto-degradação de poliolefinas é saber qual a espécie que está absorvendo luz, agindo como cromóforo, e dando sequência a degradação. Contudo, não se espera que polímeros hidrocarbonos saturados absorvam luz na região que compreende o espectro da luz Solar (acima de 285 nm). A iniciação do processo é normalmente atribuída a presença de impurezas cromóforas remanescentes da polimerização ou produtos da degradação térmica gerados durante a síntese ou processamento.(11)

As impurezas mais comuns são: monômero que não reagiu, estabilizante do monômero, resíduos de catalisador, grupos cromóforos gerados no processo de secagem ou purificação do polímero, pigmentos e ainda poluentes atmosféricos. A importância relativa dos cromóforos depende da energia que eles absorvem, do quantum

de energia fornecido para a foto-clivagem para dar radicais e a eficiência com a qual esses radicais podem propagar a cadeia oxidativa. (12)

Baseando-se que na maioria das aplicações da EPDM ela está sujeita à ação da luz Solar, vários estudos foto-químicos foram desenvolvidos.

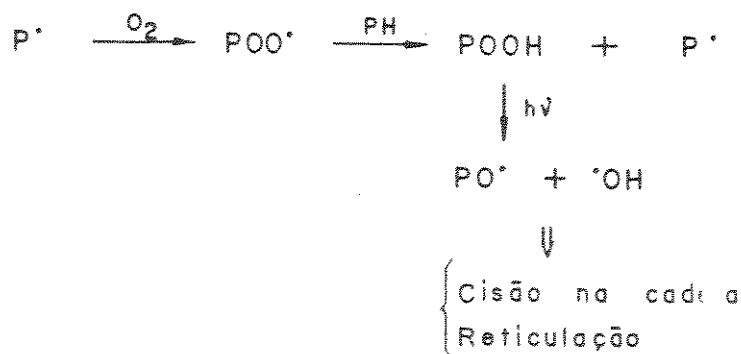
A maioria dos trabalhos com EPDM trata do estudo das reações foto-químicas que ocorrem quando a borracha é exposta à luz UV e leva à formação de grupos contendo oxigênio, tais como hidroperóxido, peróxido e várias funções carbonílicas. A importância do papel de cada uma dessas espécies na foto-degradação de poliolefinas tem sido revisada. (10,13-15) Além disso, a maioria dos artigos publicados sugerem que hidroperóxidos e grupos cetônicos desenvolvem um papel importante no processo de iniciação da foto-oxidação, visto que esses grupos absorvem a luz na região UV transmitida pela luz Solar na superfície terrestre. (16)

Uma das maneiras de examinar o papel dos grupos cetônicos na foto-degradação de olefinas é a incorporação de grupos cetônicos conhecidos no polímero. Gillet e Li estudaram a foto-química do copolímero de polietileno contendo 1% em peso de CO, PE + 2% de metil vinil cetona e PE + 2% de metil-iso-propenil cetona. O quantum fornecido para o desaparecimento da carbonila está relacionado com a estabilidade dos radicais formados, a partir das reações Norrish tipo I em cetonas. Além disso está relacionado com a localização dos grupos cetônicos, cadeia lateral ou principal. (17)

A irradiação UV de várias substâncias elastoméricas na presença de oxigênio resulta em reticulações, cisões na cadeia oxidação. O quantum fornecido para diferentes processos e o consumo de oxigênio têm sido determinados em muitos sistemas. Esses dados podem nos sugerir propostas para o mecanismo da foto-oxidação. (18-20).

Em síntese, grupos cromóforos ligados diretamente a polímero ou formando uma blenda com o mesmo absorvem luz, formando radicais por excitação direta ou por sensibilização. Em seguida interagem com o oxigênio e a formação de hidroperóxidos se dá numa reação em cadeia com aumento da concentração de radicais livres. (21)

Como esses radicais livres iniciam cisões na cadeia reticulações, é óbvio que o processo de degradação é acelerado com o tempo de exposição, ver esquema abaixo. (8)



Um dos interesses em incorporar pequenas moléculas na matriz polimérica é obter informações sobre as reações químicas a reatividade intrínseca entre as moléculas com o polímero, a cinética da reação e propriedades físicas do material resultante

Irradiou-se EPDM (diene = 1,4 hexadieno) com agentes sensibilizadores contendo o grupo benzóila e verificou-se que a concentração do iniciador, o tipo de iniciador, a espessura do filme e a temperatura influenciam na reticulação.(22)

Um estudo da foto-oxidação da blenda de borracha de EPDM (diene = 1,4 hexadieno) com iniciadores e sensibilizadores mostrou que a reticulação predomina sobre cisão na cadeia e que a insaturação pode não ser somente sítio de reticulação no polímero.(8)

Bousquet e Fouassier tem dado ênfase a estudos de processos foto-químicos e foto-físicos para geração e subsequente evolução de hidroperóxidos e produtos carbonílicos em diferentes comprimentos de onda, 254 nm e 313 nm. A atenção é voltada para o cálculo do rendimento quântico das várias etapas do processo foto-oxidativo, a análise dos produtos formados e o comportamento do hidroperóxido em relação à natureza e concentração dos grupos cromóforos excitados.(21,23,24) Além disso, a irradiação UV do terpolímero EPDM na presença de foto-sensibilizador depende de cada sistema polímero-foto-iniciador e fornece diferentes parâmetros como propriedades intrínsecas do polímero e do foto-iniciador, do estado do foto-iniciador ligado a cadeia elastomérica ou disperso na amostra e da natureza da atmosfera na qual as amostras são irradiadas (ar ou N₂). A reticulação é fortemente influenciada pelo foto-sensibilizador em atmosfera de O₂, pois na presença do grupo benzóila e seus derivados a dupla ligação do elastômero participa ativamente da reação enquanto que com benzo-fenona e seus derivados a abstração de hidrogênio é o principal

passo de reação. Além disso, são gerados radicais alcoxi e hidroperoxi que são também pontos de reticulação.(25)

Recentemente foi publicada uma série de trabalhos sobre foto-oxidação de EPDM e EPM na presença de sistemas foto-sensíveis, (benzofenona e seus derivados), a 313 nm e a 254 nm.(26-28)

De um modo geral, o mecanismo para o processo foto-oxidativo pode ser proposto analisando os processos foto-físicos que ocorrem durante a degradação foto-oxidativa, através de cálculos de rendimento quântico de cada etapa de reação. Também pode ser proposto um mecanismo baseando-se nas sequências de reações que ocorrem e analisando os produtos formados durante a degradação do polímero. Muitos estudos de degradação de materiais poliolefínicos por ação da luz UV/visível tem sido publicados nesse sentido, principalmente por Geuskens, Carlsson e Willes. Quando o enfoque é levado para esse âmbito, nota-se que existem muitas controvérsias na literatura com relação aos grupos hidroperóxidos e cetonas formados durante o processo de degradação foto-oxidativa e a importância relativa de cada um deles na iniciação da foto-oxidação.(29)

Hidroperóxidos são produzidos em polímeros alifáticos e aromáticos a partir de radicais do polímero. Na presença de ar, esses radicais formam radicais peroxílicos que abstraem átomos de hidrogênio e fornecem hidroperóxidos nos casos onde o polímero contém alta concentração relativa de duplas ligações. Como por exemplo em poli-isopreno e poli-butadieno, onde os hidroperóxidos podem ocorrer por adição de oxigênio singlete para formar hidroperóxidos alílicos(30). No entanto, é pouco provável que essa

reação seja importante na oxidação de polímeros alifáticos e aromáticos. (31)

Uma das razões para se estudar o mecanismo de degradação da EPDM e EPM é o fato que esses copolímeros são totalmente amorfos e solúveis a temperatura ambiente. Além disso, pode-se afirmar que os radicais formados devido a cisões na cadeia são provenientes de regiões amorfas, enquanto que em poliolefinas semicristalinas, como polietileno e polipropileno os radicais podem ser provenientes tanto de regiões amorfas como de regiões semicristalinas, apesar de muitos autores defenderem a idéia de que os radicais são restritos às regiões amorfas. (15)

Quando se compara EPDM com polietileno, polipropileno ou mesmo com EPM, temos que levar em consideração a existência do dieno. Apesar d'ele constituir uma pequena porcentagem no polímero, provavelmente influencia na degradação pela presença da insaturação. Pode-se prever para o EPDM um comportamento semelhante a outros polímeros insaturados, como poli-butadieno ou borracha natural, que sofrem mudanças nas propriedades mecânicas quando expostos a luz UV. (32,33) Apesar de possuir sua cadeia saturada, a borracha de EPDM pode ser vulcanizada por métodos convencionais aplicados em borrachas insaturadas devido às insaturações pendentess na cadeia principal.

Por outro lado, os blocos de polietileno e polipropileno interferem um no outro e a degradação depende da porcentagem de cada um na constituição do copolímero. Em EPM a taxa de formação de hidroperóxido aumenta com o aumento da porcentagem de polipropileno no copolímero, e ainda, esse aumento é maior que em

uma mistura física de etileno e propileno com a mesma porcentagem de propileno.(11,34) Ainda em relação à constituição, a velocidade com que cada bloco forma radicais é diferente. O polipropileno possui em sua unidade repetitiva um átomo de hidrogênio ligado a carbono terciário, a energia de dissociação dessa ligação é bem menor do que as energias de ligação normalmente presentes em polímeros. Essa característica torna o polipropileno um polímero mais facilmente degradáveis.(35)

Estudos sobre a foto-oxidação da borracha de EPM têm sido publicados, e com eles várias propostas com relação ao mecanismo da degradação. A irradiação de filmes de EPM (copolímero etileno e propileno) a 310 nm na presença de O_2 produz novas bandas de absorção no espectro de IV. São observadas absorções 1710, 1720, 1745 e 1785 cm^{-1} podendo ser atribuídas a ácidos carboxílicos, cetonas, éster e peroxi éster, respectivamente. Uma banda a 1640 cm^{-1} devido a insaturação tipo vinílica pode ser claramente observada. O tratamento de filmes foto-oxidados com solução de hidróxido de sódio mostra um decréscimo da absorção na região referente às carbonilas e uma nova banda surge a 1580 cm^{-1} , típica de ânions carboxilato. Pode-se distinguir dois tipos de carbonilas: metil-cetona a 1724 cm^{-1} que ocorrem no fim da cadeia e cetonas formadas no meio da cadeia a 1720 cm^{-1} . Quando filmes de EPM contendo 2% de benzofenona (foto-iniciador) foram irradiadas ao ar a 365 nm a foto-oxidação se iniciou rapidamente devido a abstração de hidrogênio pelo estado triplete das cetonas aromáticas. A benzofenona é transformada no correspondente pinacol. Nesse caso não foi verificada a presença de absorção

ção devido à dupla ligação C=C a 1640 cm^{-1} . Em seguida, o tratamento de filmes foto-oxidados com hidróxido de sódio resultou num decréscimo na absorção a 1710 e 1745 cm^{-1} e o aparecimento de uma nova banda a 1580 cm^{-1} . Contudo, uma banda de cetona residual é claramente notada a 1720 cm^{-1} (cetonas no meio da cadeia com nenhuma evidência para metil cetonas a 1725 cm^{-1}). Insaturações vinílicas (a 1640 cm^{-1}) e metil cetonas (1725 cm^{-1}) são produtos secundários originados a partir da fotólise de possíveis produtos primários a 310 nm e não a 365 nm . Isso foi explicado pela ocorrência de reações Norrish tipo II de cetonas no meio da cadeia; uma absorção que provavelmente não se estende a 365 nm . (10)



Cetonas no meio da cadeia podem se formar a partir da foto-decomposição de hidroperóxidos através de reações tipo cisão de alcoxi radicais.



De acordo com os autores é pouco provável que essa reação ocorra a 365 nm e a 310 nm , mas esse fato não pode ser excluído. A produção de cetonas pode ser atribuída a seguinte reação:



A produção de cetonas no meio da cadeia, na foto-oxidação de EPM a 310 e 365 nm, é provavelmente devido à mesma reação.

Quando se analisou o espectro de IV do EPM observou-se uma banda a 3400 cm^{-1} (estiramento O-H). Graficando-se densidade óptica a 3400 cm^{-1} em função do tempo de irradiação nota-se a curva um aumento lento no início (até 100 horas) e depois um aumento rápido. Parte da absorção é devido a hidroperóxidos que podem ser analisados iodometricamente. A densidade óptica a 1715 cm^{-1} também aumenta com o tempo de irradiação. (10)

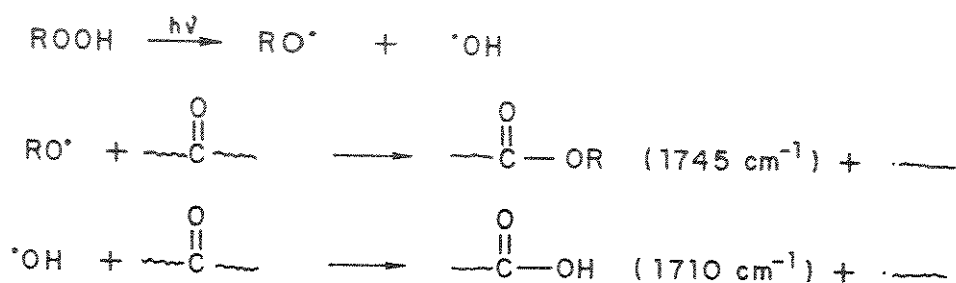
Hidroperóxidos e cetonas são produtos primários da foto-oxidação de EPM, no entanto, outros produtos são responsáveis pela absorção, tanto na região de estiramento OH como C=O. Um dos produtos que deve ser considerado são ácidos carboxílicos, que apresentam absorção tanto em 3400 como em 1715 cm^{-1} . Como ácidos carboxílicos são sempre grupos no fim da cadeia, eles necessariamente são envolvidos no mecanismo de cisão em cadeia. Mas, como eles são produzidos?

Filmes pré-oxidados foram fotolizados sob vácuo a 310 nm. Verificou-se um decréscimo na absorção a 3400 cm^{-1} devido a foto-decomposição de hidroperóxidos. Simultaneamente um aumento na absorção a 1785 cm^{-1} (peroxi éster), 1745 cm^{-1} (éster) 1640 cm^{-1} (insaturação no fim da cadeia) e um decréscimo a $1710\text{--}1720 \text{ cm}^{-1}$ foi detectado. Claramente, não somente grupos h

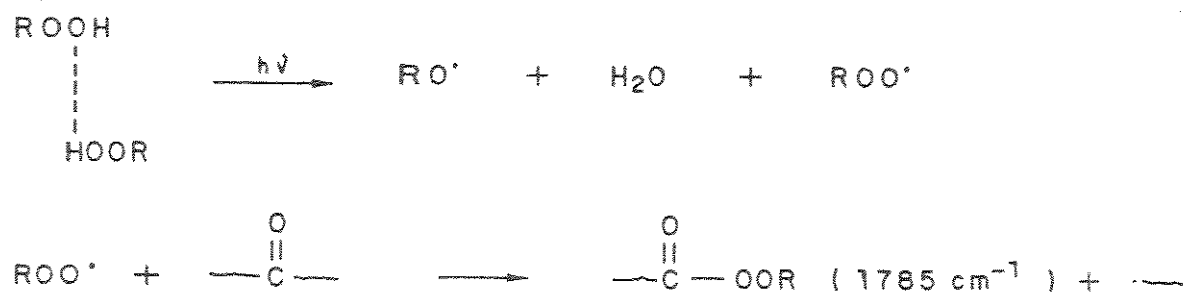
droperóxidos mas também cetonas no meio da cadeia foram fotolizadas. A absorção a 1640 cm^{-1} é uma boa evidência da ocorrência de reações Norrish tipo II de cetonas.(10)

Uma conclusão importante é que, pode ser descartada possibilidade da foto-decomposição de grupos hidroperóxidos 365 nm resultar na produção de cetona de acordo com a cisão alcoxí-radicaís. Pelo contrário, cetonas são parcialmente destruídas e novos produtos são formados; peroxi esterés, éster ácido carboxílico. O seguinte esquema pode ser montado:(10)

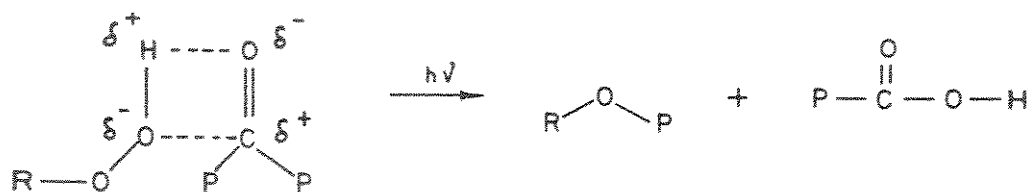
Hidroperóxidos isolados:



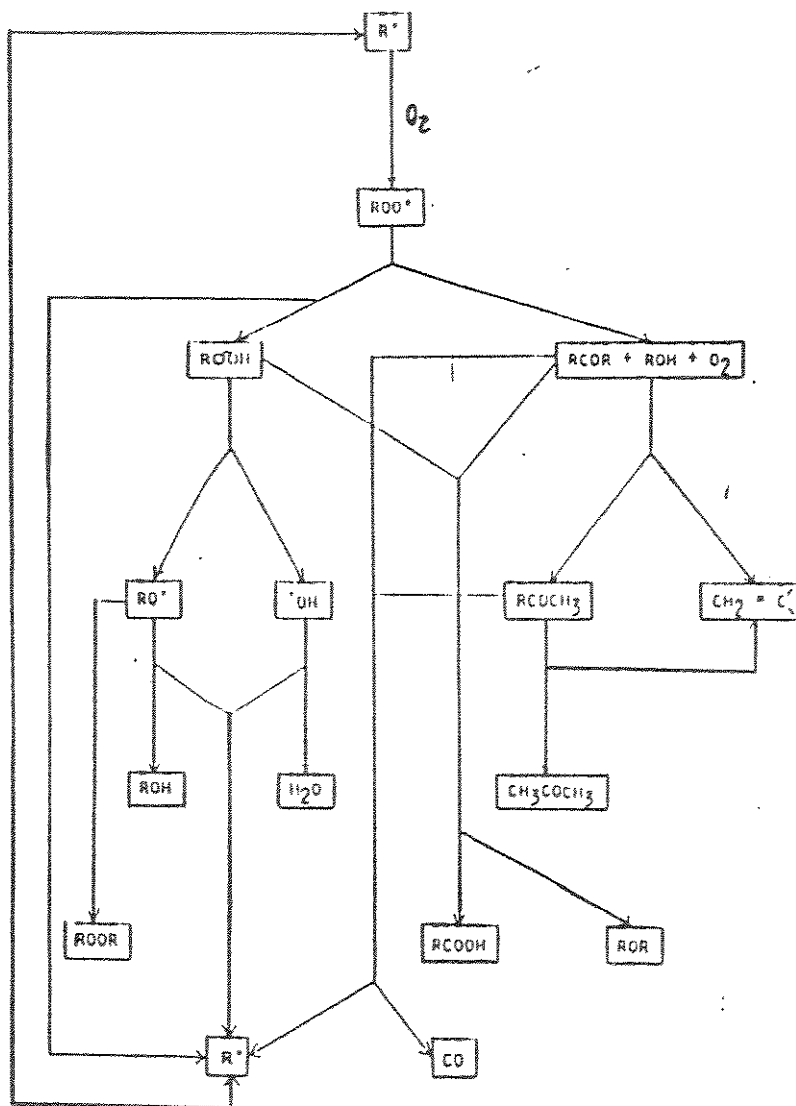
Ligação hidrogênio hidroperóxido



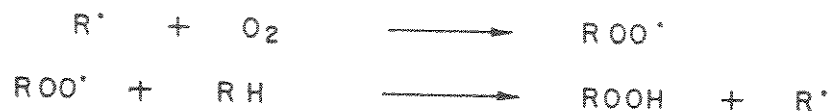
Com relação a formação de ácido carboxílico exist evidências de que hidroperóxidos são fotolisados a 365 nm formando um complexo com grupos cetonas.(14)



Em síntese, filmes de EPM irradiados a 310 nm formam vários produtos de oxidação, os quais tem sido detectados em PE e PP. As reações químicas responsáveis pela ocorrência desses produtos são normalmente conhecidas a partir de estudos de compostos modelos. Contudo, o balanço de todas as possíveis reações envolvidas na foto-oxidação de poliolefinas pode ser mostrado conforme esquema abaixo: (15)



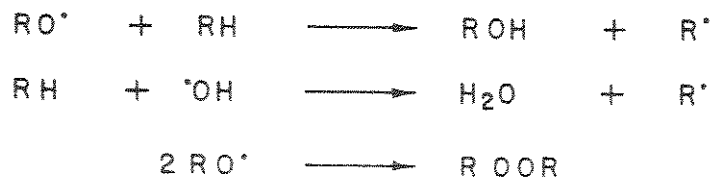
1) a formação de hidroperóxidos



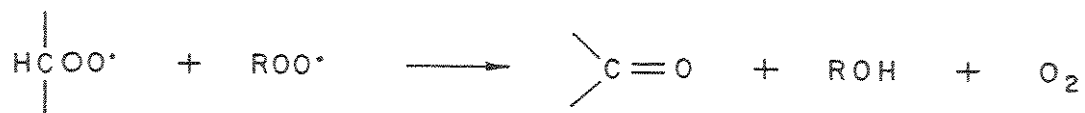
2) a fotólise de hidroperóxido



3) a formação de álcool, água e peróxido



4) a formação de cetonas no meio da cadeia do polímero



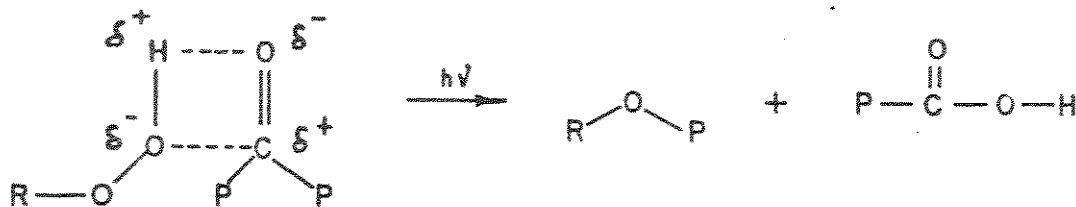
5) a fotólise de cetonas conforme reação Norrish tipo I.



e Norrish tipo II



Como a concentração local dos produtos de oxidação (hidroperóxido e cetonas) aumenta progressivamente, a produção de ácido carboxílico tende a se tornar o mecanismo dominante para cisão na cadeia. Essa reação tem sido discutida e a produção de ácido carboxílico se dá pela fotólise de hidroperóxido formando complexo com cetonas. (14)



A cisão de alcoxi radicais gerados a partir de hidroperóxidos tem sido omitida na foto-oxidação de EPM contudo muitos autores a mencionam para PE e PP.(15)

Tem-se observado que a irradiação sob vácuo a 365 nm de amostras previamente foto-oxidadas resulta na fotólise de hidroperóxido sem a formação de nenhuma cetona. O aumento na absorção da carbonila no espectro de infravermelho é principalmente devido a produção de ácido carboxílico.(15)

Concluindo, duas reações contribuem para a cisão na cadeia principal com conseqüente deterioração das propriedades físicas e mecânicas do EPM. As reações Norrish tipo II de cetonas e a fotólise de hidroperóxidos formando complexos com cetonas. Esta última reação produzindo ácido carboxílico. A etapa que regula a taxa de foto-oxidação é a competição por radicais peroxílicos entre abstração de hidrogênio e desproporcionamento. Isto abre dois caminhos paralelos para a reação: um, através de hidroperóxidos gerando novos radicais livres e desenvolvendo-se rapidamente e outro através de cetonas lentamente, porque radicais livres são consumidos e poucos são produzidos. Em EPM ambos caminhos são seguidos com igual probabilidade, mas em PP, onde a maioria dos radicais peroxílicos são terciários, a desproporcionamento é muito menor que em PE. Isto pode ser a razão por que PP fotooxida mais rápido que PE.(15)

O mecanismo da foto-oxidação do copolímero etileno-propileno (EPM) tem sido comparado com o do copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS) com a finalidade de analisar poliolefinas que sofrem cisões na cadeia sob irradiação e borrachas

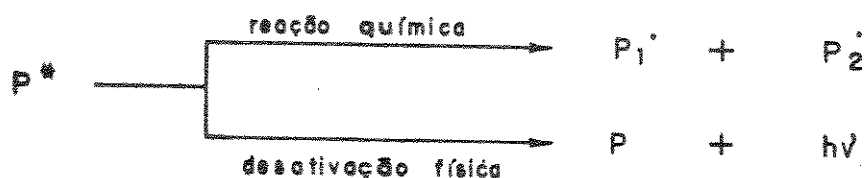
insaturadas que tornam-se reticuladas.(36) Ambos são amorfos solúveis a temperatura ambiente. A medida do consumo de oxigênio mostra que SBS oxida por volta de 10 vezes mais rápido que o EPM

Quanto ao passo de iniciação, tanto em SBS como em EP a maioria dos radicais são oriundos da decomposição de hidroperóxido mas a concentração inicial de hidroperóxido em EP ($2,6 \times 10^{-4}$ M) e SBS (7×10^{-3} M) e o coeficiente de absorção ($0,2$ e $0,37 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Quanto ao mecanismo de foto-oxidação e EPM, ácidos carboxílicos são formados a partir da fotólise de hidroperóxido e cetonas. Além disso, formam-se produtos insaturado e metil cetonas através de reações Norrish tipo II em cetonas. E SBS irradiado a 365 nm a foto-oxidação é restrita à fase butadiênica onde é iniciada por abstração de hidrogênio alílico. Ácido carboxílicos também contribuem para absorção na região da carbonila no espectro IV, tanto em SBS como em EPM. Cisão em cadeia também ocorre em SBS, ainda que a reticulação seja um processo dominante.(36)

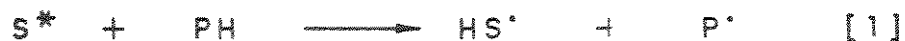
Medidas de consumo de oxigênio durante a foto-oxidação da borracha de EPDM foram relatadas. Esses experimentos mostraram que o consumo de oxigênio é influenciado pela presença de impurezas. Por outro lado, a introdução de benzofenona como foto-iniciador produz um aumento acentuado na taxa de foto-oxidação. A adição de amina impedida decresce a taxa de consumo de oxigênio proporcionalmente à sua concentração no filme. O efeito estabilizante é menos acentuado quando benzofenona se encontra presente no filme.(37)

I.2. INICIADORES DA FOTO-OXIDAÇÃO

Cetonas aromáticas representam uma das mais importantes classes de foto-iniciadores tanto para a foto-polimerização como para a foto-degradação de polímeros. (38,39 e 40) Cetonas aromáticas são muito usadas como foto-sensibilizadores, envolvendo um processo de transferência de energia à qual é seguida por uma reação química ou por processos foto-físicos como luminescência. (41)



Outro processo que pode ocorrer paralelamente à sensibilização é a abstração de hidrogênio, que é iniciada pelo aditivo em seu estado triplete eletronicamente excitado. (41)



Cetonas ou quinonas, como benzofenona, diacetil, p-quinona, 1,4-naftoquinona, 1,2-benzantraquinona e 2-metilantraquinona, tem sido frequentemente usadas como iniciador ou acelerador da foto-degradação. Esses compostos são capazes de efetivamente absorver luz acima de 300 nm e reagem de acordo com a reação [1]. O estado excitado do benzoila e certos derivados do benzoila tem, por outro lado, tempo de vida curto (10^{-9} a 10^{-10} s) e decompõem-

se com quantum de luz de energia relativamente alta. Na presença de oxigênio, macrorradicais são convertidos em peroxi-radicais e a auto-oxidação é iniciada. (41)



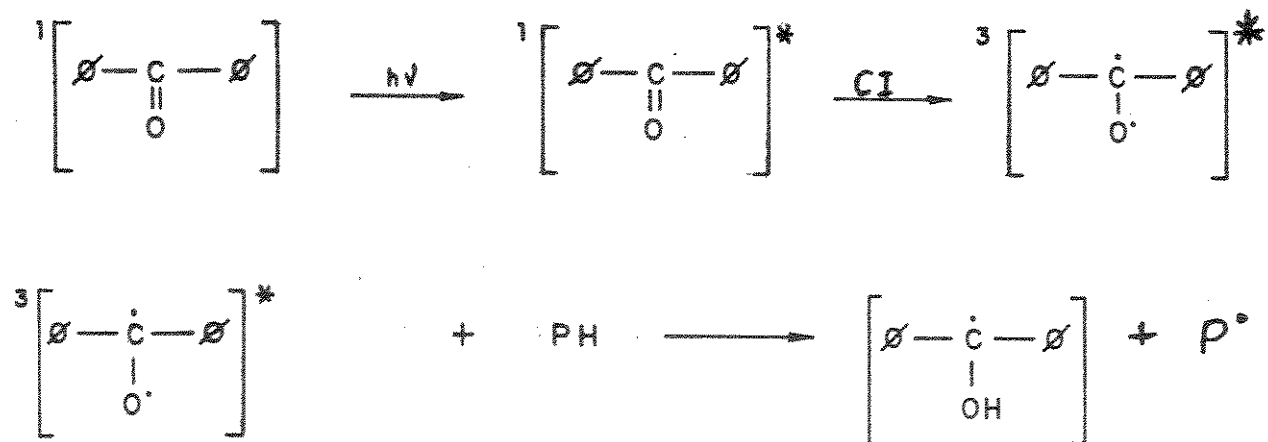
S = additivo

P = macromolécule

$P^\bullet$ e $R^\bullet$ = radicals livres

* = estado eletronicamente excitado.

O esquema abaixo mostra o mecanismo pelo qual a benzofenona inicia o processo de degradação: (41)



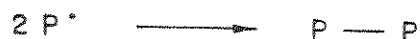
Filmes de EPM contendo benzofenona(42) tornam-se rapidamente insolúveis quando irradiados na presença de oxigênio a 365 nm. No espectro de IV pode ser verificado o aparecimento de bandas em: $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento OH), $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$

(estiramento C=O) e 800 a 1400 cm^{-1} (principalmente estiramento C-O). A banda a 1660 cm^{-1} devido a benzofenona desaparece completamente com as primeiras 24 horas de irradiação.

Em um esquema geral, benzofenona (B) em seu estado excitado abstrai átomo de hidrogênio da matriz polimérica, e inicia processo de degradação.(42)



Radicais alquil recombina-se facilmente e os filmes tornam-se insolúveis após somente uma hora de irradiação.(42)



Nessas mesmas condições, o poliestireno permanece perfeitamente solúvel. Isto ocorre porque a reação do oxigênio com macroradicais compete com a reticulação que é fortemente restringida na matriz rígida do poliestireno.(42)



A regeneração da benzofenona a partir de radicais ceti também tem sido verificada em poliestireno(42)



Verificou-se também que durante as primeiras 24 hora de irradiação a taxa de foto-oxidação, medida pela absorção na região de estiramento da carbonila, aumenta progressivamente depois estabiliza. Enquanto que a concentração do foto-iniciado (benzofenona) decresce até aproximadamente 10% da concentração inicial e depois permanece constante. Distingue-se nesse caso dois estágios, com relação à foto-oxidação iniciada por benzofenona. Durante as primeiras 24 horas ela age como foto-iniciador de acordo com a sequência de reações acima, mas no final ela se comporta como um sensibilizador promovendo a decomposição de hidroperóxido, segundo a reação abaixo. (42)



Um comportamento similar tem sido observado em poliestireno (43) e tem sido demonstrado que a transferência de energia é possível tanto em solução (44) como em filme do polímero. (45)

I.3. ESTABILIZAÇÃO

Nas décadas passadas surgiu um grande interesse científico pela foto-degradação e durabilidade de polímeros, entrando no campo da tecnologia de materiais. Destacavam-se dois pontos com relação a aplicação dos polímeros. O primeiro relacionado com

o comportamento dos polímeros para uso em construção civil e indústria automobilística onde a durabilidade é essencial. O segundo relacionado ao tempo de vida de muitos artigos plásticos após o descarte e ao controle do tempo de vida de materiais plásticos usados em agricultura, ou seja, o problema ambiental.(46)

A preocupação era com relação a exposição desses materiais à luz Solar, visto que esse fenômeno dá início ao processo de oxidação de polímeros. É essencial contudo, saber a duração do período de indução do processo foto-oxidativo e a taxa de formação dos produtos de cisão na cadeia, pois ambos determinam a durabilidade dos polímeros.(41) Além disso, como já foi mencionado quando introduzimos o mecanismo da foto-degradação, as variações químicas e físicas resultantes do processo foto-oxidativo frequentemente causam descoloração e alterações nas propriedades mecânicas.(47) Isso pode ser evitado com a introdução de aditivos na matriz polimérica com a finalidade de interromper ou retardar os processos fotoquímicos primários ou secundários.(9)

O desempenho dos aditivos é afetado essencialmente por três fatores. O primeiro é a atividade intrínseca do aditivo. Essa contribuição é limitada pela concentração molar do grupo funcional dos aditivos. O segundo fator é a compatibilidade ou solubilidade do aditivo na matriz polimérica. Mudanças na polaridade resultam em agregação do estabilizante, insolubilidade na matriz e migração do material. Todos esses fatores contribuem para que o estabilizante não esteja uniformemente disperso no polímero. O terceiro fator é a volatilização, afetando o desempenho do produto final. Se a concentração do estabilizante é diminuída, então ele

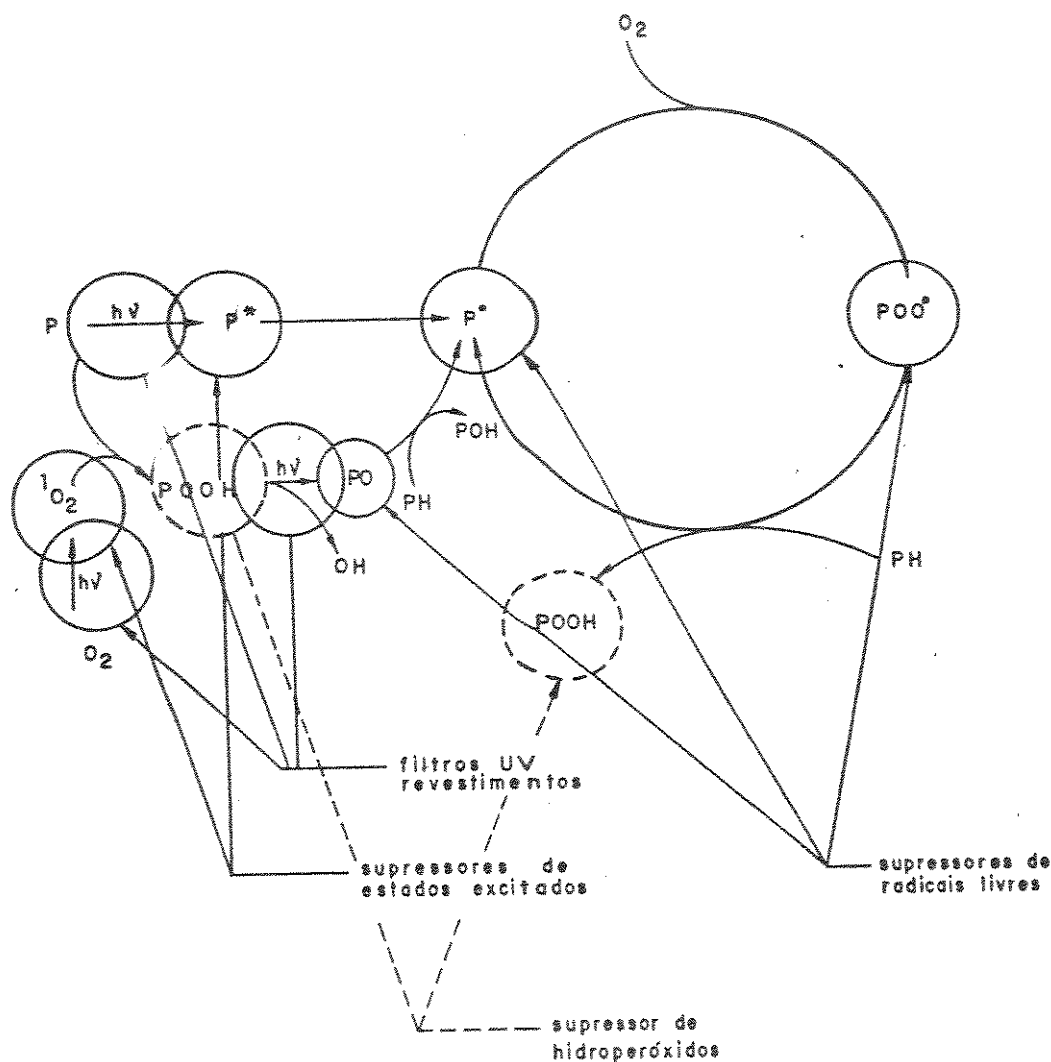
não estaria presente para desempenhar seu papel quando necessário. Entre esses três fatores, o terceiro é provavelmente o mais importante, pois ele afeta diretamente a permanência do estabilizante. Basicamente podem ser citados dois fatores para contornar essa situação: um é a produção de estabilizantes de alto peso molecular e contudo, de baixa volatilidade; o outro, é a ligação estabilizante polímero, garantindo sua permanência no produto final.(48)

As características da foto-degradação permitem a aplicação de métodos adicionais envolvendo absorção de fótons e transferência de energia eletrônica. Em geral foto-estabilizantes em polímeros são classificados de acordo com seu modo de ação:

- a) absorvedores de luz: compostos que absorvem a luz reduzindo o número de fótons absorvido pelo cromóforo;
- b) supressores de estado excitado: compostos que desativam espécies excitadas;
- c) supressores de hidroperóxidos: compostos que catalisam a decomposição de hidroperóxidos antes desses grupos absorverem fótons;
- d) supressores de radicais livres: compostos que podem reagir com radicais livres e interromper o processo de degradação em cadeia.

Deve-se considerar que alguns foto-estabilizantes protegem por mais que um desses mecanismos. Em adição existem situações nas quais surge efeito sinérgico ou antagonístico resultante da combinação de dois aditivos.(9)

De um modo geral a ação dos foto-estabilizantes nas várias etapas do processo foto-oxidativo pode ser esquematizada conforme mostrado no esquema abaixo:



a. Absorvedores de luz

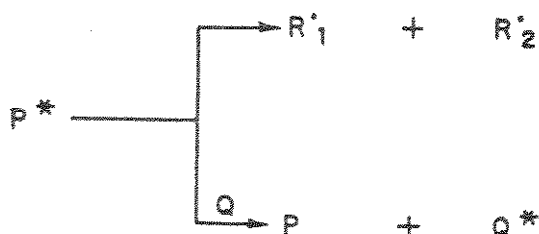
A primeira classe de estabilizantes UV desenvolvidos comercialmente foi baseada no princípio de filtros de luz no polímero, onde esses filtros refletiam ou absorviam a luz incidente antes da mesma penetrar na superfície do polímero. Pigmentos dispersos na matriz polimérica funcionariam limitando a penetração da radiação UV no interior do material. Tanto compostos inorgânicos como orgânicos são amplamente usados como pigmentos na indústria dos plásticos. Um pigmento tradicional é o negro de fumo, o qual age como supressor de radicais livres e de estado excitado. Vários tipos de negro de fumo com diferentes distribuições de dimensões de partículas e diferentes propriedades físicas, dependendo das condições de preparação, são usados. Sua eficiência como estabilizante, em comparação a outros pigmentos, depende fortemente de sua dispersão na matriz polimérica. Dentro dos pigmentos inorgânicos, óxido de zinco é muito usado em várias aplicações como efetivo foto-estabilizante. O pigmento branco tem excelente reflexão a 240-380 nm. Pigmentos orgânicos coloridos tais como ftalocianina azul e verde, apresentam vantagens quando aplicadas, pois exibem boas propriedades de absorção no UV.(46)

Absorvedores de luz UV incluem aqueles aditivos os quais absorvem ou dissipam a energia da radiação UV que penetra na matriz polimérica. Muitos compostos orgânicos absorvem luz UV, mas somente aqueles que dissipam a energia absorvida sem sofrer reação química, ou seja, por conversão interna ou por cruzamento

intersistemas podem ser usados como foto-estabilizantes. A 2-hidroxibenzofenona e seus derivados podem ser efetivamente aplicados como estabilizantes na maioria dos polímeros. Esses compostos funcionam não somente como absorvedores UV mas também como supressores de estado excitado. Os 2-hidroxibenzotriazóis e seus derivados, os quais tem possibilidade de ligação de hidrogênio interna, são excelentes absorvedores de luz UV. Os benzotriazóis não são tão efetivos como as benzofenonas em poliolefinas, mas são mais efetivos em policarbonatos.(49)

b) "Quencher" Supressores de estado excitado

O termo "quenching" significa transferência de energia entre uma molécula excitada e um foto-estabilizante. A luz é absorvida pelo cromóforo do polímero. A desativação química e a ruptura de ligação e a transferência de energia para o "quencher" são processos competitivos, conforme o esquema abaixo:



Obviamente a desativação do "quencher" é um pré-requisito para sua aplicação como estabilizante. A importância dos "quencher" adicionados a plásticos deriva principalmente da sua habilidade

para interagir com cromóforos carbonílicos excitados. Grupos carbonílicos se formam frequentemente durante a oxidação de poliolefinas. "Quenchers" mais usados são complexos ou quelatos de metais de transição. Sua efetividade depende da diferença de energia entre os primeiros estados singlete excitados do doador e do receptor. (50)

c) Supressores de hidroperóxidos

Existem evidências de que os hidroperóxidos formados na oxidação térmica durante o processamento, são os cromóforos que iniciam a foto-degradação de poliolefinas, tais como policloreto de vinila, poliestireno e possivelmente poliamidas. Acredita-se que a formação e a fotólise dos hidroperóxidos seja uma etapa muito importante na foto-degradação. Levando em consideração as etapas da foto-oxidação, a foto-clivagem de hidroperóxidos se dá prontamente no início do processo de oxidação com a formação de novos grupos hidroperóxido a cada etapa da propagação. Uma redução na eficiência da produção de radicais a partir da foto-clivagem de hidroperóxido seria uma maneira de estabilizar o material. Existem aditivos os quais podem catalisar a decomposição de hidroperóxidos e reduzir a taxa de foto-iniciação, tendo menor efeito no caso de polímeros não absorvedores. No caso de polipropileno, por exemplo, aditivos que decompõem hidroperóxidos, como metais de transição dialquil ditiocarbamatos e dialquil ditiofosfatos, podem migrar através do polímero sólido e destruir hidro-

peróxidos em um intervalo relativamente longo (poucos dias) entre a formação e a foto-clivagem durante a exposição do material ao ar livre.(9) Scott tem concluído que esse fenômeno aplica-se em geral à estabilização UV em poliolefinas.(51) Os aditivos que decompõem hidroperóxidos e seus produtos ativos tem uma certa estabilidade a luz e não são sensíveis a mesma.

Os itens (a), (b) e (c) citados estão classificados segundo vários autores entre os estabilizantes preventivos e no item (d) estão incluídos estabilizantes denominados antioxidantes, os quais interrompem as reações em cadeia.

d) Supressores de radicais livres

Um fato comum do processo pelo qual as propriedades dos polímeros são perdidas durante sua exposição à luz Solar, é a clivagem homolítica das ligações covalentes. Esta reação fornece radicais, como: alquil e/ou aril, alcoxi, peroxi e hidroxil. Uma ou mais dessas espécies reativas estão envolvidas na propagação do processo de foto-degradação. A estabilização de muitos polímeros, particularmente poliolefinas, pode ser obtida com a redução do número e atividade desses radicais. A concentração relativa desses radicais pode variar dentro de uma vasta faixa, dependendo das condições do polímero.(9)

Os antioxidantes mais eficientes na estabilização de poliolefinas são as aminas e os fenóis impedidos estericamente. Aminas impedidas secundárias e terciárias, tipo piperidina, podem

proteger vários polímeros evitando oxidação iniciada por luz, calor e etc. Essas aminas estabilizam após serem convertidas em uma série de produtos, os quais podem combinar-se estequiometricamente com os principais radicais responsáveis pela oxidação em cadeia. Essa estequiometria resulta a partir da regeneração cíclica dos radicais nitroxilas das espécies piperidinas. Aminas secundárias podem também quebrar ligações hidrogênio intramolecular e grupos hidroperóxidos do tipo encontrado em polipropileno. Este processo pode destruir produtos de oxidação instáveis, antes que os hidroperóxidos possam reiniciar a oxidação e gerar radicais nitroxilas. As aminas alifáticas secundárias e terciárias são conhecidas como foto-estabilizantes efetivos desde o início dos anos 70. (52,53)

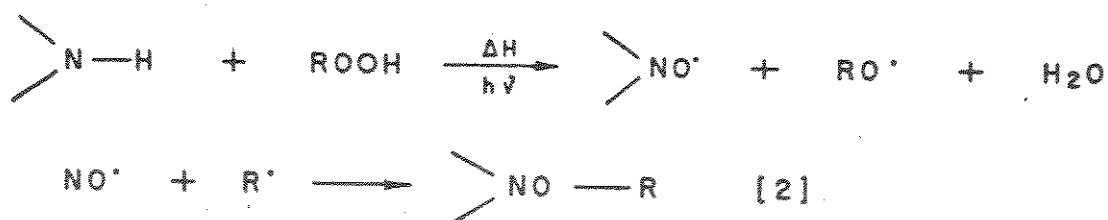
Várias aminas terciárias e derivados tem sido sintetizadas e testadas em PP e comparadas com aminas secundárias. As aminas terciárias tem sido apontadas como sendo as mais eficientes. (54,55) A eficiência das aminas como foto-estabilizante pode depender da permanência do estabilizante no polímero. Existem vários fatores que afetam a permanência do estabilizante, como compatibilidade com o polímero, perdas físicas a partir da migração através do polímero, exudação, volatilização e extração. (47)

O modo de ação das aminas impedidas como foto-estabilizantes não é claramente estabelecido. Contudo, vários especialistas admitem que radicais nitroxilas formados por oxidação das aminas agem como supressores de radicais e são regenerados. Sua eficiência depende de sua habilidade em formar radicais nitroxilas estáveis. (56) Apesar do mecanismo não ser tão claro, prova

velmente hidroperóxidos estão envolvidos e a hidroxilamina substituída (NOR) funciona como intermediário e também como um eficiente foto-estabilizante. (57)



ou



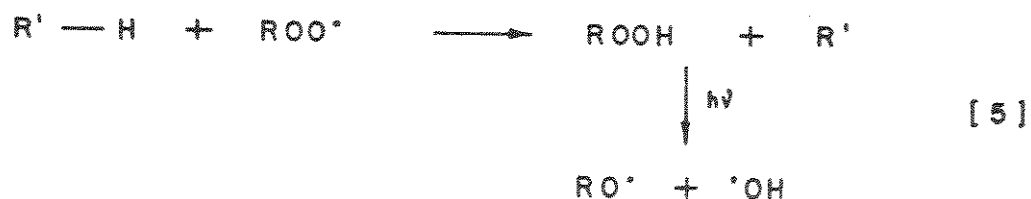
a reação [2] compete com a oxidação:



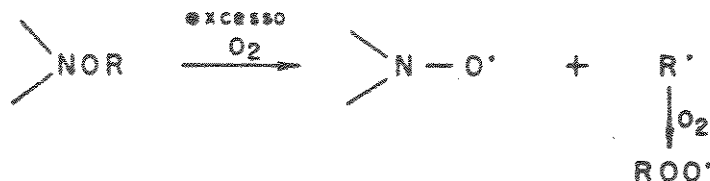
Tem sido proposto que, durante a estabilização UV de poliolefinas, a alquil-hidroxilamina reage com alquil-peroxirradicais regenerando os radicais nitroxilas.



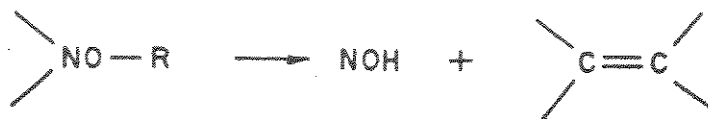
a reação [4] compete com a reação [5], fotólise de hidroperóxido,



Na presença de um excesso de oxigênio, ou um outro su
le radicais efetivo, a seguinte reação pode ocorrer:



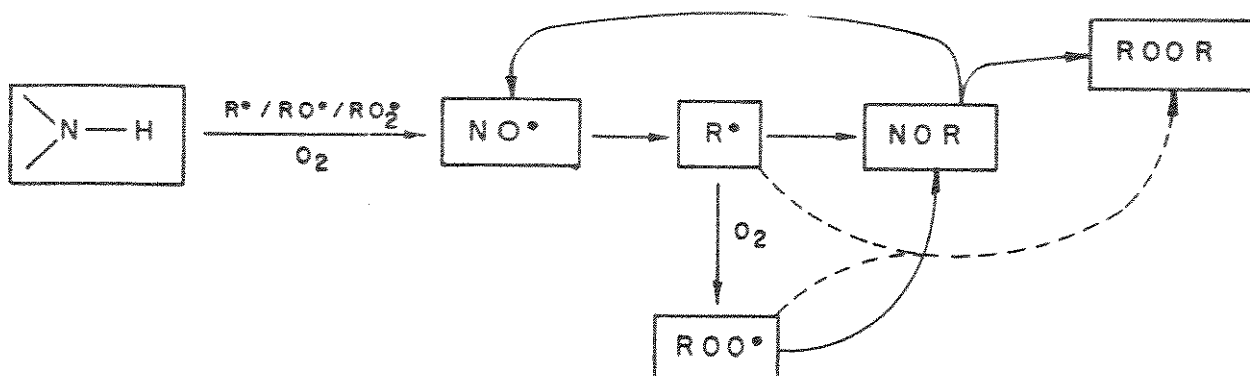
Por outro lado, a baixas concentrações de oxigênio
pode haver a formação de insaturações:



Encontrou-se que hidroxilaminas livres são relativamen
te lábeis gerando hidroperóxidos quando expostas ao ar. (58)



Um esquema geral para a ação das aminas impedidas (58)
como foto-estabilizantes pode ser representado:



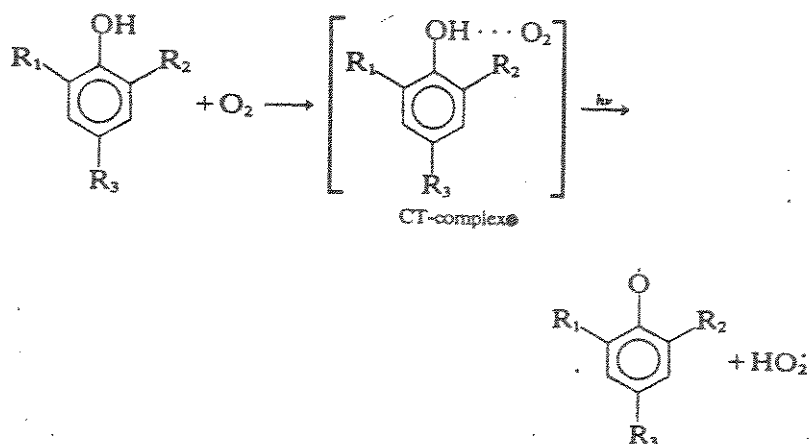
Em síntese, as aminas impedidas contribuem para o mecanismo do processo de foto-estabilização segundo:

- a) formação de radicais nitroxilas ($>\text{N} - \text{O}^\bullet$) os quais funcionam como supressores de radicais alquila dando derivados de hidroxilaminas ($>\text{N} - \text{O} - \text{R}$). Os derivados de hidroxilaminas por outro lado, reagem com radicais alquil peroxílicos e regeneram os radicais nitroxilas, esses iniciam o ciclo catalítico, os quais são muito eficientes na inibição da degradação termo e foto-oxidativa em polímeros;
- b) associação dos derivados piperidinas e grupos hidroperóxidos;
- c) associação dos radicais nitroxila com hidroperóxidos;
- d) decomposição de hidroperóxidos pelas aminas impedidas. (59)

Há evidências de que a amina impedida [bis (2,2,6,6-tetrametil-4 piperidina) Sebacato], T 770 da Ciba Geigy, seja um eficiente foto-estabilizante para a borracha de EPM. (57)

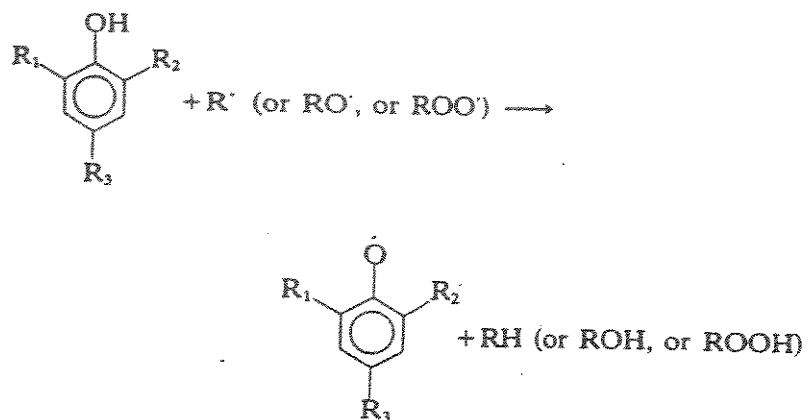
Fenóis impedidos agindo como antioxidantes, reagem com radicais livres e/ou decompõe grupos hidroperóxidos (OOH) os quais são formados durante o processamento do polímero. Os fenoxiradicais podem ser formados por um dos seguintes mecanismos: (60)

a) em uma solução (ex.: metanol) fenóis podem formar complexos C (transferência de carga) com oxigênio dissolvido, o qual sob irradiação UV são fotolizados em fenoxi radicais e hidroperóx radicais ($\text{HO}_2^\bullet$). (60)

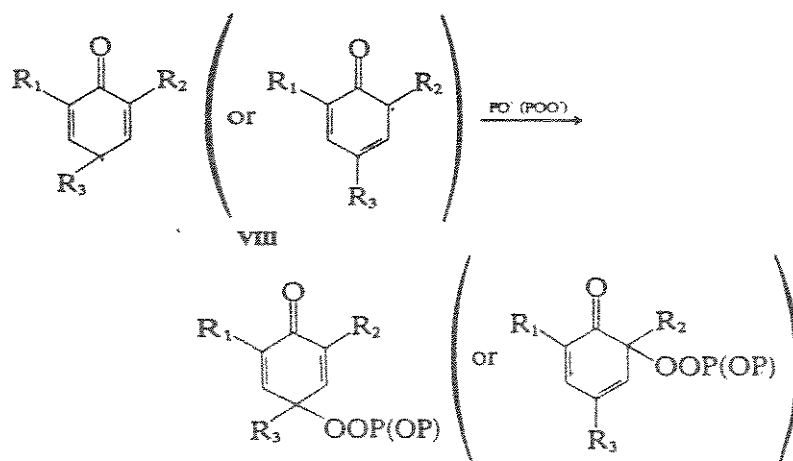


A fotólise de fenóis impedidos é um processo complicado e os produtos finais formados a partir da fotólise são resultado de diferentes reações de transformação de radicais livres. O mecanismo dessas reações de transformações depende da estrutura do fenol impedido (posições orto ou para dos substituintes R_1 , R_2 , R_3 etc). (60)

b) fenoxi radicais também podem-se formar como resultado de reações de abstração de hidrogênio a partir de fenóis, por diferentes tipos de radicais livres, tais como: alquil ($\text{R}^\bullet$), alcoxil ($\text{RO}^\bullet$) e/ou alquil-peróxi ($\text{ROO}^\bullet$). Estes podem ser formados a partir de impurezas internas ou externas no polímero. (60)



A estabilidade e reatividade dos fenóxi radicais é determinada por efeitos estéricos dos substituintes R_1 , R_2 , R_3 e pela extensão da deslocalização de elétrons desemparelhados. Os fenóxi radicais então reagem com macroradicaís: (60)



Pode ocorrer ainda efeito sinérgico ou antagônico entre fenóis impedidos e aminas impedidas, e ainda entre esses antioxidantes e absorvedores de luz. (61-62)

I.4. OBJETIVOS DO TRABALHO

A borracha de EPDM possui um vasto campo de aplicações. Sua principal aplicação é como isolante em linhas de transmissão de alta voltagem ou em blendas com outras poliolefinas. A maioria desses materiais é exposto diretamente à luz Solar durante sua utilização. A medida que aumenta o tempo de exposição desses materiais à luz Solar, inicia-se o processo de degradação com alteração nas propriedades mecânicas e na qualidade do material, com conseqüente formação de produtos, os quais aceleram o processo de degradação em cadeia. Hidrocarbonetos saturados, ou insaturados não conjugados não absorvem luz na região do UV Solar, portanto a degradação inicia-se pela absorção de fótons de luz por grupos cromóforos ou por impurezas contidas no material. É importante aqui a estabilização dos materiais com o objetivo de prolongar o seu tempo de vida.

Baseados nesses argumentos decidimos estudar a degradação foto-oxidativa da borracha de EPDM com o objetivo de verificar quais seriam as espécies responsáveis pela absorção de luz e iniciação do processo de degradação. Além disso, propor um esquema para as seqüências de reações que ocorrem durante o processo foto-oxidativo através da identificação dos produtos da degradação.

Em uma segunda etapa fez-se um estudo cinético na presença de estabilizantes tipo fenol impedido e amina impedida estericamente.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Materiais e equipamentos utilizados

As borrachas de EPDM e EPM usadas nas análises foram fornecidas pela Pirelli como sendo Royalene tipo 505 e Dutral Co-054AT da Uniroyal, respectivamente. Os solventes utilizados foram Clorofórmio (p.a. Merck), metanol (p.a. Merck) e ciclo-hexano (p.a. Aldrich).

Utilizou-se NaOH (VETEC-Química fina Ltda); benzofenona (Carlo Erba); Tinuvin 770, bis (2,2,6,6-tetra metil-4 piperidina) Sebacato, e Irganox 1076, octadecil-3(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato, fornecidos pela Ciba Geigy. Usou-se N₂ (tipo U da Oxigênio do Brasil).

Os espectros de absorção dos filmes sólidos na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro JASCO modelo A-202, utilizando como referência um filme de poliestireno.

Os espectros UV/visível dos filmes sólidos foram obtidos em um espectrofotômetro duplo feixe (Spectronic 2000, Bausch & Lomb. - Analytical Systems Division).

Tanto o espectrofotômetro de infravermelho como o de UV/visível estavam interfaceados a um Microcomputador Microte PC-PAQ. Através deste sistema foi possível obter os espectros armazená-los em disquetes para tratamento posterior.

O espectro de RMN-H foi obtido no espectrometro Bruker modelo AW-80, usando cloroformio deuterado como solvente tetra-metil-silano como referência.

A fonte de luz utilizada para as irradiações foi uma lâmpada a vapor de mercúrio de média pressão, marca Phillip HPK-125W envolta em uma camisa de vidro Pyrex, com circulação de água para refrigeração e filtragem da luz de comprimento de onda abaixo de 300 nm. De acordo com a referência(63) a linha principal de emissão desta lâmpada acima de 300 nm, está em 366 nm. Mediu-se a intensidade da luz emitida pela lâmpada utilizando-se um fotômetro Black-Pay-Ultraviolet-Meter modelo J-221 contendo um sensor, com sensibilidade no comprimento de onda de 366 nm.

Para controlar a distância da fonte de luz à amostra foi usado um sistema construído pela Pirelli sendo fixado no mesmo um carrossel apropriado, Figura II.1 onde coloca-se vários filmes da amostra de uma só vez. Esse carrossel é movimentado continuamente por um motor, permitindo que as amostras sejam irradiadas nas mesmas condições. A fonte de luz envolta por uma camisa de refrigeração foi suportada no centro do carrossel.

Esse sistema é colocado em uma sala protegida da luz Solar. Para estabilização da fonte de luz, liga-se a mesma durante 10 minutos antes de começar a irradiação.

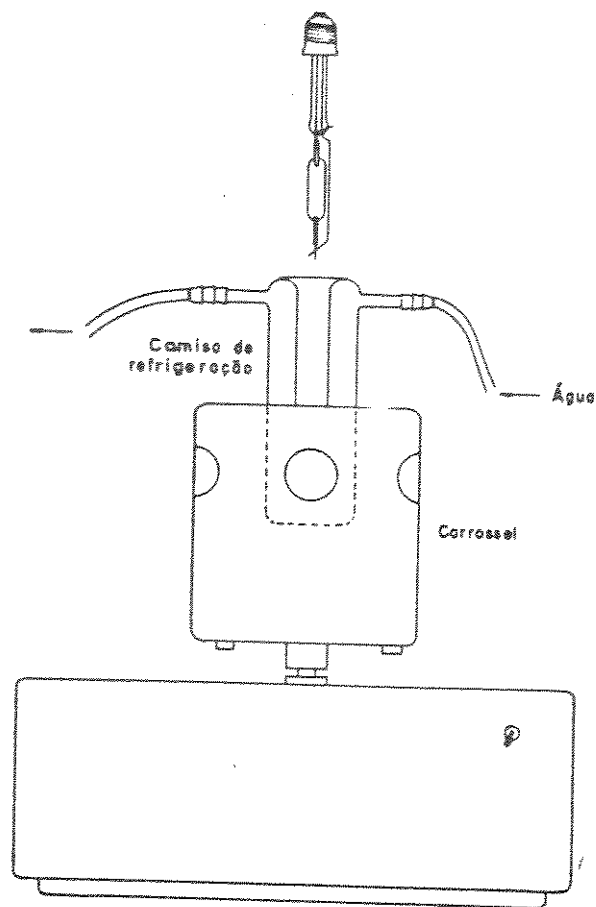


Fig.II.1 - Sistema utilizado para as irradiações

II.2. Purificação da Borracha de EPDM

A purificação foi feita de acordo com o esquema mostrado na Figura II.2. Dissolve-se a borracha de EPDM em clorofórmio na proporção de 5,0g/200 ml, com agitação durante 24 horas e proteção da luz. Após a dissolução, faz-se a coagulação do polímero, adicionando-se esta solução polimérica sobre metanol, cuja quantidade deve ser cerca de 5 a 6 vezes a de clorofórmio. Lava-se o

precipitado com mais uma porção de metanol e seca-se a vácuo durante 3 horas. Esse procedimento foi repetido três vezes.

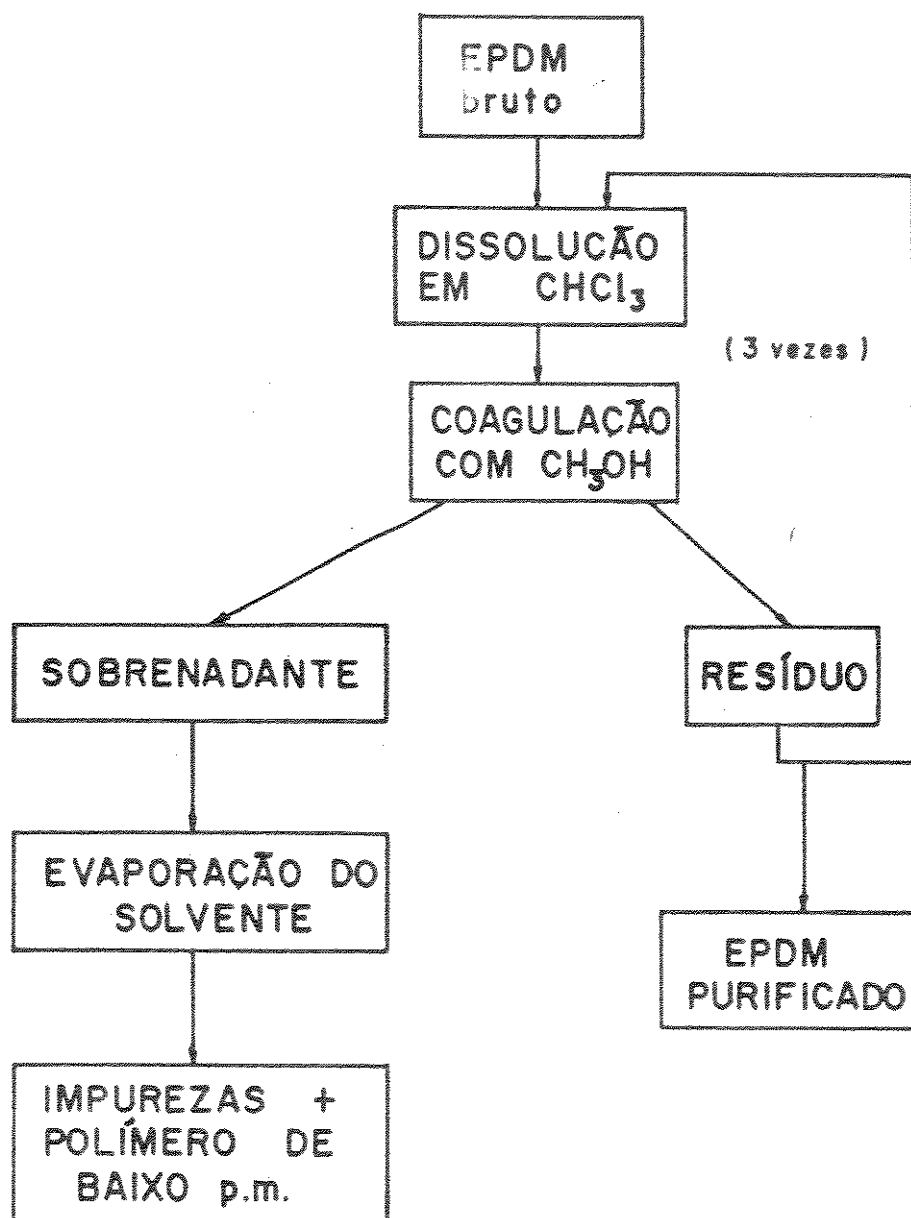


Fig. II.2 - Esquema de purificação da borracha de EPDM

II.3. Preparação dos Filmes

Os filmes de EPDM bruta e das amostras purificadas foram preparados dissolvendo-se 2,0 gramas da borracha em 100 ml de clorofórmio (obtendo-se uma concentração de 20 mg/ml). Pipetou-se uma alíquota de 3,0 ml de cada solução e adicionou-se sobre placas de Teflon com 25 cm². Deixa-se evaporar o solvente por 24 horas no escuro. Após a evaporação faz-se vácuo em um dessecador, mergulhou-se as placas contendo os filmes em nitrogênio líquido e retirou-se os filmes da placa. Os filmes foram suportados em anéis metálicos de aço inoxidável.

A um certo ponto do trabalho mudamos a técnica de preparação dos filmes obtendo-se filmes mais transparentes. Após a dissolução da amostra, ao invés das alíquotas serem adicionadas sobre placas de Teflon, foram colocadas sobre placas de vidro e a evaporação do solvente foi feita em atmosfera saturada com o mesmo, permitindo com isso uma evaporação mais lenta e homogênea. Os filmes eram facilmente descolados do vidro e suportados em anéis metálicos. Além disso, mudamos o solvente para ciclo-hexano obtendo filmes com espessuras variando de 35 a 40 um.

II.4. Medidas Cinéticas

Para a realização dessas medidas, colocamos os filmes num carrossel (Figura II.1). Irradiamos os filmes na presença de

ar (atmosfera ambiental). As experiências foram feitas com, pelo menos, dois ou três filmes em paralelo e acompanhadas por medida de espectros na região do UV/visível e infravermelho em intervalos de tempo regulares.

II.4.1. Cinética com a Borracha de EPDM Bruta e Pura

A cinética foi acompanhada usando-se filmes de EPDM bruta e purificada três vezes, suportadas em anéis metálicos. Esse experimento foi repetido quatro vezes, utilizando-se tanto soluções em clorofórmio e placas de Teflon para preparação dos filmes como solução em ciclohexano e placas de vidro. Obteve-se espectros na região do UV/visível e infravermelho de três em três horas aproximadamente.

II.4.2. Reação dos Filmes Foto-oxidados com NaOH

Filmes de EPDM bruta previamente preparados foram expostos a irradiação por períodos de tempo determinados (3 - 3 horas). Registrou-se os espectros de Infra-vermelho e em seguida imergiu-se cada filme em uma solução de NaOH 0,5 M em metanol durante 19 horas. Lavou-se os filmes com metanol e registrou-se novamente os espectros de Infra-vermelho.

II.4.3. Irradiação dos Filmes Foto-oxidados sob Atmosfera de N_2

Os filmes de EPDM bruta foram irradiados continuamente durante 24 horas na presença de oxigênio atmosférico. Registrou-se os espectros de IV. Em seguida todo o sistema (carrossel, lâmpada, camisa de refrigeração e suportes) foi colocado dentro de uma bolsa plástica inflada com N_2 . Os filmes foram previamente degaseados em tubo de vidro por meio de evacuação e enchimento com N_2 três vezes consecutivas e recolocados no carrossel. Em seguida reiniciamos a irradiação sob atmosfera de N_2 mantendo-se a bolsa plástica sob pressão de N_2 durante todo o período de irradiação para impedir a entrada de O_2 . Após 18 horas mediu-se novamente o espectro de infravermelho.

II.5. Estabilização da Borracha de EPDM

Realizou-se um estudo cinético da degradação foto-oxidativa da EPDM bruta na forma de filmes, na presença de estabilizante. O estudo foi feito a várias concentrações de antioxidante tipo amina impedida [bis(2,2,6,6 - tetra-metil-4-piperidina) Sebacato, T770], (0%; 0,1%; 0,2%; 0,4%; 0,6% e 0,8%) irradiando-se por um tempo de 500 horas.

Repetiu-se o estudo com estabilizante tipo fenol impedido Doctadecil-3(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato, I10761, nas concentrações (0%; 0,1%; 0,2%; 0,4%; 0,6%; 0,8% e 1%) por um tempo de 250 horas. As experiências foram acompanhadas registrando-se os espectros de IV a intervalos de tempo de 5 horas.

II.6. Estabilização da Borracha de EPM

Realizou-se um estudo cinético da degradação foto-oxidativa de filmes de EPM bruta obtidos a partir de solução em ciclo-hexano na presença de estabilizantes tipo amina impedida T770 à (0%; 0,4% e 0,8%) num intervalo de tempo de 0 a 1300 horas. Repetiu-se o estudo com estabilizante tipo fenol impedido I1076 a (0%; 0,4% e 0,8%) irradiando por um período de tempo de 400 horas. As reações foram acompanhadas registrando-se os espectros de IV a intervalos de tempo de 10 horas.

II.7. Cinética de Foto-oxidação das Borrachas de EPDM e EPM Contendo Benzofenona

Foram preparados filmes da borracha de EPDM pura com diferentes concentrações de benzofenona (0 M; 0,2 M e 0,5 M). Estes conjuntos de filmes foram irradiados por um tempo de 10 ho-

ras, registrando-se o espectro de infravermelho de 10 em 10 minutos. Acompanhou-se a cinética com os mesmos filmes na ausência de luz registrando-se o espectro de IV a intervalos de tempo de 70 horas.

Repetiu-se o experimento com a borracha de EPM pura na presença de benzofenona. O estudo foi feito a diferentes concentrações de benzofenona (0 M; 0,2 M e 0,5 M) durante 10 horas registrando-se o espectro de infravermelho de 10 em 10 minutos. Acompanhou-se a cinética na ausência de luz registrando-se o espectro de IV a intervalos de tempo de 70 horas.

II.8. Cinética da EPDM Pura na Presença de uma Impureza Extraída da Borracha

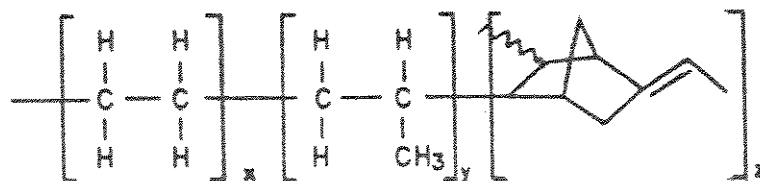
A borracha de EPDM após purificação foi dissolvida em ciclo-hexano, preparou-se filmes e três experimentos foram realizados simultaneamente. Primeiro, filmes de EPDM pura contendo 0,5% de uma impureza conhecida, extraída da própria borracha. Segundo, filmes de EPDM pura contendo 0,5% de T770 e terceiro, filmes de EPDM pura contendo 0,5% de T770 e 0,5% da Impureza. A cinética foi acompanhada por espectroscopia de IV por um tempo de 350 horas medindo-se os espectros em intervalos de 5 horas.

CAPITULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. Caracterização da borracha da EPDM utilizada

A borracha de EPDM (terpolímero de etileno-propileno-etilidenononorboreneno) em estudo pode ser representada pela seguinte estrutura:



A integração do espectro de RMN¹-H, Figura 1, nos mostrou que o dieno (sinal em 5,0 a 5,4 ppm) constitui aproximadamente 1% do polímero em relação ao etileno e propileno, os quais se encontram numa proporção de aproximadamente 1:1. O polímero constituído por blocos de polipropileno e polietileno distribuídos aleatoriamente. O espectro de IV, Figura 2, apresenta as seguintes bandas de absorção:

nº de onda (cm⁻¹)

atribuição

720	δ angular CH ₂ fora do plano
1376	δ CH ₃
1460	δ CH ₂ no plano
	δ CH ₃
2860	ν CH de Csp ³

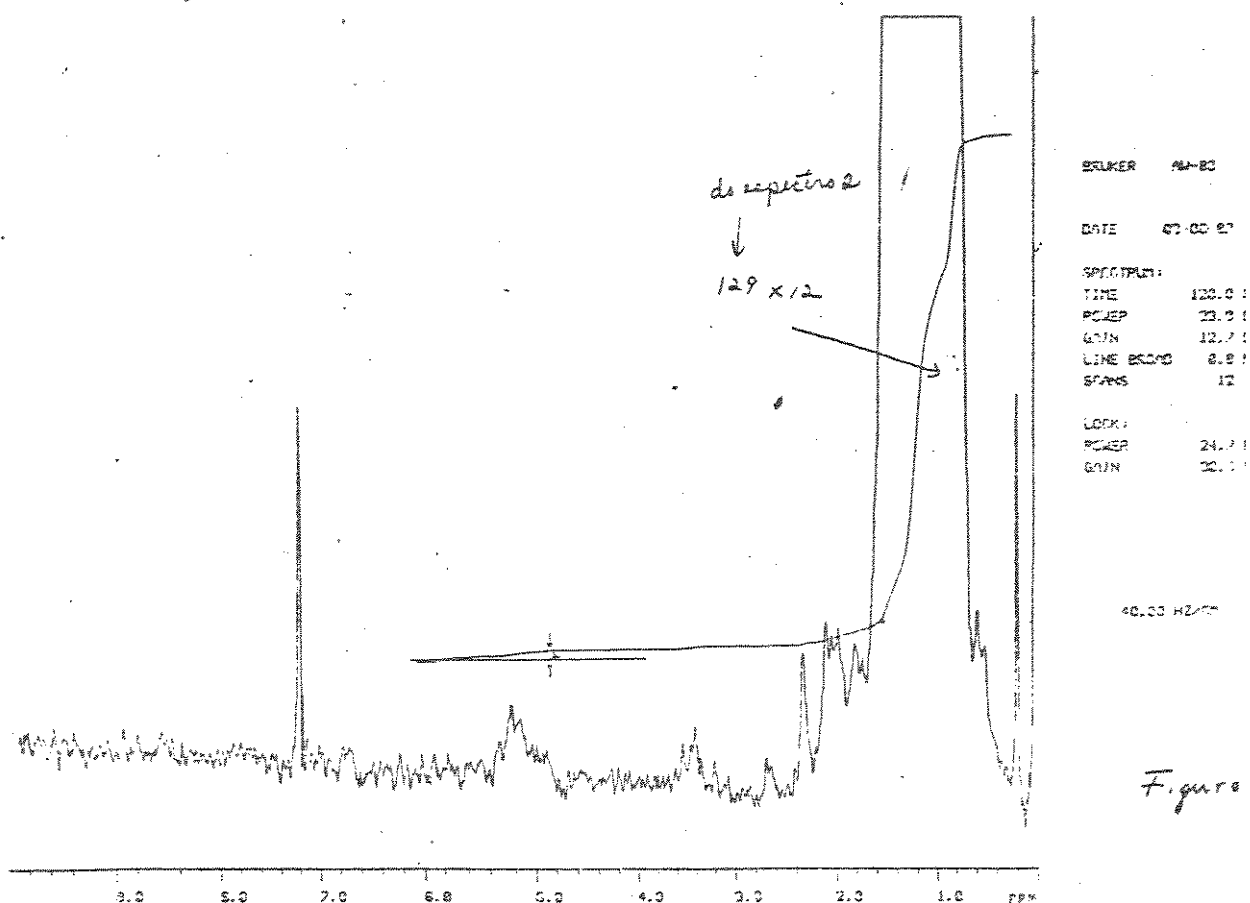


Fig. 1 - Espectro de RMN-H da borracha de EPDM bruta, ampliad para mostrar o sinal referente ao dieno.

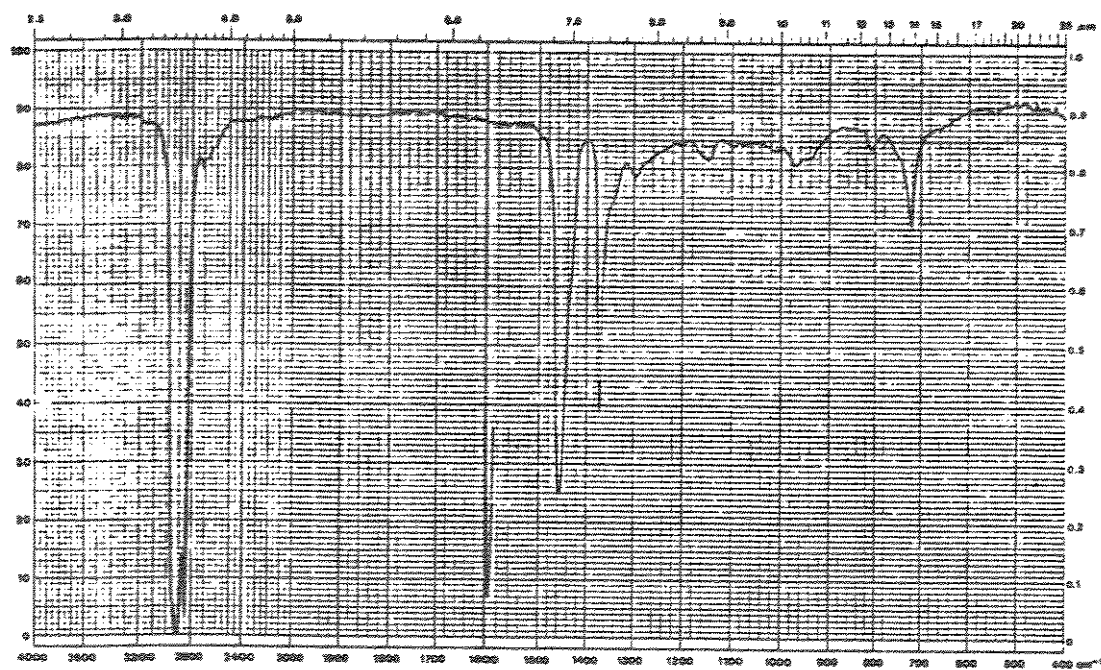


Fig. 2 - Espectro de IV da borracha de EPDM bruta

III.2. Cinética de foto-oxidação de EPDM bruta e purificada

III.2.1. Análise dos espectros de absorção na região UV/visível e emissão

A borracha de EPDM bruta apresenta uma fraca absorção a 280 nm antes de ser irradiada. Essa absorção desaparece após sucessivas dissoluções e precipitações em clorofórmio e metanol como pode ser observado no espectro UV/visível expandido mostrado na Figura 3 para a borracha bruta e na Figura 4 para a borracha pura. Por outro lado, o sobrenadante das precipitações apresenta forte absorção na região de comprimento de onda (280 nm), Figura

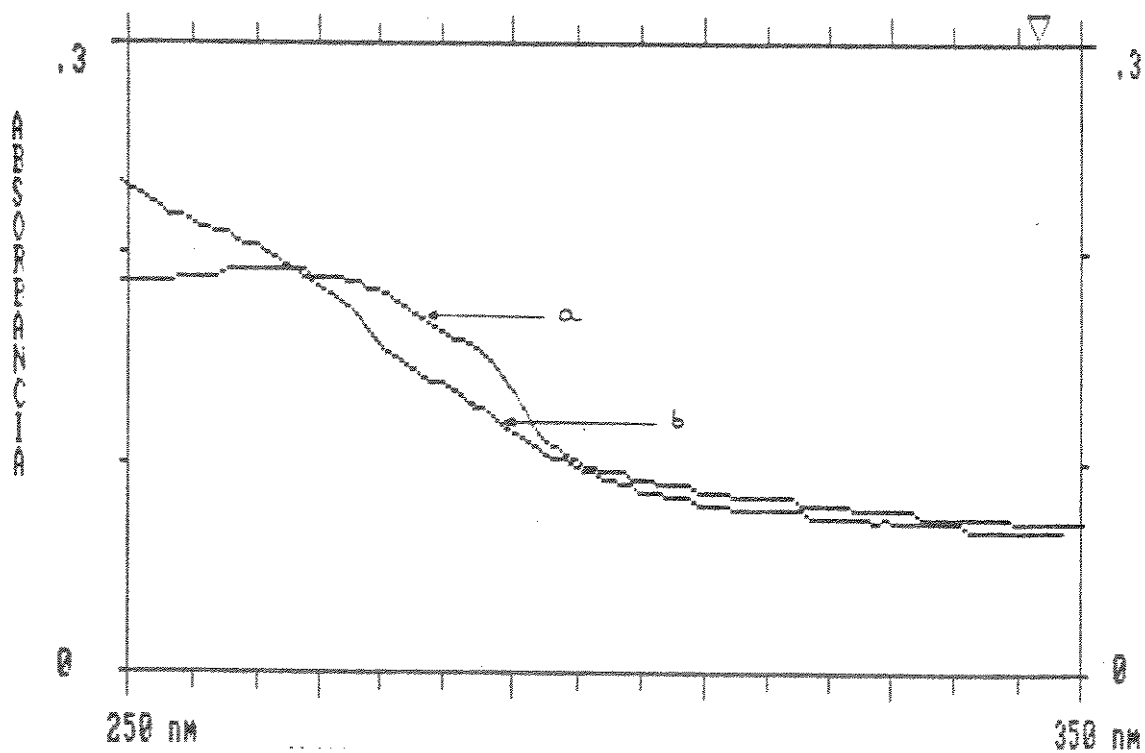


Fig. 3 - Espectro UV/visível da borracha de EPDM bruta a) antes da irradiação, b) após duas horas de irradiação.

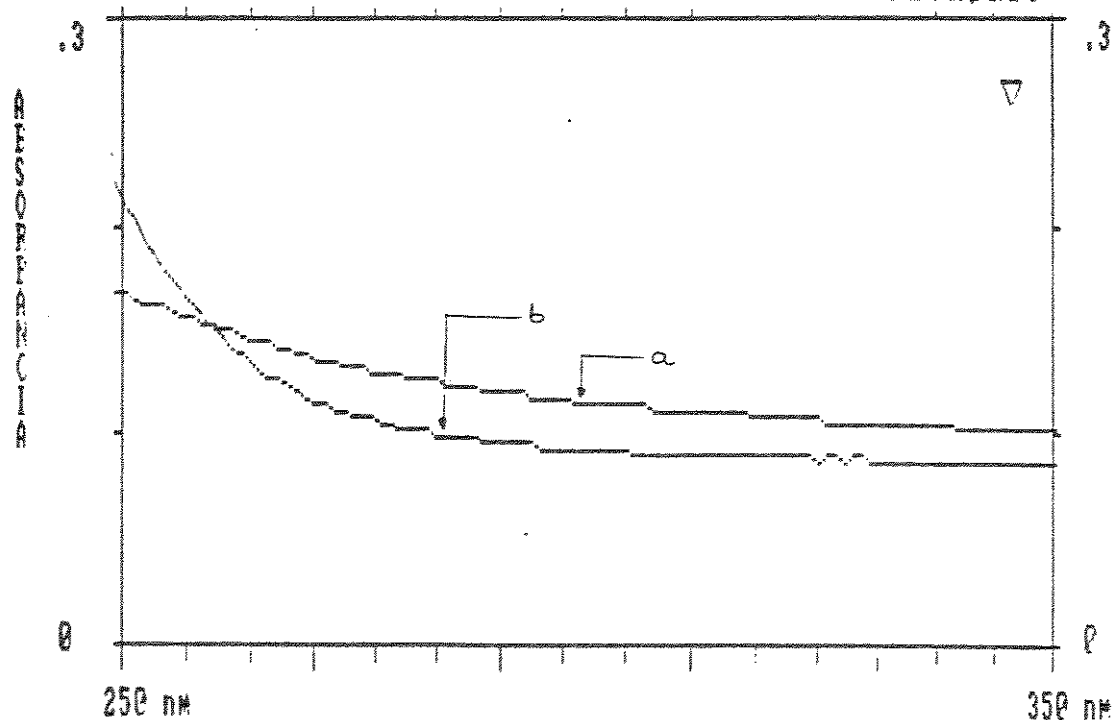


Fig. 4 - Espectro UV/visível da borracha de EPDM pura a) antes da irradiação, b) após duas horas de irradiação.

5 indicando que essa absorção é causada por impurezas de baixo peso molecular contidas no polímero.

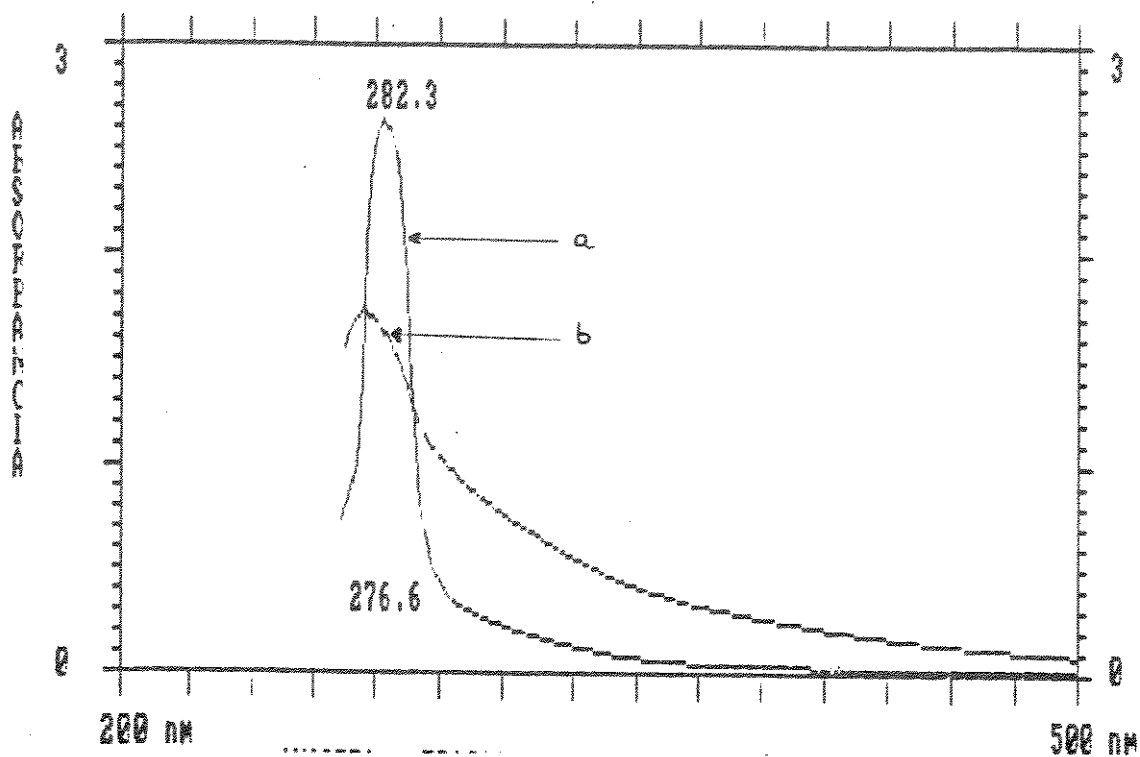


Fig. 5 - Espectro UV/visível do sobrenadante das precipitações a) fração solúvel em hexano, b) fração insolúvel em hexano.

Estas amostras foram irradiadas e as Figuras 6 e 7 mostram, respectivamente, a variação do espectro UV/visível da borracha de EPDM bruta e purificada durante a foto-oxidação. Espectros medidos a intervalo de tempo de 3 em 3 horas. Podemos observar na Figura 3 que a absorção na região de 280 nm diminui até um certo período de tempo (3 horas) e depois aumenta gradualmente de intensidade havendo um deslocamento do máximo de absorção para região de mais baixa energia do espectro. Esses resultados sugerem que as impurezas são consumidas inicialmente e são responsáveis pela foto-iniciação do processo.

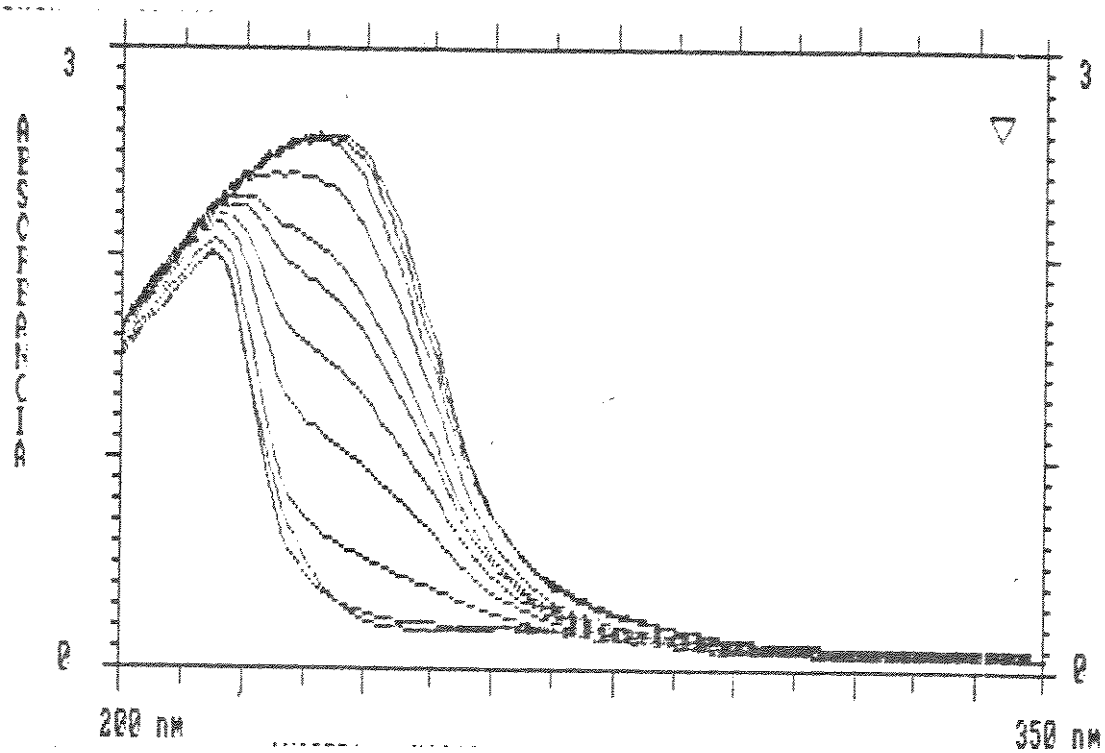


Fig. 6 - Variação do espectro UV/visível para a borracha de EP bruta.

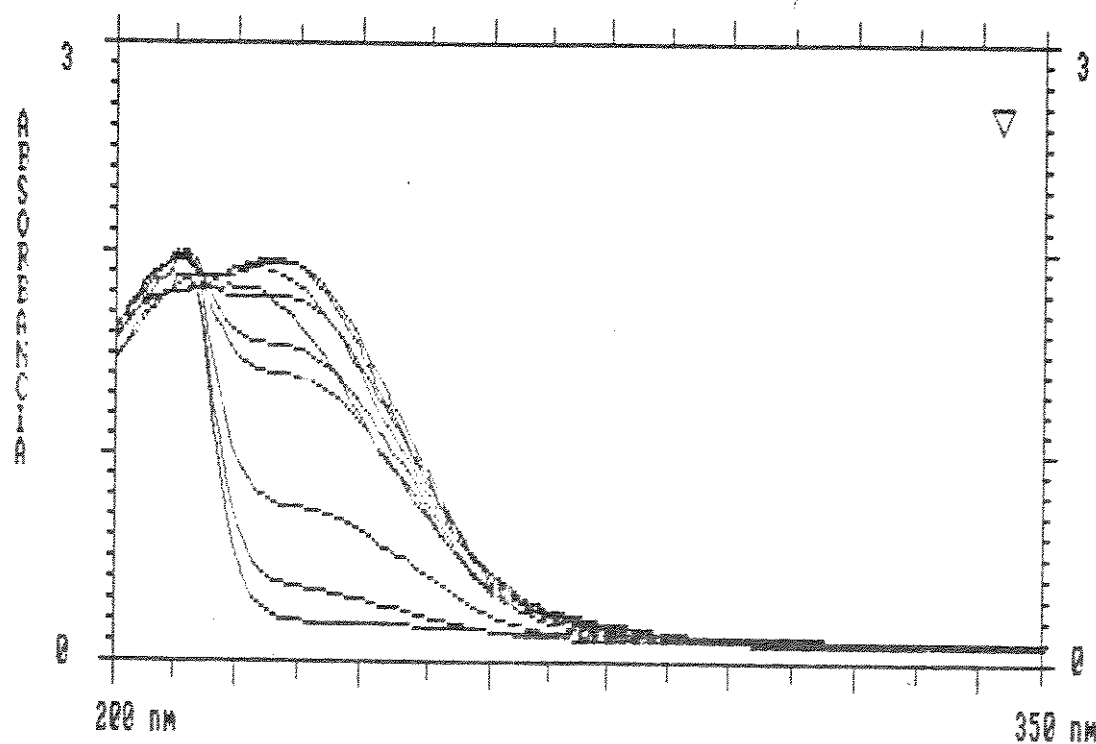


Fig. 7 - Variação do espectro UV/visível para a borracha de EP pura.

Além disso, graficando-se a absorvância normalizada a 234 nm em função do tempo, para a borracha bruta Figura 8, e pura Figura 9 podemos verificar que a absorvância aumenta com o tempo de exposição da amostra à luz, depois de um certo tempo tende a estabilizar e finalmente diminui. Isso nos indica que há uma rápida formação dos produtos da degradação e posterior participação dos mesmos em reações secundárias. Ainda com relação às Figuras 8 e 9 podemos verificar uma acentuada diferença na concentração dos produtos formados na borracha bruta em relação à pura nos indicando mais uma vez o efeito das impurezas cromóforas presentes no polímero agindo como aceleradores do processo foto-oxidativo.

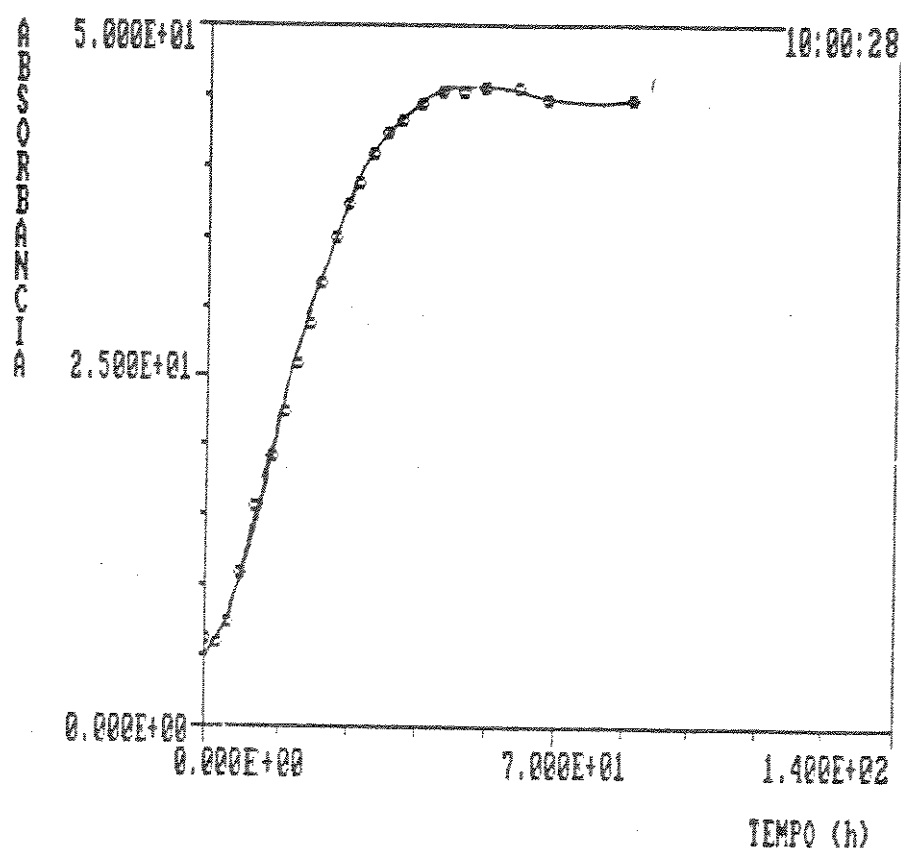


Fig. 8 - Variação da absorvância normalizada em função do tempo de irradiação para a borracha de EPDM bruta.

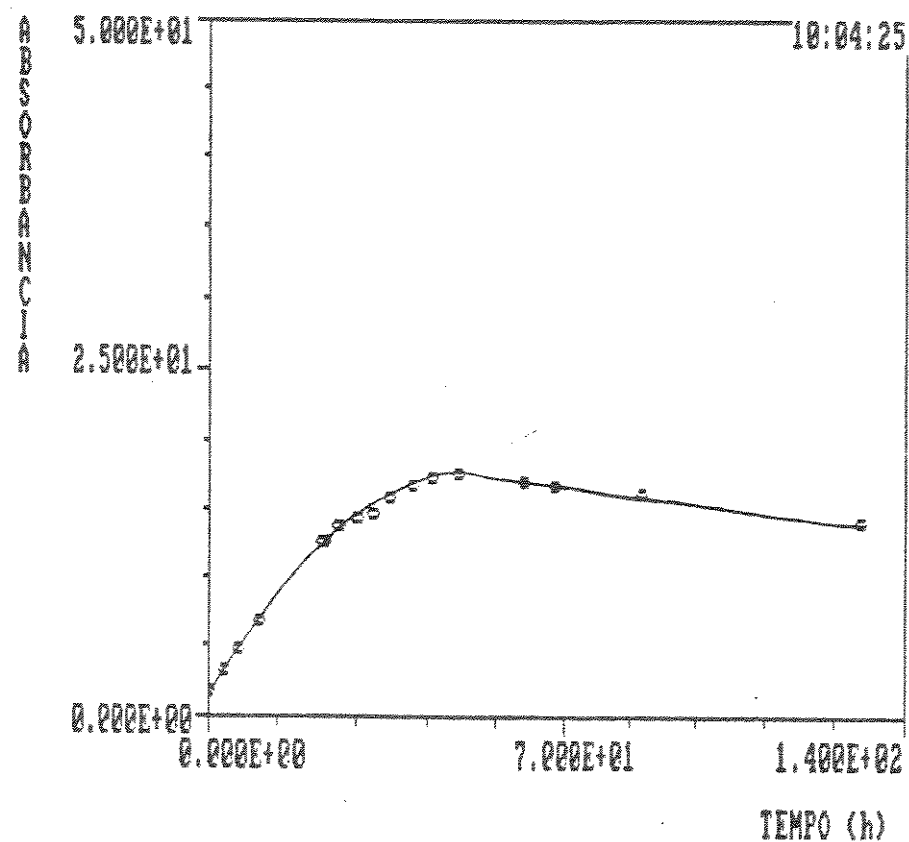


Fig. 9 - Variação da absorbância normalizada em função do tempo de irradiação para a borracha de EPDM pura.

A normalização da absorbância foi feita levando-se em consideração a Lei de Beer: (64)

$$A = E \cdot l \cdot c$$

A = absorbância

onde E = coeficiente de extinção molar

l = caminho óptico ou espessura do filme

c = concentração da espécie que está absorvendo luz no determinado comprimento de onda.

A absorvância em cada tempo foi normalizada em relação à absorvância inicial do filme sem irradiar a 350 nm, onde a absorvância não varia durante a foto-degradação eliminando com isto a diferença de espessura entre os filmes:

$$Abs_{234}/Abs_i = E_{234} \cdot C_{234} \cdot l / E_{350} \cdot C_i \cdot l$$

$$Abs_{234}/Abs_i = K \times C_{234}$$

Onde Abs_{234} é a absorvância no tempo t e Abs_i é a absorvância a 350 nm no tempo zero de irradiação. A mesma notação para as concentrações C e C_i . Nesse caso as curvas refletem a variação relativa da concentração das espécies que se formam em função do tempo de irradiação.

A iniciação de processos fotoquímicos pode ser entendida em termos da formação e reação de moléculas eletronicamente excitadas, radicais livres e íons, ou íons radicais. Moléculas em estados eletronicamente excitados podem ser detectadas por luminescência ou por absorção de luz. Existem dois tipos de luminescência: fluorescência e fosforescência, correspondendo às transições $S_1 \rightarrow S_0$ e $T_1 \rightarrow S_0$, respectivamente. Técnicas de luminescência são altamente apropriadas para detecção de baixas concentrações de impurezas absorvedoras de luz UV.(65)

Acompanhou-se a cinética para a borracha de EPDM bruta e purificada através de medidas de espectros de emissão. Os espectros de absorção no UV/visível, tanto para a borracha bruta quanto para as impurezas extraídas da mesma, apresentaram um

banda de absorção a 280 nm. Em função disto, para a medida dos espectros de emissão o comprimento de onda de excitação, λ_{ex} , foi fixado em 280 nm. As Figuras 10 e 11 mostram uma sequência de espectros de emissão em função do tempo de irradiação para a borracha bruta e purificada, respectivamente. O espectro de emissão do sobrenadante das precipitações está mostrado na Figura 12 e podemos notar uma banda intensa em 340-350 nm. Podemos observar pela Figura 10 uma diminuição na intensidade de emissão na região de 340-350 nm, após 2 horas de irradiação. Depois deste tempo ocorre um aumento gradual da intensidade de emissão em função do tempo de irradiação. Por outro lado, na Figura 11 podemos notar um aumento contínuo da intensidade de emissão no mesmo comprimento de onda em função do tempo de irradiação. Esses resultados, juntamente com os dados obtidos através dos espectros UV, nos indicam que as impurezas contidas no polímero são espécies absorvedoras de luz, que sofrem processos fotofísicos e iniciam o processo foto-oxidativo.

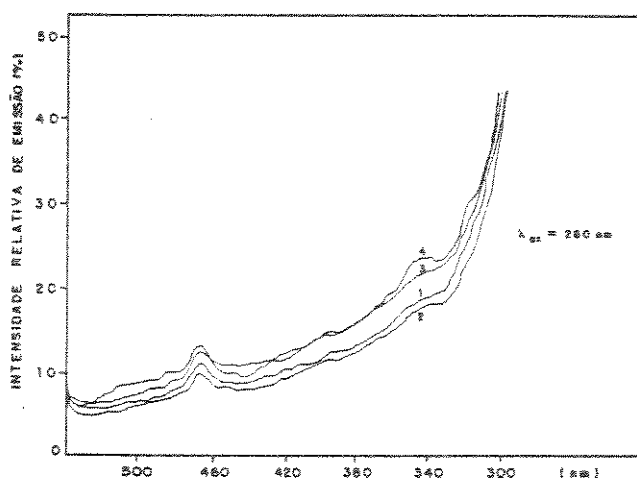


Fig. 10 - Variação do espectro de emissão da borracha de EPDM bruta, curva 1 = antes da irradiação, curva 2 = 2 h, curva 3 = 4 h e curva 4 = 8 h de irradiação.

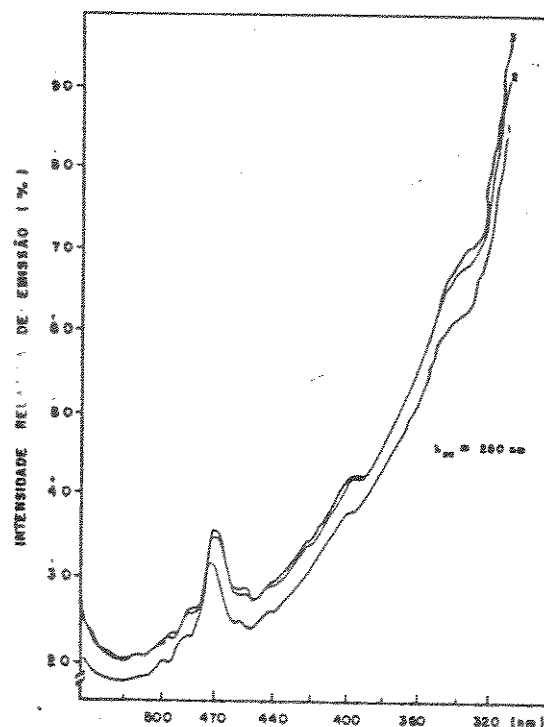


Fig. 11 - Variação do espectro de emissão da borracha de EPDM pura, curva 1 = antes da irradiação, curva 2 = 2 h e curva 3 = 5 h de irradiação.

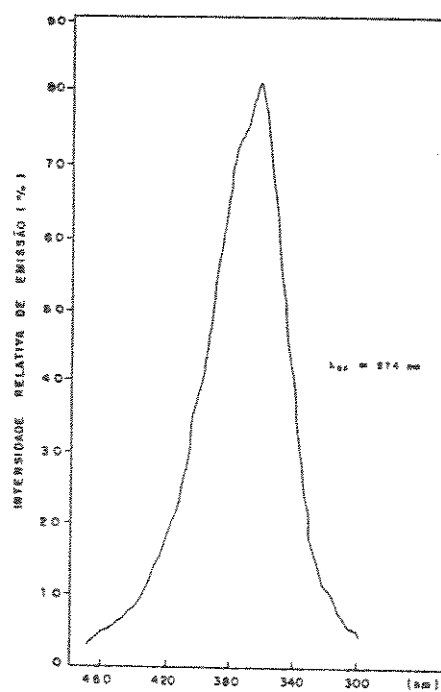


Fig. 12 - Espectro de emissão do sobrenadante das precipitações

III.2.2. Experiência para testar o efeito de iniciadores. Irradiação na presença de benzofenona

A iniciação do processo de foto-degradação pode ser acelerada pela presença de espécies absorvedoras de luz na região UV, na matriz polimérica. Cetonas aromáticas, em particular benzofenona, representam uma das mais importantes classes de foto-iniciadores tanto para foto-polimerização quanto para foto-degradação de polímeros.(38, 41)

Benzofenona no estado fundamental, absorve luz e atinge seu estado singlete excitado, em seguida, através de um cruzamento intersistema vai para o seu estado triplete excitado participando de reações químicas, como por exemplo, abstração de um átomo de hidrogênio da matriz polimérica, acelerando o processo foto-oxidativo.(41)

A análise das impurezas extraídas da borracha de EPDM indicou a presença de cetonas aromáticas. Realizou-se um experimento com as borrachas de EPDM e EPM purificadas na presença de benzofenona, pois seus processos fotofísicos são bem conhecidos e podem desempenhar o papel das impurezas pela presença do seu grupo funcional. Além disso, tínhamos como objetivo verificar o efeito de um iniciador do processo foto-oxidativo e analisar se o dieno que constitui a borracha de EPDM contribui para a aceleração do processo em comparação com EPM.

A Figura 13 mostra a variação do espectro IV para borracha de EPDM sendo irradiada na presença de benzofenona por 140 minutos.

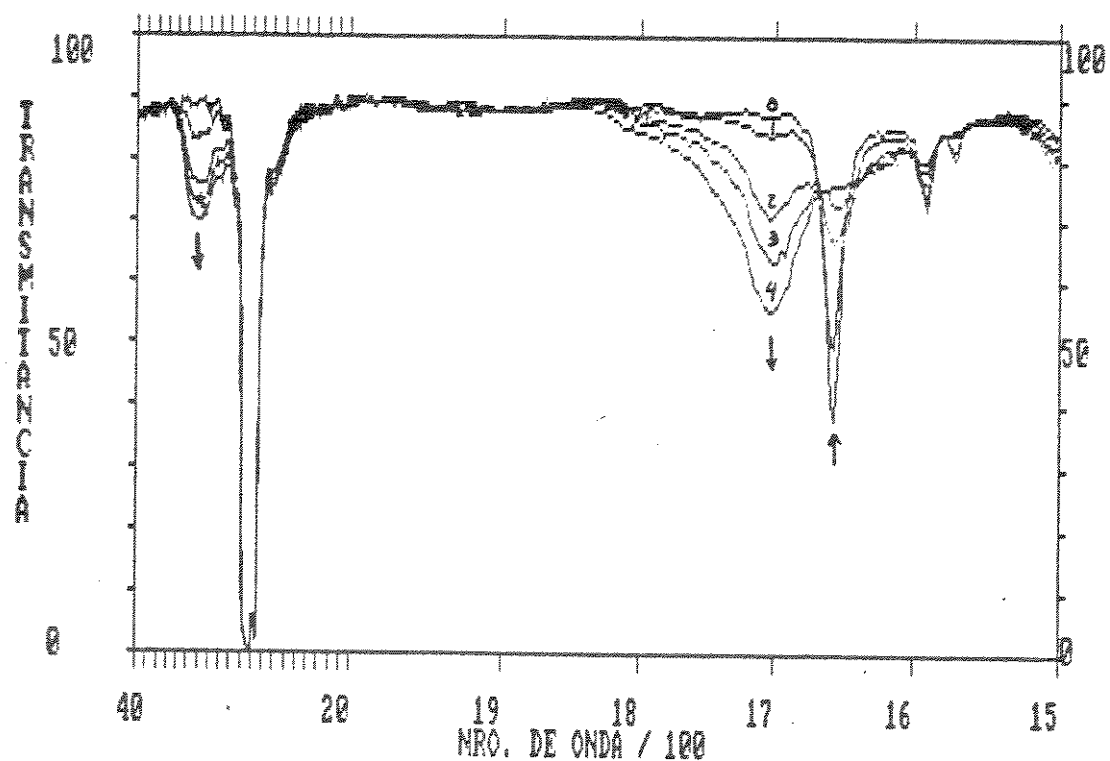


Fig. 13 - Variação do espectro IV para borracha de EPDM pura irradiada na presença de benzofenona, (tempo de irradiação: curva 1 = 5, curva 2 = 28, curva 3 = 53, curva 4 = 140 minutos).

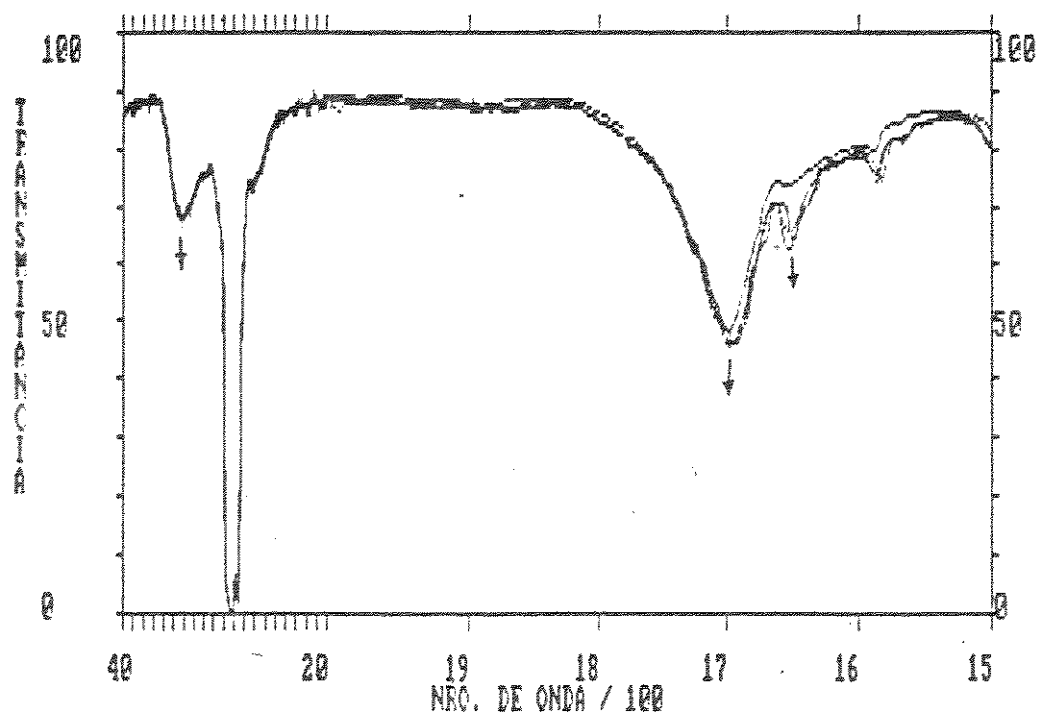


Fig. 14 - Variação do espectro IV para a borracha de EPDM pura irradiada na presença de benzofenona e na ausência de luz, tempo total de escuro = 20 dias.

Podemos verificar a formação de bandas no espectro IV na região de absorção dos grupos carbonila a 1710 cm^{-1} e grupos hidroxila a 3400 cm^{-1} . Paralelamente a isso podemos verificar o desaparecimento da banda de absorção a 1660 cm^{-1} referente ao estiramento C=O da benzofenona. Em seguida a cinética foi acompanhada na ausência de luz durante 20 dias e podemos verificar na Figura 14 que as bandas de absorção na região de 1700 e 3400 cm^{-1} continuam a se formar, mas bem menos intensamente se comparadas com a borracha na presença de luz. Além disso, podemos notar a formação da banda a 1660 cm^{-1} nos indicando a regeneração da benzofenona.

As Figuras 15 e 16 mostram a sequência de espectros de IV para a borracha de EPM pura durante a degradação na presença e na ausência de luz, respectivamente. Podemos verificar, como para a borracha de EPDM, a formação de bandas de absorção a 1700 e 3400 cm^{-1} e o desaparecimento da banda a 1660 cm^{-1} na presença de luz durante 83 minutos. Na ausência de luz as bandas de absorção na região de 1700 a 3400 cm^{-1} continuam a se formar, embora com muito menos intensidade, e a regeneração da benzofenona pode ser verificada pela banda de absorção a 1660 cm^{-1} após 4 dias.

Na Figura 17 podemos verificar a variação do índice de carbonila a 1710 cm^{-1} para a borracha de EPDM contendo benzofenona nas concentrações: curva (—) $0,5\text{ M}$; curva (— —) $0,2\text{ M}$. A cinética foi acompanhada na presença de luz e no escuro. A formação dos produtos contendo grupos carbonilas se dá rapidamente na presença da luz, aumentando com o tempo de irradiação, continuando a aumentar na ausência de luz e tendendo a estabilizar após dezesseis dias. Por outro lado, o consumo de benzofenona, banda

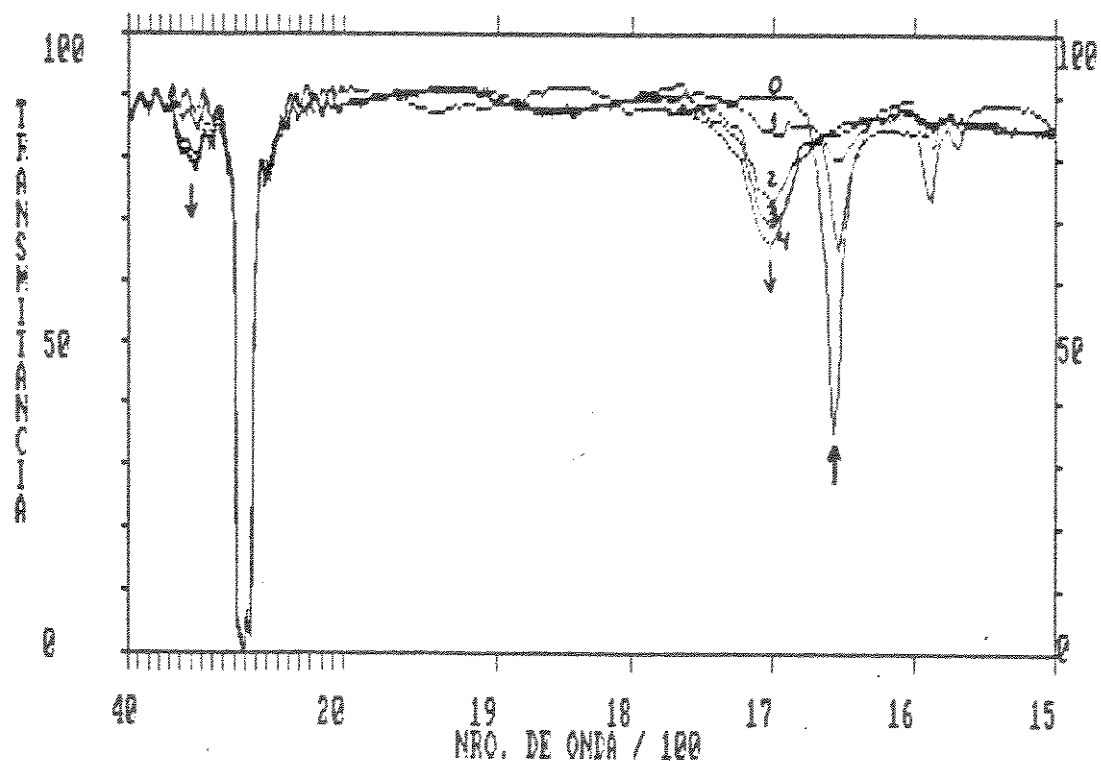


Fig. 15 - Variação do espectro IV para a borracha de EPM pura irradiada na presença de benzofenona, tempo de irradiação: curva 1 = 10, curva 2 = 45, curva 3 = 83, curva 4 = 220 minuto

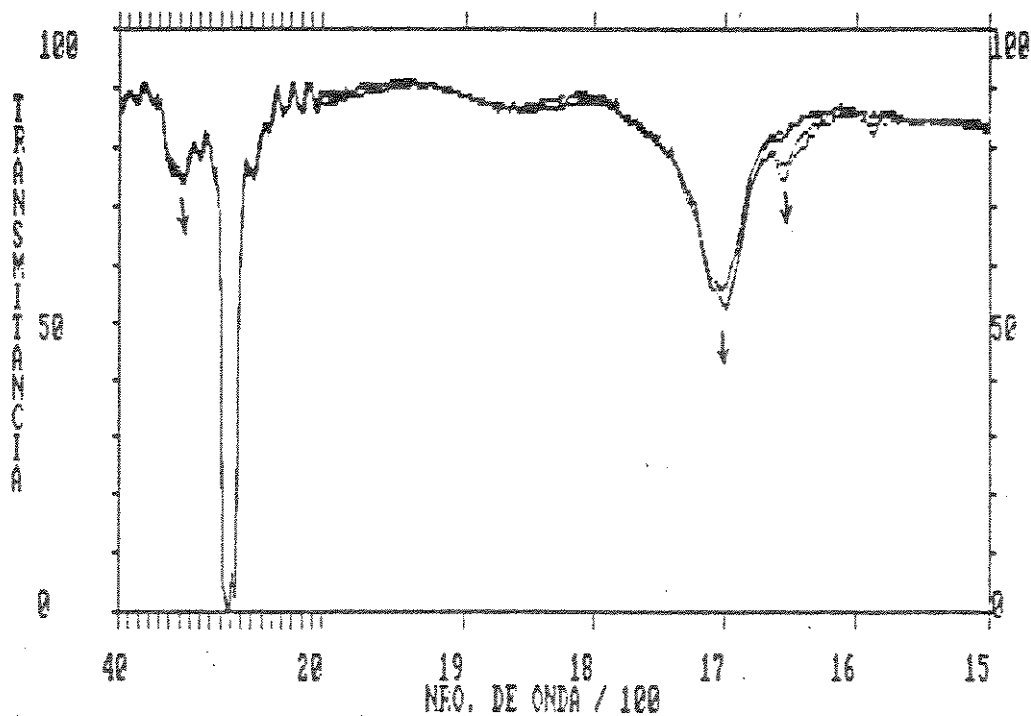


Fig. 16 - Variação do espectro IV para a borracha de EPM pura na presença de benzofenona e na ausência de luz, tempo total de escuro = 20 dias.

a 1660 cm^{-1} nas concentrações, curva (—) $0,5\text{ M}$ e curva (---) $0,2\text{ M}$ ocorre rapidamente após 80 minutos e 60 minutos, respectivamente. Os filmes permaneceram no escuro durante 20 dias e graficou-se a variação do índice de C=O da benzofenona a 1660 cm^{-1} em função do tempo, Figura 17.

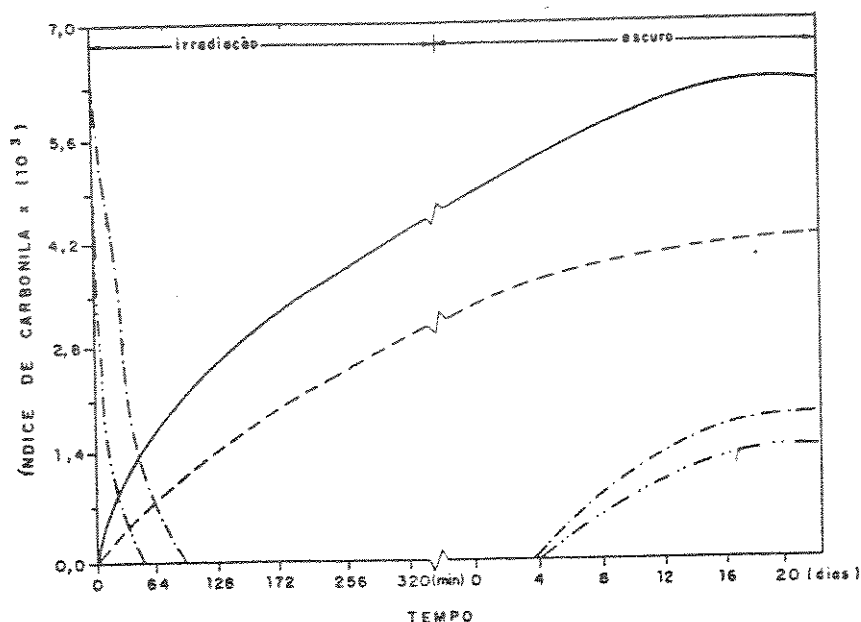


Fig. 17 - Variação do índice de carbonila para a borracha de EPDM pura em função do tempo a 1710 cm^{-1} , curva (—) $0,5\text{ M}$, curva (---) $0,2\text{ M}$ de benzofenona e a 1660 cm^{-1} , curva (—) $0,5\text{ M}$, curva (---) $0,2\text{ M}$ de benzofenona na presença e na ausência de luz.

A mesma experiência foi feita com a borracha de EPM. Verifica-se pela Figura 18 que tanto a formação de produtos contendo grupos carbonílicos a 1710 cm^{-1} , curva (—) $0,5\text{ M}$ e curva (---) $0,2\text{ M}$ durante a irradiação e no escuro, quanto o desaparecimento da benzofenona e sua regeneração a 1660 cm^{-1} , curva (—) $0,5\text{ M}$ e curva (---) $0,2\text{ M}$ em função do tempo seguem o mesmo comportamento que para a borracha de EPDM. No entanto, a rege-

neração da absorção em 1660 cm^{-1} é muito mais lenta e após 20 dias no escuro, observa-se uma banda de baixa intensidade. Comparando as Figuras 17 e 18, podemos verificar que o processo de formação de produtos na borracha de EPM é bem mais lento que em EPDM. Principalmente a regeneração da benzofenona no escuro, que mostra uma diferença bastante acentuada.

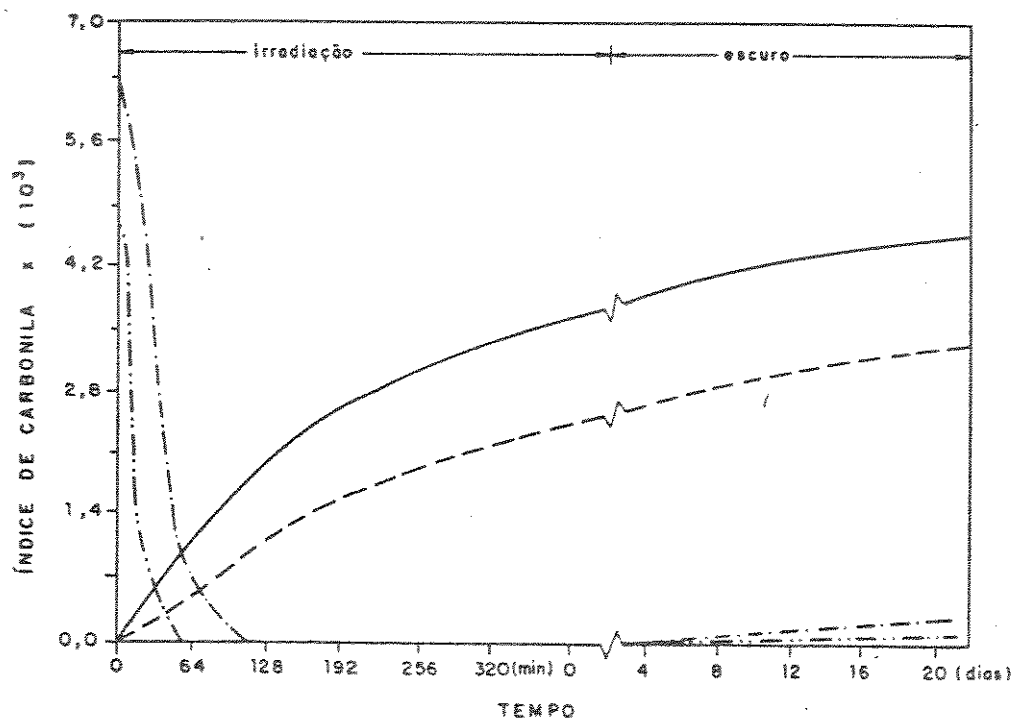


Fig. 18 - Variação do índice de carbonila para a borracha de EP pura em função do tempo a 1710 cm^{-1} , curva (—) = 0, M, curva (— —) = 0,2 M de benzofenona e a 1660 cm^{-1} curva (-.-) = 0,5 M, curva (-.-.-) = 0,2 M de benzofenona na presença e na ausência de luz.

Além do índice de C=O da benzofenona em função do tempo, graficou-se o consumo e a regeneração da benzofenona em termos de concentração para as borrachas de EPDM e EPM durante a irradiação e no escuro, Figuras 19 e 20, respectivamente, nas concentrações curva (—) 0,5 M e curva (— —) 0,2 M. Comparando a

Figuras 19 e 20, nota-se também que o processo de regeneração da benzofenona se acentua bem mais na EPDM que na EPM.

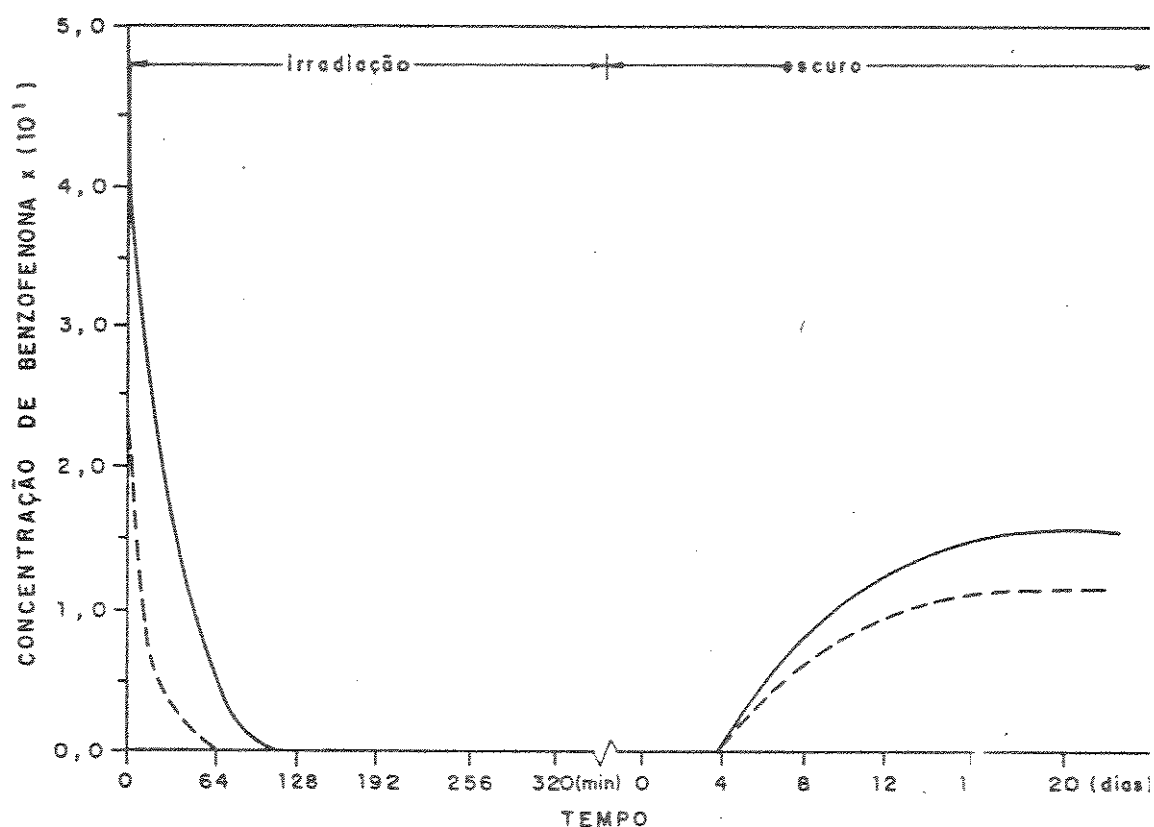


Fig. 19 - Variação da concentração de benzofenona em função tempo, curva (—) = 0,5 M, curva (--) = 0,2 M, para borracha de EPDM na presença e na ausência de luz.

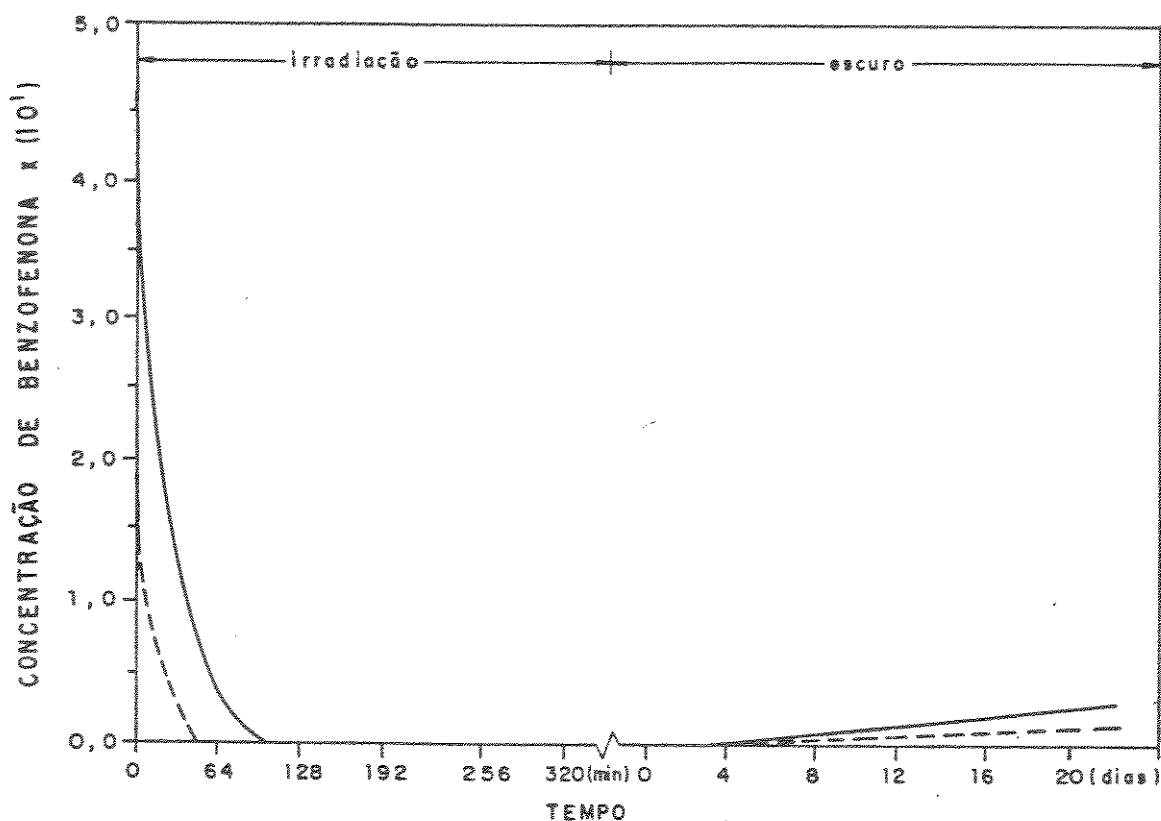


Fig. 20 - Variação da concentração de benzofenona em função d tempo, curva (—) = 0,5 M, curva (_ _) = 0,2 M par borracha de EPM na presença e na ausência de luz.

Calculou-se a porcentagem remanescente de benzofenona 0,5 M como sendo de 3,36% e a 0,2 M sendo 4,84% em EPDM. Em EP essa porcentagem é de 0,25% a 0,5 M e 0,27% a 0,2 M. A porcentagem de benzofenona regenerada em relação à concentração inicial maior a 0,2 M que a 0,5 M.

Nas Figuras 21 e 22 mostramos a cinética da formação d grupos OH para as borrachas de EPDM e EPM, respectivamente, contendo benzofenona nas concentrações 0,5 M curva (—) e 0,2 M curva (_ _). Observamos que há formação destes grupos em todos os casos durante o período de irradiação com uma tendência final d

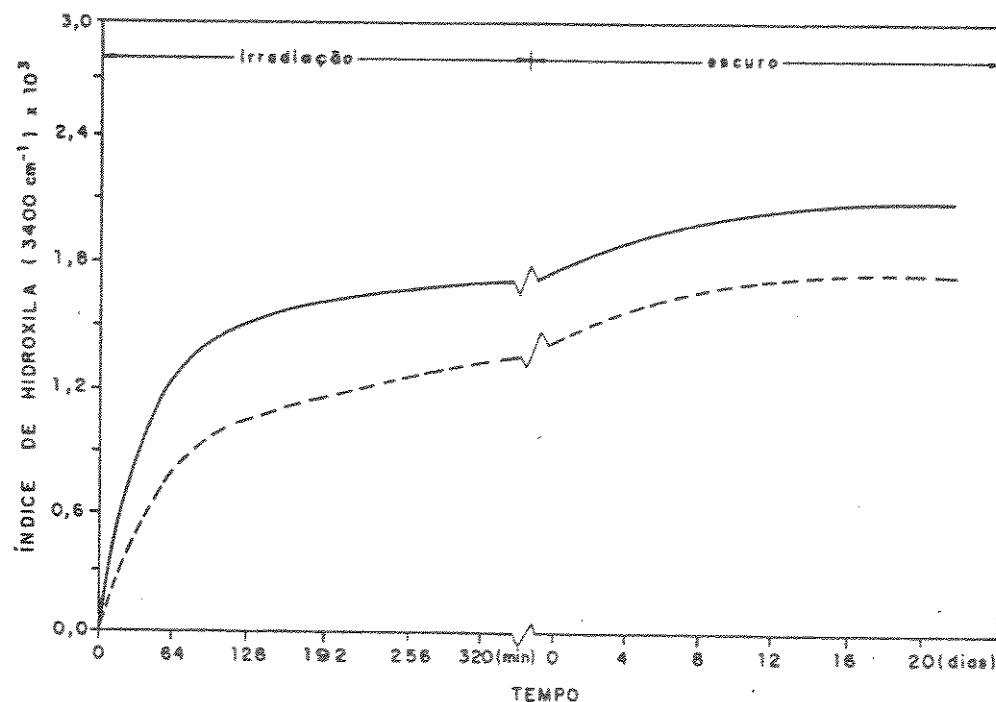


Fig. 21 - Variação do índice de hidroxila a 3400 cm^{-1} para a bo racha de EPDM em função do tempo, curva (—) = 0,5 curva (---) = 0,2 M de benzofenona na presença e na ausência de luz.

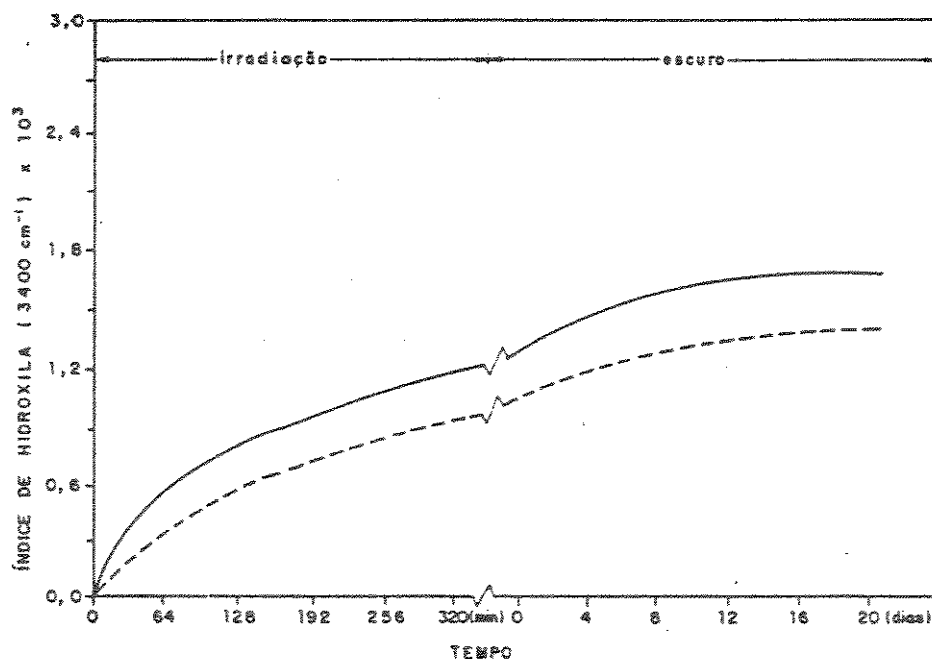
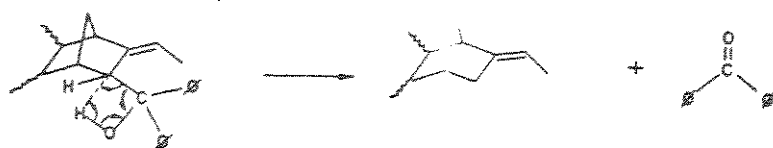
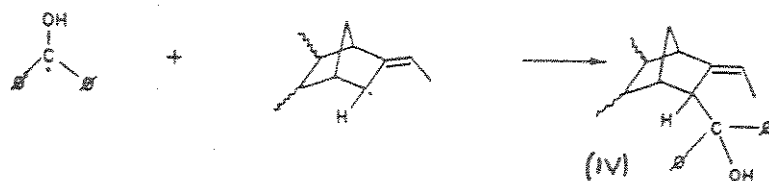
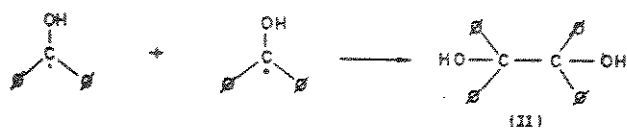
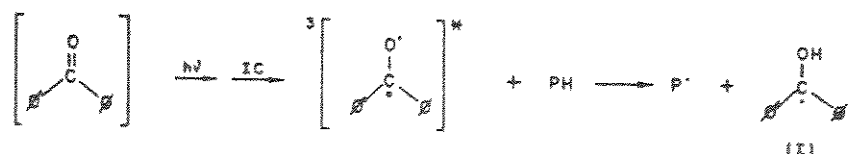


Fig. 22 - Variação do índice de hidroxila a 3400 cm^{-1} para a bo racha de EPM em função do tempo, curva (—) = 0,5 curva (---) = 0,2 M de benzofenona na presença e na ausência de luz.

estabilização. Ao colocarmos as amostras no escuro continua a haver um aumento de absorção nesta região do espectro. No entanto no caso do EPDM o aumento é mais acentuado nas primeiras horas no escuro.

Baseado nesses dados podemos propor um mecanismo que justifique as etapas do processo de iniciação com benzofenona na borrachas de EPDM e EPM.



Seguindo esse raciocínio, benzofenona absorve luz, excitado ao seu primeiro estado singlete, sofre um cruzamento intersistema e atinge o seu estado triplete. Em seguida abstrai o átomo de hidrogênio da matriz polimérica formando um intermediário

rio (I) e o radical polimérico $P^{\bullet}$. Na presença de oxigênio $P^{\bullet}$ forma radicais peroxílicos os quais formam hidroperóxidos pela abstração de átomo de hidrogênio gerando novamente $P^{\bullet}$, os quais voltam participar do processo oxidativo. Os intermediários (I) podem recombinar e formar o dímero (II), na região onde a probabilidade de encontrar duplas ligações é remota. Por outro lado, se $P^{\bullet}$ é radical estável, ou seja, possui tempo de vida longo, como o que está representado em (III), nesse caso o dieno, pode se recombinar com (I) e formar (IV). A formação de (IV) pode ser evidenciada pelo aumento da formação do índice de hidroxila no início do processo na ausência de luz. A fraca ligação do intermediário (IV) pode romper-se e regenerar benzofenona.

No caso do EPDM utilizado neste trabalho o radical (III) sendo um radical estável, favorece sua reação com (I). Como o EPM é um polímero saturado, devendo ter ligações duplas somente na extremidade da cadeia, a regeneração de benzofenona ocorre com muito menor intensidade.

O fato da concentração remanescente de benzofenona ser maior na amostra contendo inicialmente 0,2 M do que 0,5 M, tanto em EPDM como em EPM, pode ser explicado pela maior probabilidade de recombinação de (I) formando o pinacol, (II). Sendo assim, a reação de (I) com (III) a 0,2 M é mais favorecida. Por outro lado, a porcentagem remanescente de benzofenona no EPDM pode estar relacionada com a porcentagem de dieno contidos na borracha. No caso do EPM pode estar relacionado as duplas ligações no fim das cadeias do polímero.

III.2.3. Análise da espectroscopia na região do IV

Irradiando-se as amostras sob as mesmas condições que na seção anterior, acompanhou-se a cinética através de medidas de espectros de IV. Nas Figuras 23 e 24 mostramos uma sequência selecionada de espectros em função do tempo de irradiação. Além das bandas de absorção características do EPDM, a medida que aumenta o tempo de irradiação, há o aparecimento de novas absorções no espectro de IV acompanhado de um aumento de intensidade nas regiões de 1700 a 1780 cm^{-1} e 3000 a 3400 cm^{-1} .

nº de onda (cm^{-1})	atribuição	grupo funcional
1640	C=C	insaturações vinílicas
1710	C=O	- COOH
1720-1730	C=O	C=O, -CHO
1776	C=O	- CO-O-
3400	O-H	- C-OH, hidroperóxidos, ácidos carboxílicos

As primeiras absorções são atribuídas ao estiramento C=O e são devido a formação de cetonas alifáticas (1730 cm^{-1}) e aldeídos, ácido carboxílico (1710 cm^{-1}), ésteres (1776 cm^{-1});

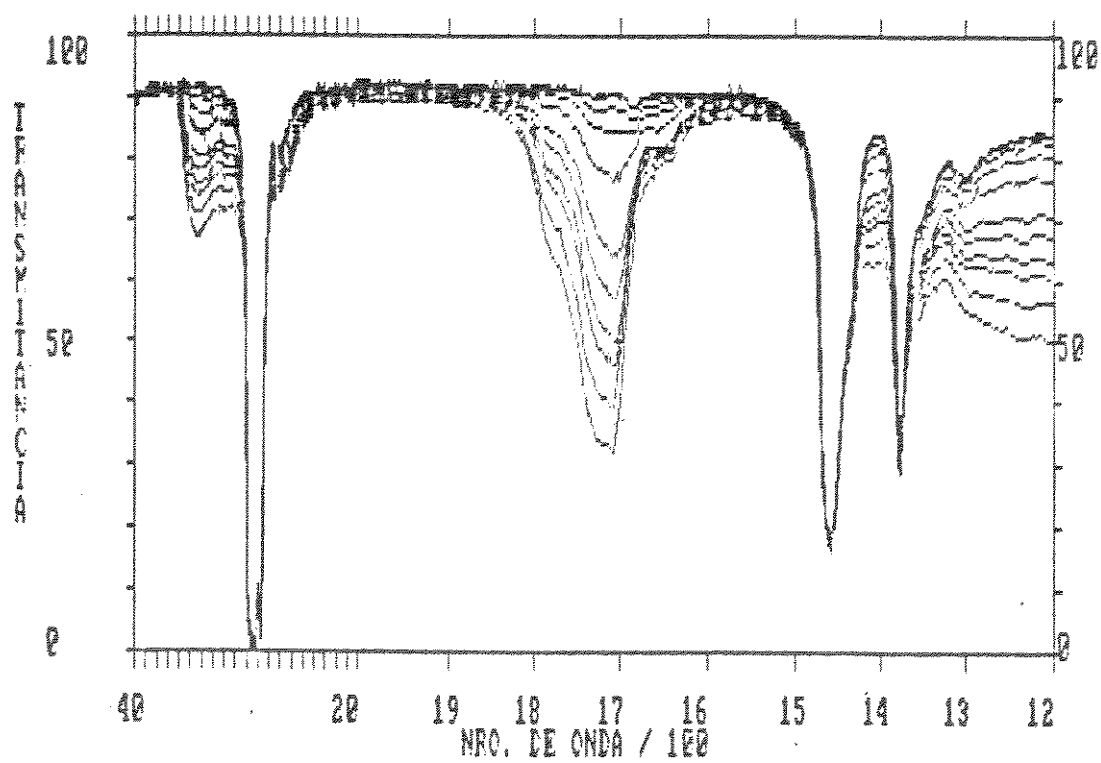


Fig. 23 - Variação do espectro IV para borracha de EPDM bruta

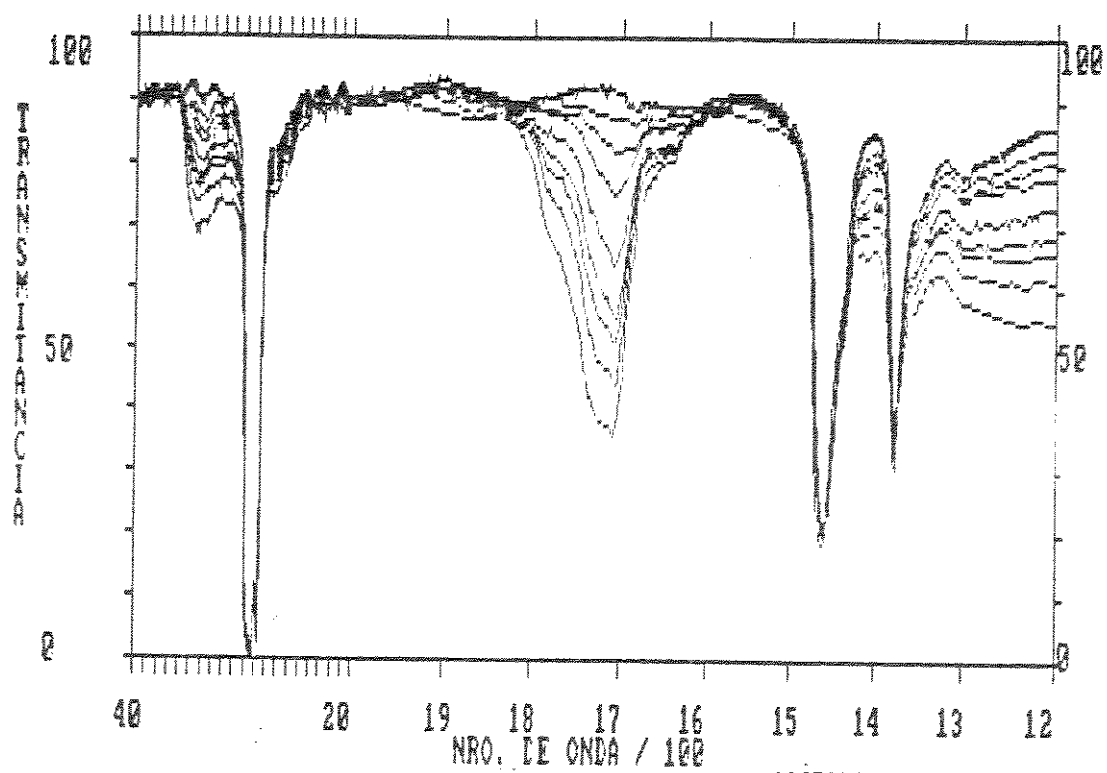


Fig. 24 - Variação do espectro de IV para borracha de EPDM pura.

as segundas são atribuídas a estiramento O-H e são devido a hidroperóxidos, álcoois e ácido carboxílico. Aparece ainda uma fraca absorção em 1640 cm^{-1} atribuída a estiramento C=C referente a insaturações vinílicas. Foi necessário normalizar os espectros IV em relação à espessura das amostras para que pudessemos comparar as curvas de variação de absorbância em função do tempo de irradiação para os diversos filmes estudados. Isto se deve ao fato que, mesmo trabalhando em condições quantitativamente iguais, havia uma pequena variação da espessura dos filmes alterando o caminho óptico.

Calculamos as absorbâncias para os determinados números de ondas nos espectros de IV levando em consideração que a Lei de Beer está diretamente relacionada com o caminho óptico. Eliminando o fator espessura podemos comparar curvas obtidas com dados fornecidos por diferentes filmes.

A espessura dos filmes foi calculada através das franjas de interferência em um espectro considerado padrão, segundo a fórmula(64):

$$l = \frac{n}{2(\nu_1 - \nu_2)}$$

onde

l = espessura do filme,

n = número de franjas,

ν_1 = número de onda inicial,

ν_2 = número de onda final.

Esta espessura foi relacionada à absorvência da banda em 1460 cm^{-1} , que não se alterava durante a experiência. As espessuras dos filmes foram então calculadas em função da absorvência em 1460 cm^{-1} pois nem todos apresentaram franjas de interferência. As absorvências em cada número de onda foram obtidas pelo método da linha base onde o valor da absorvência é obtido dividindo-se o logarítmo da distância da linha base ao zero de transmitância no espectro (AC) pelo logarítmo da distância pico até o zero de transmitância (BC). (64)

$$\text{Abs}_{1730} = E_{1730} \cdot l \cdot C_{C=O}$$

$$\text{Abs}_{1710} = E_{1710} \cdot l \cdot C_{COOH}$$

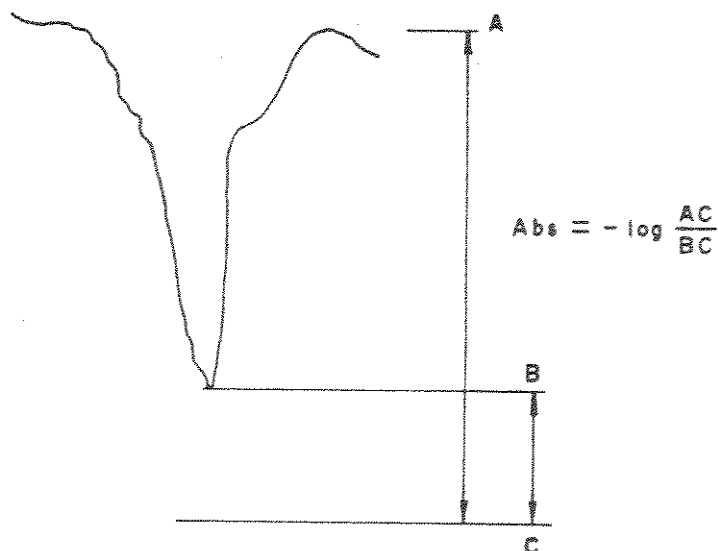
$$\frac{\text{Abs}_{1730}}{l} = E_{1730} \cdot C_{C=O}$$

$$\frac{\text{Abs}_{1710}}{l} = E_{1710} \cdot C_{COOH}$$

$$\frac{\text{Abs}_{1730}}{l} = K \cdot C_{C=O}$$

$$\frac{\text{Abs}_{1710}}{l} = K' \cdot C_{COOH}$$

COM $K \neq K'$



Apesar de considerarmos o fator espessura, as curvas de variação da absorbância com o tempo ainda não fornecem uma medida da variação absoluta da concentração das espécies que se formam. O índice de carbonila calculado conforme indicado é, na verdade, a concentração multiplicada por uma constante que depende da absortividade molar (ou coeficiente de extinção molar) da espécie em questão, ou seja, da carbonila. Sendo assim, torna-se inviável comparar curvas de índice de carbonila e hidroxila. Além disso, torna-se difícil comparar curvas de índice de carbonila de ácidos carboxílicos e cetonas; o mesmo ocorre com hidroxila de álcoois e hidroperóxidos. Isso ocorre porque os valores das absorptividades molares variam de um grupo funcional para outro segundo a tabela: (66, 67)

grupo funcional	nº de onda (cm^{-1})	abs. molar (l/M.cm)
C=O cetona	1726	300 ± 30
C=O carboxila	1712	680
C=O éster	1746	450
OH álcool	3400 (larga)	150 ± 15
OH hidroperóxido	3400 (larga)	70 ± 7

As Figuras 25 e 26 mostram a variação do índice de carbonila para a borracha bruta e pura a 1710 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} , respectivamente.

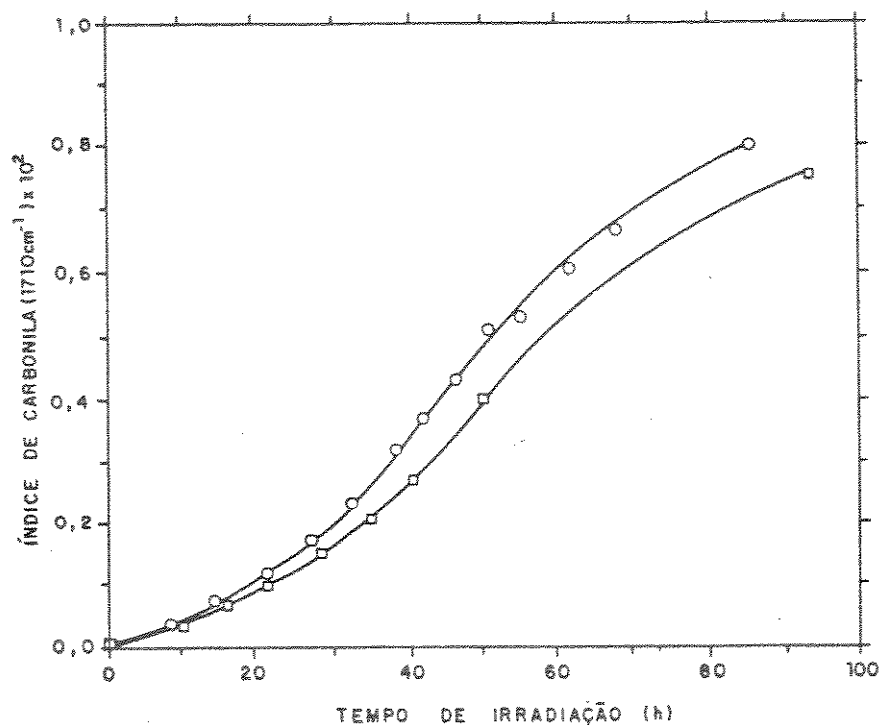


Fig. 25 - Variação do índice de carbonila a 1710 cm^{-1} em função do tempo de irradiação para a borracha de EPDM bruta curva (ooo) e pura curva (□□□).

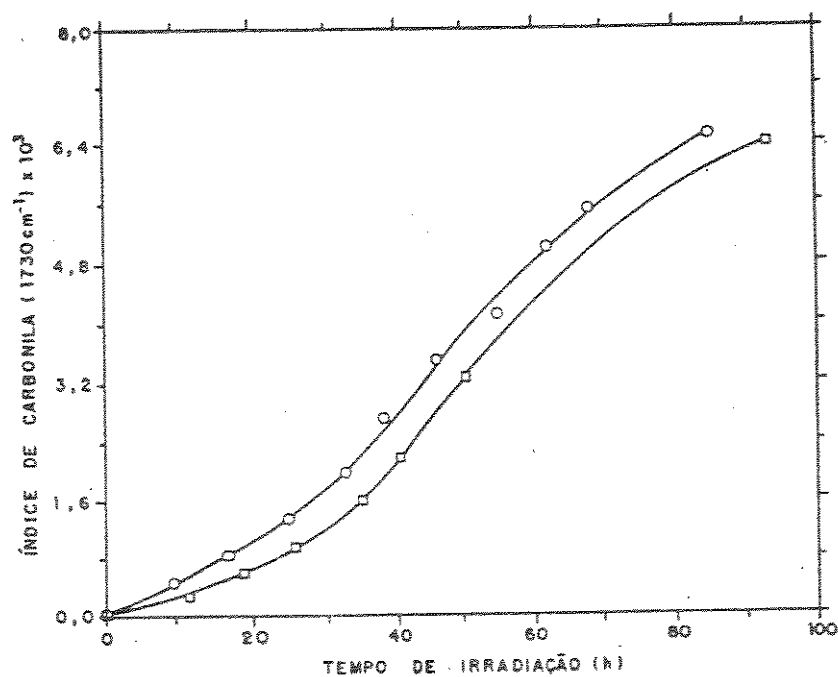


Fig. 26 - Variação do índice de carbonila a 1730 cm^{-1} em função do tempo de irradiação para a borracha de EPDM bruta curva (ooo) e pura curva (□□□).

Podemos verificar analisando tanto a Figura 25 como a Figura 26 que não há nenhuma diferença significativa entre a borracha pura e bruta com relação a formação de produtos carbonílicos. Além disso a formação desses produtos tanto a 1710 cm^{-1} como a 1730 cm^{-1} não passam por um período de indução. Por outro lado um estudo realizado para medir consumo de oxigênio(37) entre a borracha pura e bruta a 313 nm e a 365 nm mostrou de acordo com a Figura 27 que o comprimento de onda em estudo exerce um efeito acentuado no processo inicial de oxidação e que os cromóforos envolvidos na oxidação são absorvedores de luz a baixos comprimentos de onda.

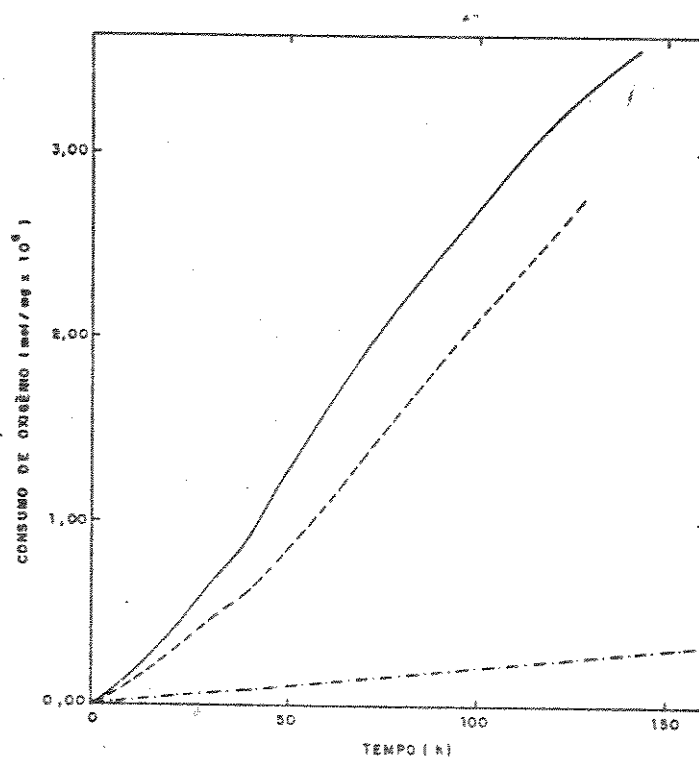


Fig. 27 - Comparação do consumo de oxigênio para a borracha de EPDM bruta curva (—) e pura curva (— —) irradiadas a 313 nm e para a borracha bruta irradiada a 365 nm curva (-.-), segundo a referência 37.

Pode se afirmar ainda que o consumo de oxigênio em função do tempo de irradiação é maior para a borracha bruta que para a borracha pura, mostrando juntamente com os dados obtidos pelo estudo dos espectros de UV que as impurezas contidas na borracha são iniciadores do processo foto-oxidativo.

III.2.4. Identificação dos produtos da foto-oxidação

III.2.4.1. Experiência para evidenciar a formação de carbonila: reação com soda

Com a finalidade de evidenciar a formação do ácido carboxílico realizou-se um experimento com filmes pré-oxidados, reagindo-os com uma solução metanólica de NaOH medindo o espectro IV, Figura 28.

Podemos observar no espectro da amostra pré-oxidada antes da reação com soda, o aparecimento de bandas a 1710 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} e 1776 cm^{-1} , referentes a ácido carboxílico, cetonas alifáticas, insaturações vinílicas e éster ou peróxido, respectivamente. Após a reação dos filmes com NaOH podem verificar uma diminuição da absorção na região referente a carbonila e o aparecimento de uma banda a 1580 cm^{-1} que pode ser atribuída

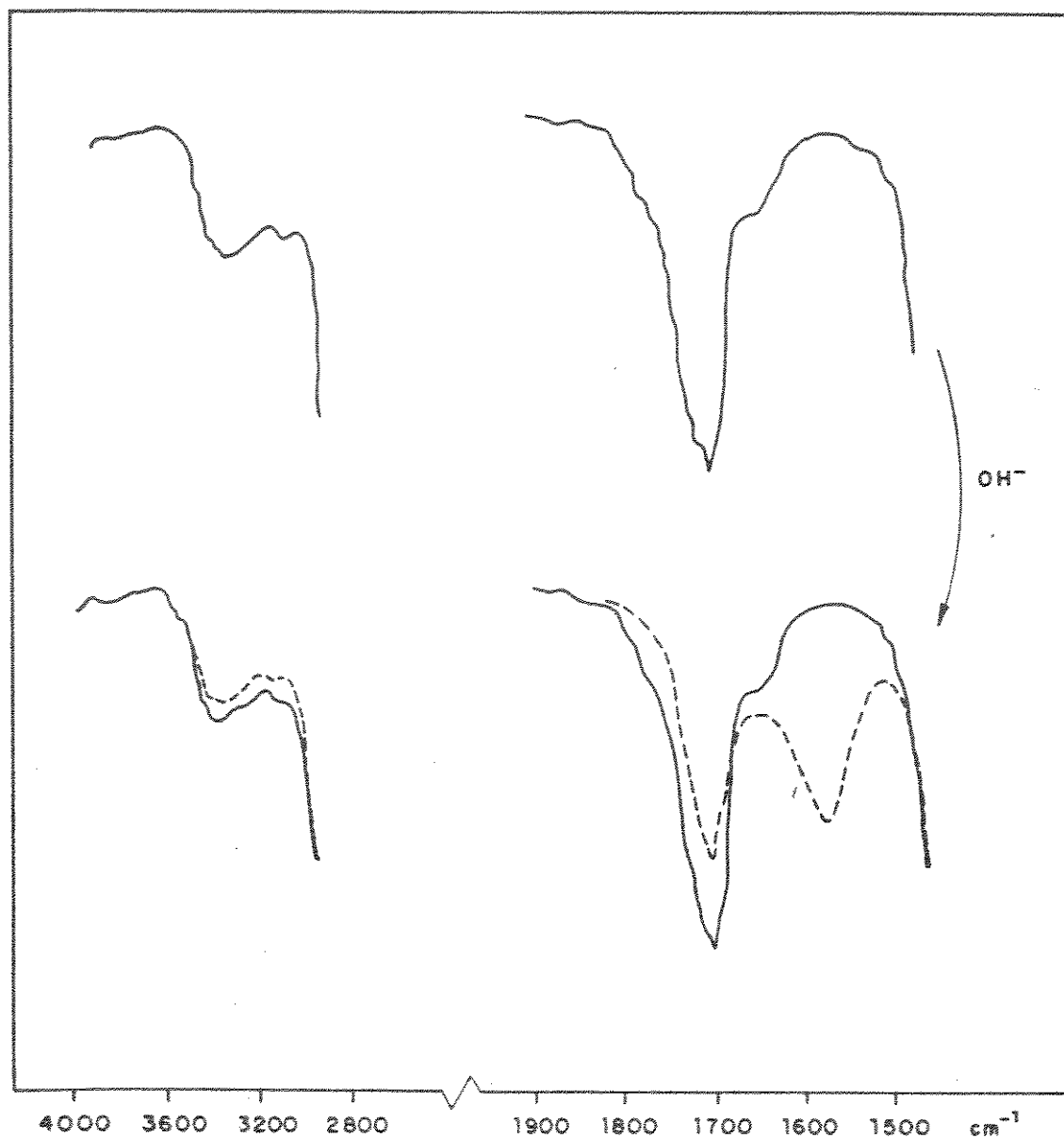
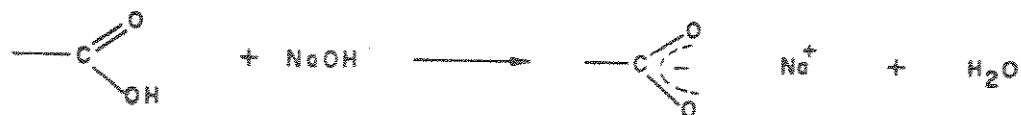


Fig. 28 - Variação do espectro IV para a borracha de EPDM bruta, curva (—) = irradiação durante 24 horas, curva (---) = após reação com NaOH.

buída ao estiramento simétrico do ânion carboxilato. Ácidos carboxílicos são neutralizados segundo a reação:



Podemos observar ainda uma diminuição da absorção na região de 3400 cm^{-1} referentes a hidroxilas. Com o objetivo de verificar a ordem de formação destes diferentes produtos efetuamos uma cinética onde os filmes foram irradiados por determinados períodos de tempo e imediatamente reagidos com NaOH. Deste modo foi possível acompanhar a cinética de formação de ácidos carboxílicos, assim como a variação do índice de carbonila, em função do tempo de irradiação. A Figura 29 mostra a variação do índice de carbonila de ácido carboxílico em função do tempo de irradiação. A Figura 30 mostra a variação da diferença do índice de carbonila a 1730 cm^{-1} em função do tempo de irradiação, ou seja, a formação das outras espécies contendo (C=O) que não reagiram com a solução de NaOH, tais como: cetonas, ésteres e aldeídos. Comparando-se as Figuras 29 e 30 podemos afirmar que grupos cetônicos se formam inicialmente durante a foto-degradação do EPDM, com a formação de ácido carboxílico somente depois de um período de indução. Nesse caso aproximadamente dez horas de irradiação. Quanto à formação de OH, Figura 31, apesar da dispersão dos pontos podemos verificar que a reação não passa por um período de indução e o índice de hidroxila aumenta com o tempo de irradiação.

Como a formação de ácido carboxílico, verificado anteriormente, passa por um período de indução podemos afirmar que os grupos OH formados inicialmente não provêm de grupos carboxílicos restando então grupos álcoois e hidroperóxidos. Como é pouco provável que grupos alcóolicos se formem na etapa inicial da foto-oxidação, resta-nos concluir que os grupos OH formados nessa etapa devem-se principalmente a hidroperóxidos.

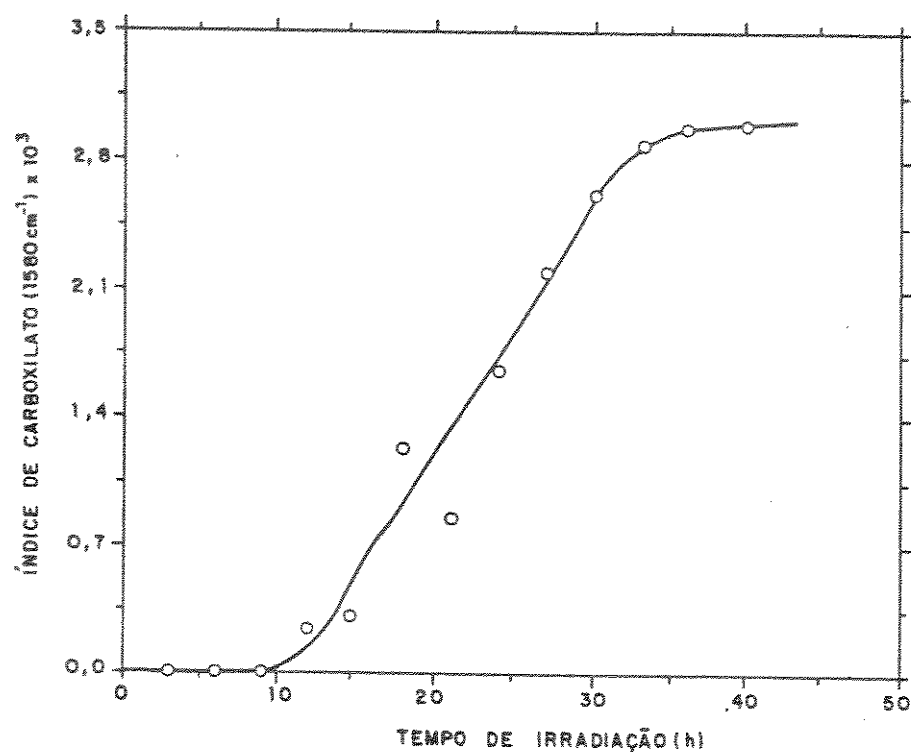


Fig. 29 - Variação do índice de carboxilato a 1580 cm^{-1} para borracha de EPDM bruta em função do tempo de irradiação.

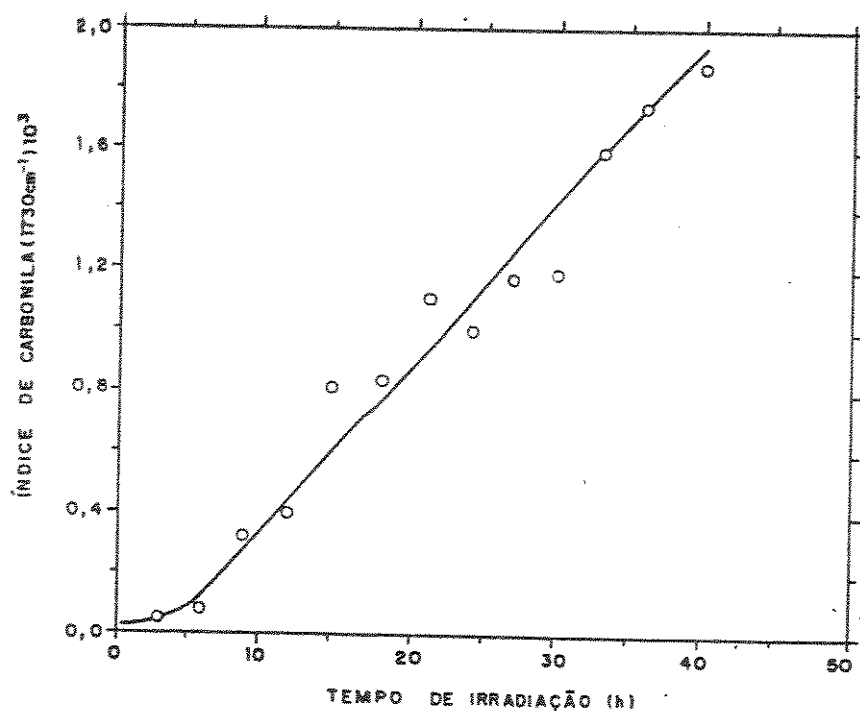


Fig. 30 - Variação do índice de carbonila a 1730 cm^{-1} em função do tempo de irradiação para a borracha de EPDM bruta após reação com NaOH.

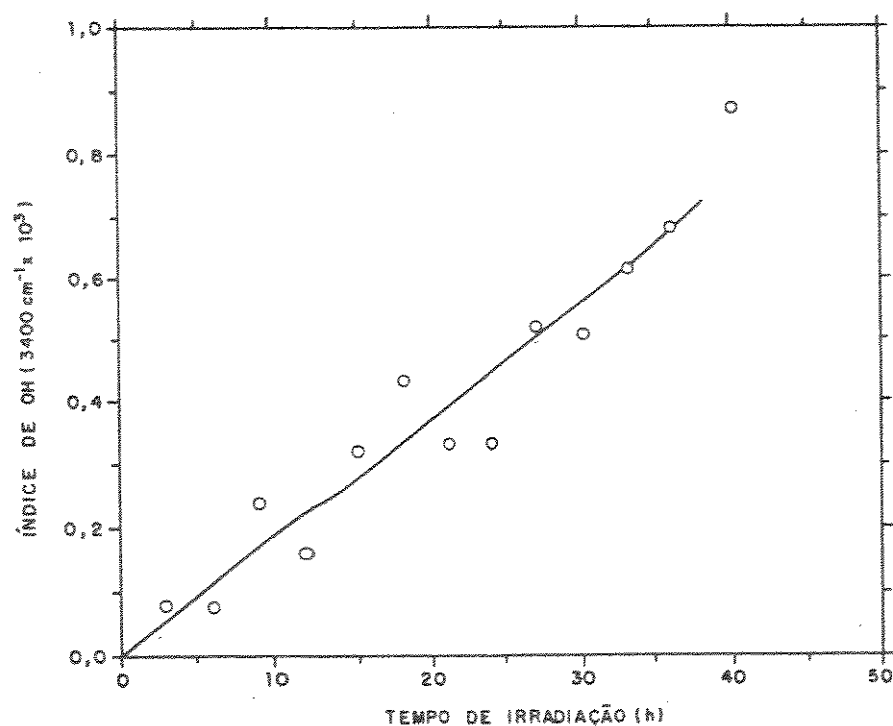


Fig. 31 - Variação do índice de hidroxila a 3400 cm^{-1} em função do tempo de irradiação para a borracha de EPDM bruta após reação com NaOH.

III.2.4.2. Experiência para evidenciar as reações de hidroperóxidos, irradiação sob nitrogênio

Para confirmar a hipótese formulada na seção anterior realizou-se a irradiação dos filmes foto-oxidados sob atmosfera inerte conforme descrito na parte experimental. A Figura 32 mostra a sequência da experiência: curva 1 = filme não irradiado, curva 2 = filme foto-oxidado (24 horas de irradiação), curva 3 = filme irradiado sob atmosfera de N_2 durante 18 horas e curva 4

filme reagido com NaOH. Após a irradiação na presença de oxigênio observa-se o aparecimento de uma absorção na região de 3000 a 3500 cm^{-1} , curva 2, referente ao estiramento OH. Esta absorção pode ser atribuída a presença de hidroperóxidos, alcoois e carboxila.

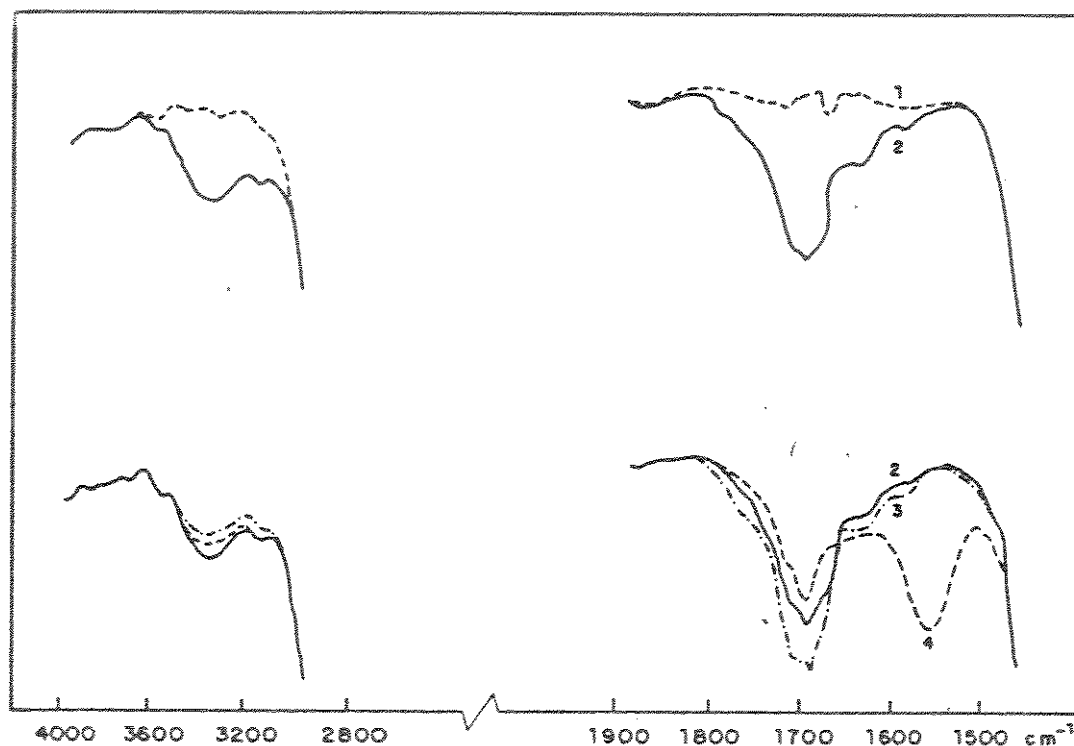


Fig. 32 - Variação no espectro IV para a borracha de EPDM bruta, curva 1 = antes da irradiação, curva 2 = irradiação sob O durante 24 horas, curva 3 = irradiação sob N₂ durante 18 horas, curva 4 = após reação com NaOH.

Comparando a curva 2 com a 3, verificamos que a absorção diminui de intensidade após a irradiação sob N₂. Isto pode ser atribuído a foto-decomposição dos hidroperóxidos, devido à baixa energia da ligação RO-OH.(68) Há também um aumento de absorção na região de 1700 a 1730 cm^{-1} , devido à formação de produtos contendo o grupo

C=O. Podemos concluir com esses dados que há formação de hidroperóxidos na etapa inicial da foto-oxidação e que esses hidroperóxidos se decompõem em produtos carbonílicos. Além disso, após reação com NaOH, curva 4, verificamos que parte dessa carbonil formada é de ácidos carboxílicos, devido ao aparecimento da band em 1580 cm^{-1} referente ao carboxilato formado e pela diminuição da intensidade de absorção em 1710 cm^{-1} .

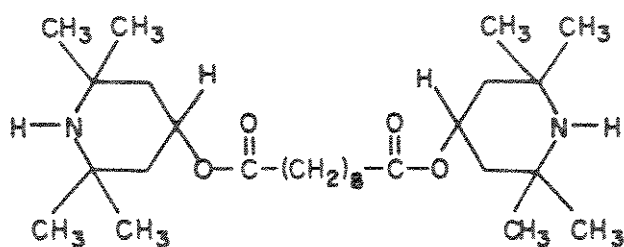
Com esses dados, podemos concluir em relação ao mecanismo da foto-oxidação que:

- 1) Há formação de hidroperóxidos no início da reação,
- 2) Este hidroperóxido se decompõe formando grupos contendo cetona e ácido carboxílico,
- 3) A formação de ácido carboxílico ocorre como consequência da formação de cetonas.

III.3. ESTABILIZAÇÃO

III.3.1. Estabilização das borrachas de EPDM e EPM na presença de T770

Várias aminas impedidas são eficientes foto-estabilizantes em poliolefinas e em EPM; o exemplo mais conhecido é o Tinuvin 770 (marca registrada da Ciba-Geigy), que possui a estrutura:



Bis (2,2,6,6 - tetramethyl - 4 - piperidyl)sebacate

O efeito estabilizante das aminas impedidas depende de sua habilidade para formar reversivelmente radicais nitrosila durante a irradiação UV na matriz polimérica, na presença de oxigênio.(47)

Realizou-se um estudo cinético da degradação foto-oxidativa da borracha de EPDM na presença de estabilizante tipo amina impedida (T 770) como descrito na parte experimental. Graficou-se a variação do índice de carbonila para as várias concentrações de T 770 em função do tempo de irradiação, Figura 33;

curva 1 = 0% ; curva 2 = 0,1% ; curva 3 = 0,2% ; curva 4 = 0,4% ;
curva 5 = 0,6% ; curva 6 = 0,8%. Podemos verificar que o efeito
estabilizante do T 770 na borracha de EPDM é pequeno, e que acima
de 0,6% esse efeito não aumenta.

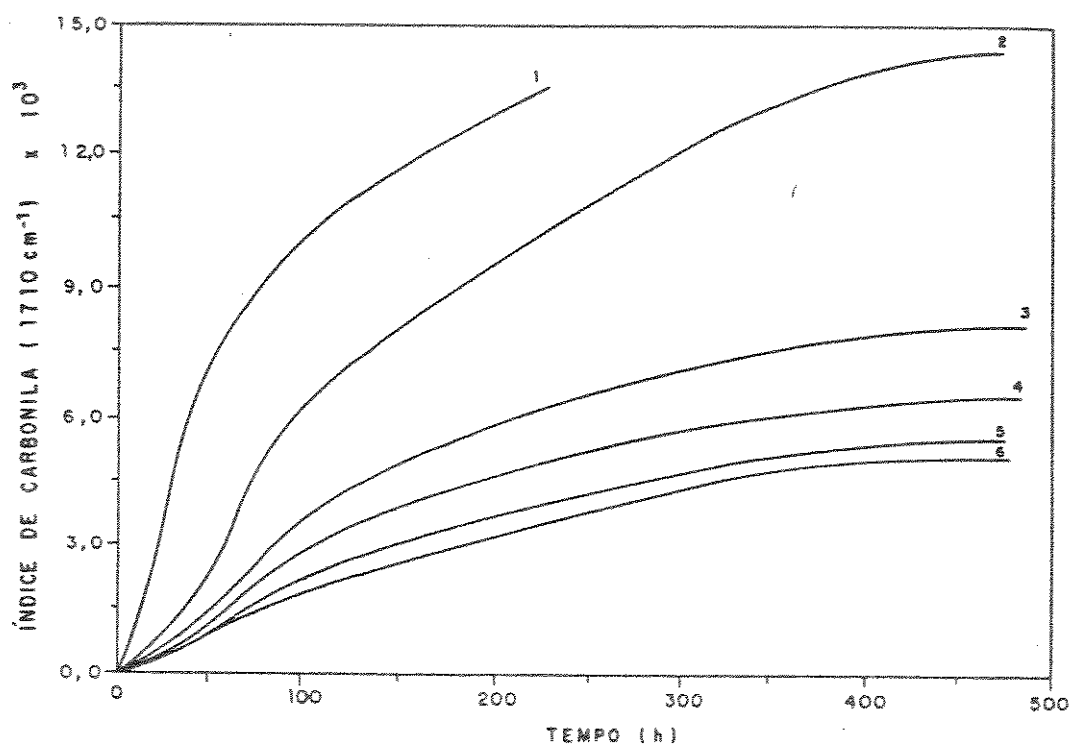


Fig. 33 - Variação do índice de carbonila a 1710 cm^{-1} para a borracha de EPDM bruta em função do tempo de irradiação à várias concentrações de T770, curva 1 = 0%; curva 2 = 0,1%; curva 3 = 0,2%; curva 4 = 0,4%; curva 5 = 0,6% e curva 6 = 0,8%.

A pouca eficiência do estabilizante se acentua se comparamos a curva 1 com as demais. Apesar do índice de carbonila num determinado tempo ser diferente entre as curvas, nenhuma delas apresenta um período de indução, ou seja, o estabilizante que deveria estar agindo na etapa inicial do processo, visto que é um supressor de hidroperóxidos e que essa espécie se forma na etapa inicial da foto-oxidação, não está exercendo seu papel. Esses resultados indicam a possibilidade de estar ocorrendo um antagonismo entre os radicais nitrosilas formados e as impurezas contidas no EPDM, a maioria delas contendo anéis aromáticos e grupos absorvedores de luz na região UV.

Para comparação, realizou-se ainda um estudo cinético da borracha de EPM na presença de T770. Gráficoou-se a variação do índice de carbonila a 1710 cm^{-1} em função do tempo de irradiação, Figura 34, curva 1 = 0%, curva 2 = 0,4% e curva 3 = 0,8% de T770. Analisando a Figura 34 podemos observar que o processo de estabilização da borracha de EPM por T770 passa por um período de indução e esse período aumenta com o aumento da porcentagem de T770 na amostra. Com esses dados podemos afirmar que o T770 é um eficiente estabilizante para borracha de EPM em comparação com EPDM. Como o EPM é completamente saturado, podemos atribuir a diferença de comportamento à presença do dieno, ou seja, de uma ligação dupla. Esta diferença é marcante pois a concentração de dieno no EPDM é menor que 2%.

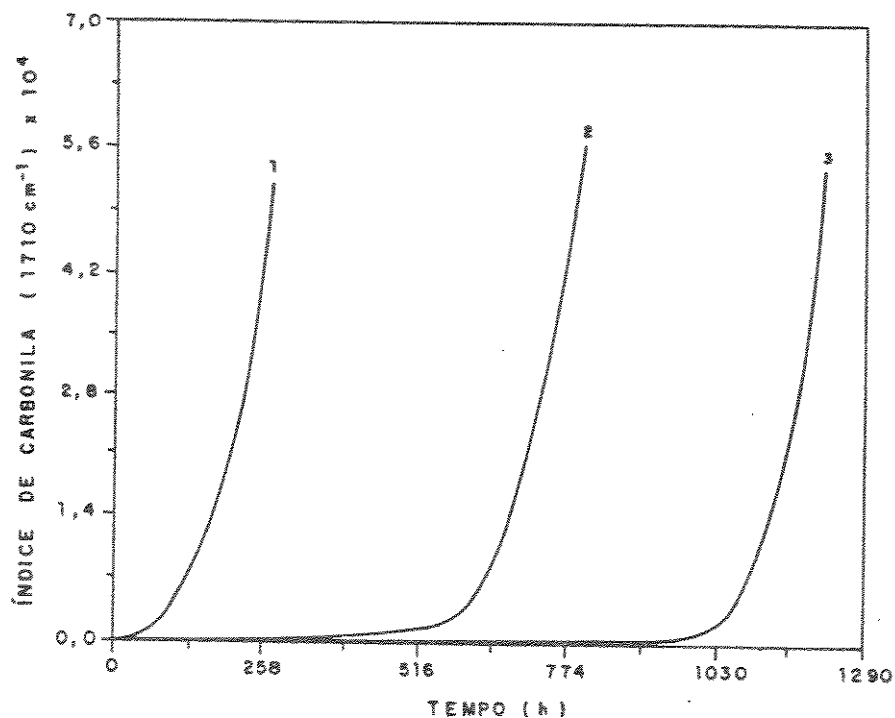


Fig. 34 - Variação do índice de carbonila a 1710 cm^{-1} para borracha de EPM em função do tempo de irradiação à várias concentrações de T770, curva 1 = 0%; curva 2 = 0,4% e curva 3 = 0,8%.

III.3.2. Estabilização da borracha de EPDM com T770 na presença de impurezas extraídas da borracha

Para a confirmação da influência das impurezas contidas no EPDM no processo de estabilização, realizou-se um experimento com EPDM pura na presença de uma impureza extraída da borracha e T770. A fração de impurezas utilizadas nesse experimento mostra no espectro de RMN- ^1H picos entre 7,0 e 8,0 ppm nos indicando a

presença de anel aromático. O espectro IV dessas impurezas apresenta as seguintes bandas de absorção: 1800 a 2000 cm^{-1} podendo ser atribuídas a harmônicas ou frequências de combinação; outra evidência da presença de anel aromático são as bandas em 3000 a 3080 cm^{-1} referentes a estiramento C-H de Csp^2 . Além disso as bandas a 700 e 800 cm^{-1} atribuídas à deformação angular C-H fora do plano nos indica a monosubstituição do anel. A banda a 1245 cm^{-1} pode ser atribuída a δ axial assimétrica C-O-C e a banda a 1050 a 1150 cm^{-1} referente a δ axial simétrica de C-O-C, nos indica a presença de éter. Outra banda apresentada no espectro está localizada na região de 1720 cm^{-1} , podendo ser atribuída a cetonas alifáticas. (69, 70)

Com os dados obtidos graficou-se o índice de carbonila a 1710 cm^{-1} (região de absorção de grupos carbonílicos) e a 3400 cm^{-1} (região de absorção de grupos hidroxílicos) em função do tempo de irradiação para a borracha de EPDM na presença de: curva 1 = 0,5% de impureza, curva 2 = 0,5% de impureza mais 0,5% de T770 curva 3 = 0,5% de T770, Figuras 35 e 36, respectivamente. Podemos verificar uma diferença significativa entre as curvas 1 e 3. Em vista disso podemos afirmar que as impurezas exercem um papel importante na eficiência do T770 como estabilizante na borracha de EPDM; isso se acentua pela curva 2 onde há mistura do T770 com as impurezas. Esses dados nos sugerem a possibilidade de estar ocorrendo uma interação entre os radicais nitrosilas provenientes da oxidação da amina impedida (T770) e as impurezas contidas no polímero. Essa interação tem como consequência um efeito antagônico impedindo os radicais nitrosilas de serem regenerados

com o conseqüente consumo do estabilizante:

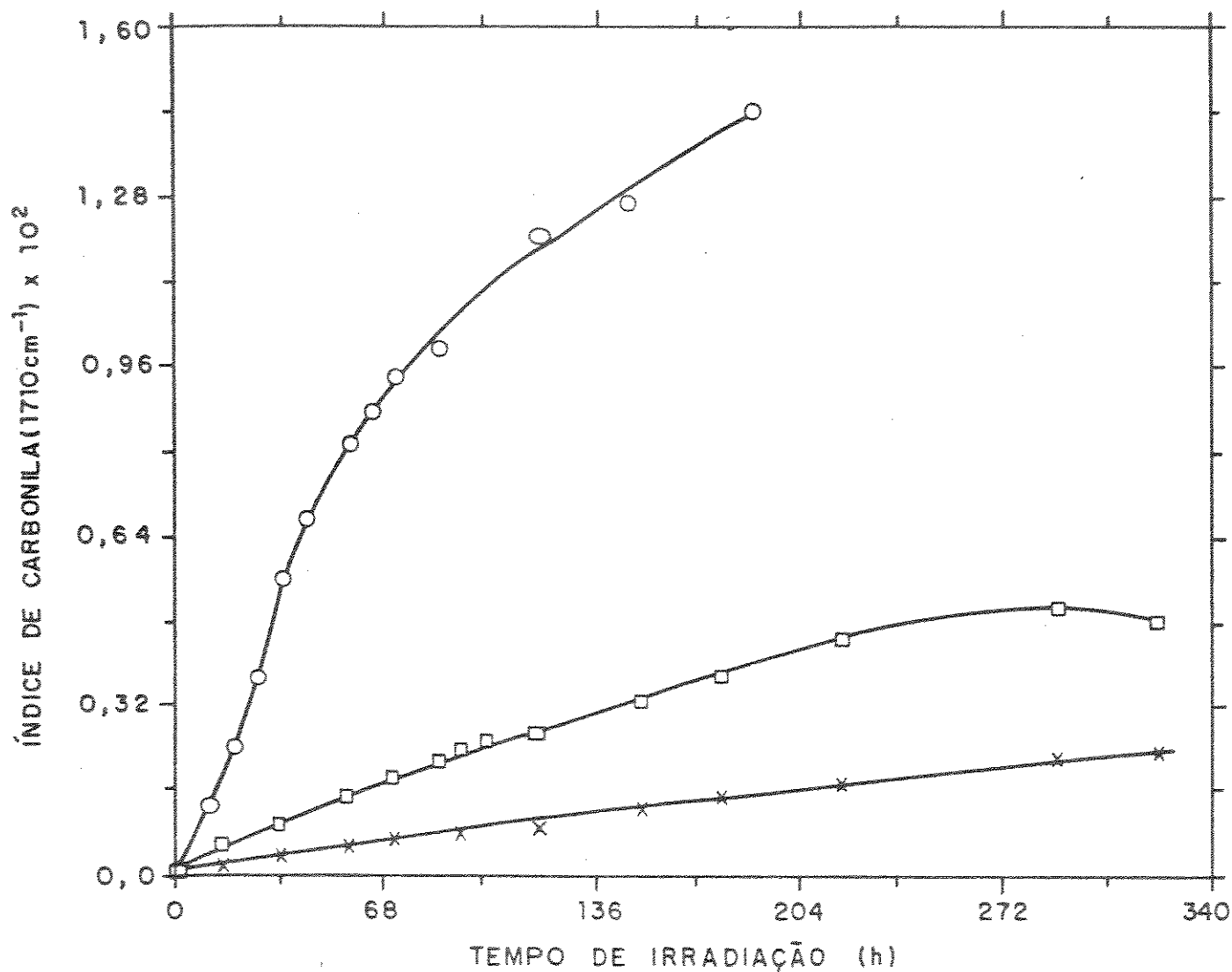


Fig. 35 - Variação do índice de carbonila a 1710 cm⁻¹ para a borracha de EPDM pura em função do tempo de irradiação, curva (ooo) = 0,5% de impureza, curva (□□□) = 0,5% de impureza + 0,5% de T770 e curva (xxx) 0,5% de T770.

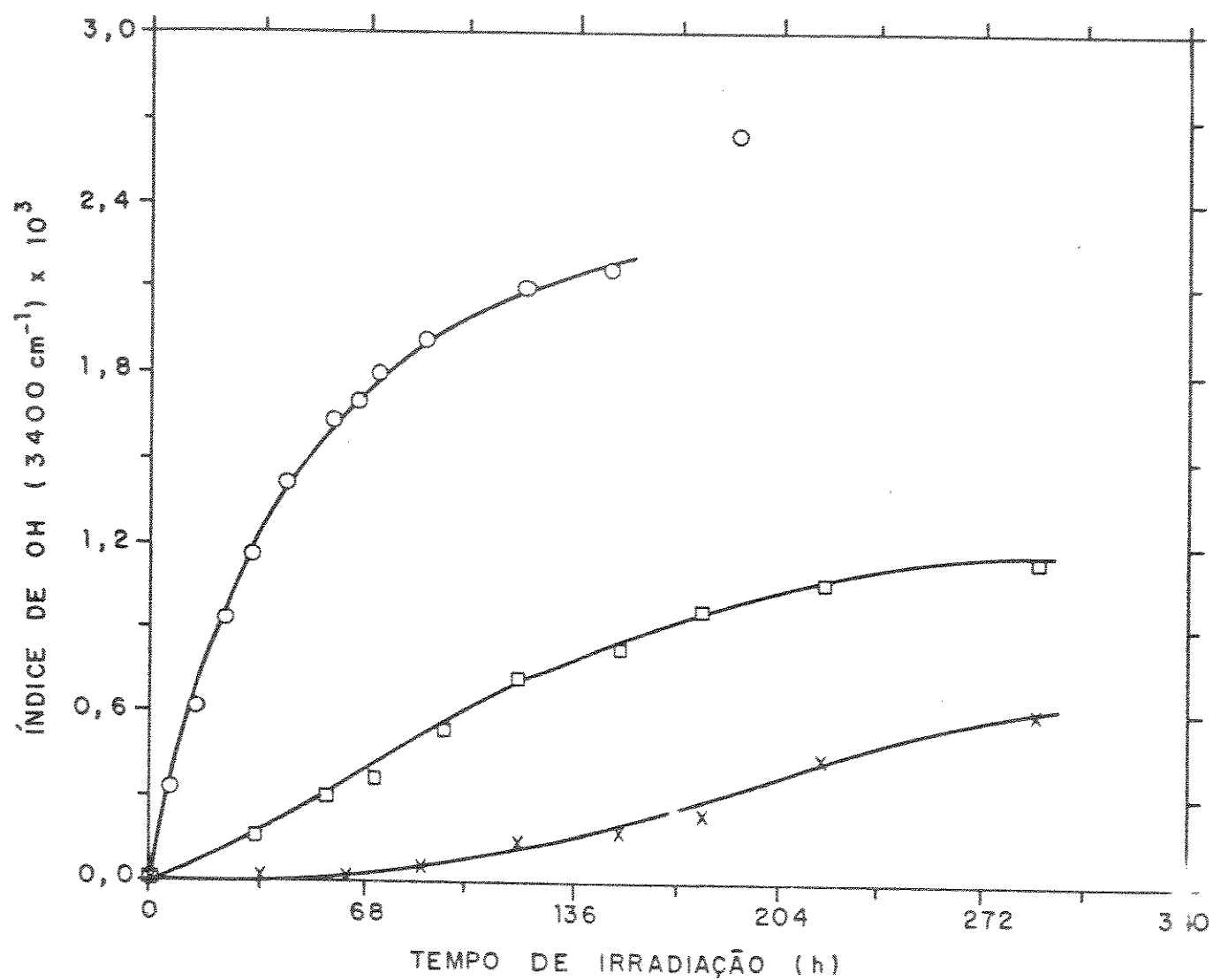
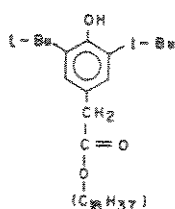


Fig. 36 - Variação do índice de hidroxila a 3400 cm^{-1} para borracha de EPDM pura em função do tempo de irradiação, curva = (ooo) 0,5% de impureza, curva (□□□) = 0,5% de impureza + 0,5% de T770 e curva (xxx) = 0,5% de T770.

III.3.3. Estabilização das borrachas de EPDM e EPM na presença de I 1076

Outra classe de estabilizantes usado em elastômeros são os fenóis impedidos. Utilizamos o fenol impedido estericamente, I 1076, que apresenta a estrutura a seguir:



I 1076 [octadecil - 3 (3,5-di-(t-butil - 4-hidroxifenil) propionato)]

O efeito estabilizante dos fenóis impedidos depende de sua eficiência como supressores de radicais peroxílicos formados durante o passo inicial do processo foto-oxidativo(71).

Realizou-se um experimento com as borrachas de EPDM e EPM na presença de I 1076. As Figuras 37 e 38 mostram a variação do índice de carbonila a 1710 cm^{-1} em função do tempo de irradiação para as borrachas de EPDM e EPM, respectivamente. Tanto na Figura 37 quanto na Figura 38 temos: curva 1 = 0,8%, curva 2 = 0,4% e curva 3 = 0% de estabilizante. Podemos observar que o I 1076 não exerce nenhum efeito foto-estabilizante para as borrachas de EPDM e EPM pois a formação dos produtos contendo grupos carbonílicos não passa por um período de indução. Além disso, as curvas são praticamente coincidentes dentro do erro experimental.

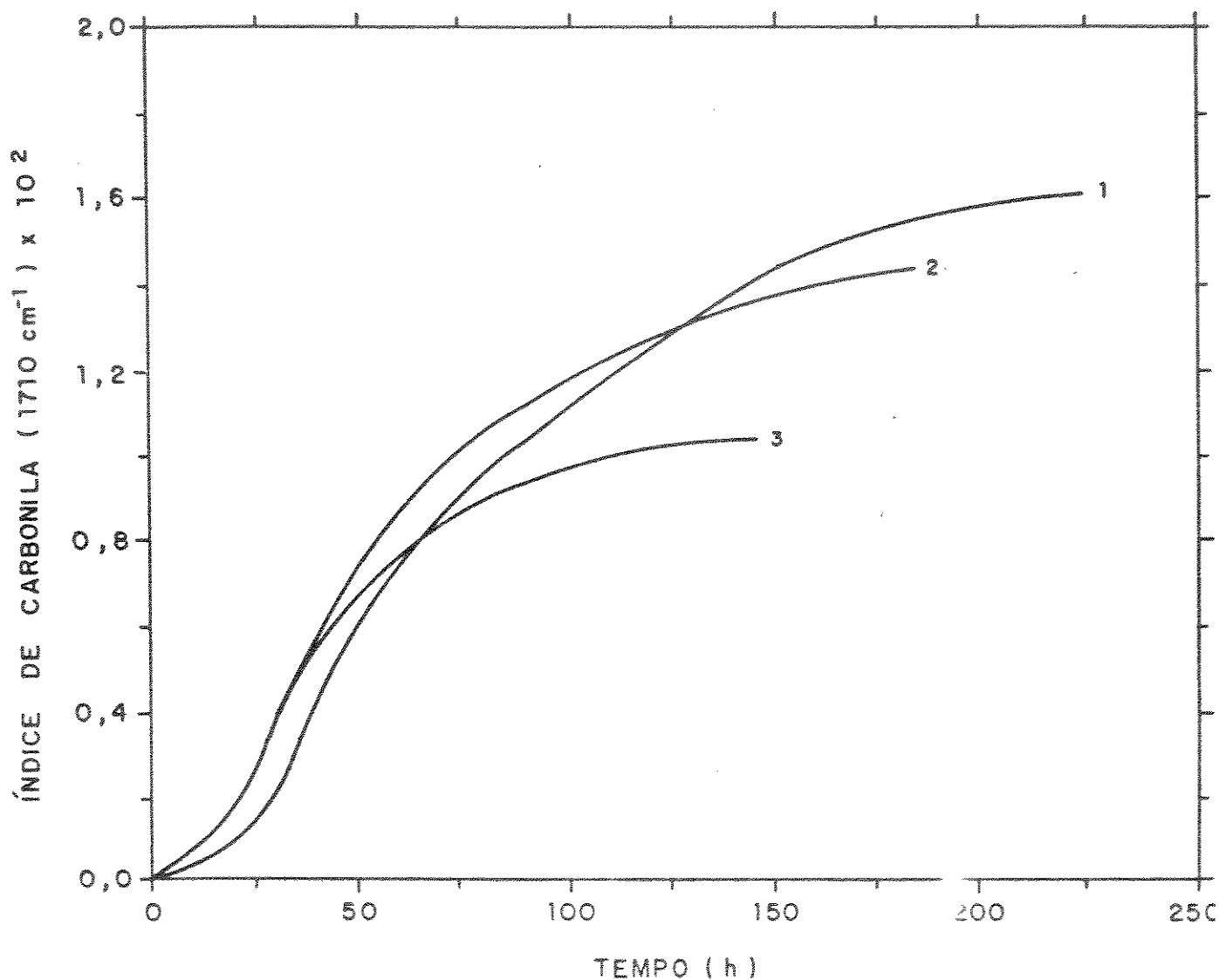


Fig. 37 - Variação do índice de carbonila a 1710 cm^{-1} para borracha de EPDM bruta em função do tempo de irradiação na presença de I 1076, curva 1 = 0,8%; curva 2 = 0,4% e curva 3 = 0%.

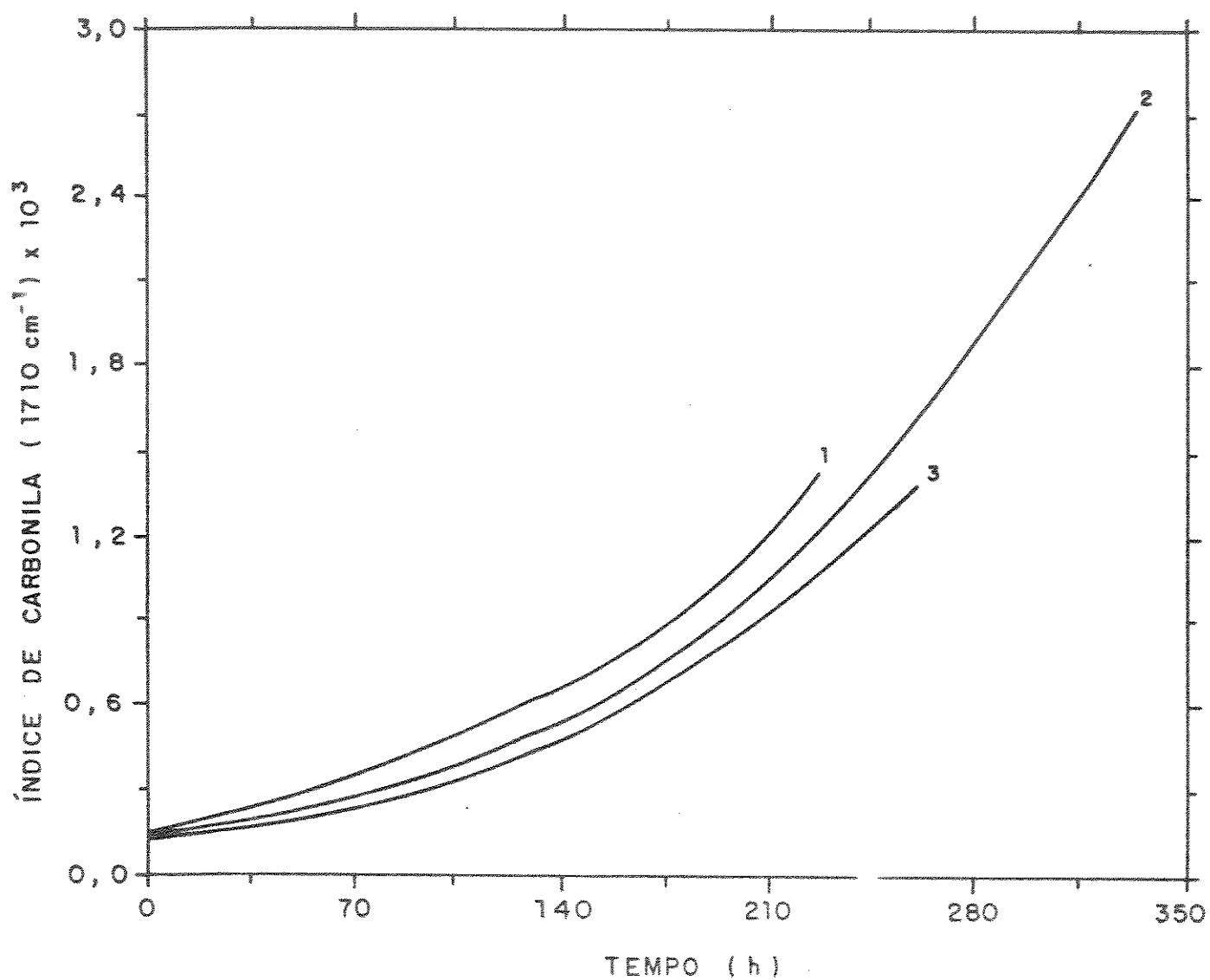


Fig. 38 - Variação do índice de carbonila a 1710 cm^{-1} para borracha de EPM em função do tempo de irradiação na presença de I1076, curva 1 = 0,4%; curva 2 = 0,8% e curva 3 = 0%.

CAPITULO IV

CONCLUSÃO

Acompanhou-se o processo foto-oxidativo da borracha de EPDM a 365 nm através de medidas dos espectros de IV, UV/visível e emissão a intervalos de tempo regulares.

Com os dados obtidos através das medidas do espectro UV/visível, emissão e consumo de oxigênio(37), podemos afirmar que a aceleração do processo foto-oxidativo, formando produtos contendo grupos carbonílicos, carboxílicos e hidroxílicos, para a borracha de EPDM bruta, em comparação com a borracha de EPDM purificada, se deve principalmente à presença de impurezas contidas no polímero. As medidas no espectro de IV não são sensíveis a esse processo e a diferença apresentada pelas curvas de índice de carbonila em função do tempo de irradiação para a borracha bruta e purificada não é significativa. As impurezas contidas na borracha de EPDM são espécies que sofrem processos foto-físicos, ou seja, absorvem e emitem fótons de luz conforme evidenciado nos espectros de emissão. Essas impurezas, absorvem a luz e iniciam o processo de degradação da borracha de EPDM através da formação de radicais livres, os quais participam de uma reação em cadeia com posterior formação dos produtos da degradação.

A foto-oxidação das borrachas de EPDM e EPM pode ser iniciada por benzofenona. O estado excitado das cetonas aromáticas primeiro abstrai átomos de hidrogênio da cadeia do polímero e o foto-iniciador é dimerizado a pinacol na presença de luz. Verifica-se que a medida que ocorre a formação de bandas de absorção na região de 1700 a 1780 cm^{-1} e 3000 a 3400 cm^{-1} referentes a grupos carbonílicos, carboxílicos e hidroxílicos, a banda a 1660 cm^{-1} devido ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ da benzofenona desaparece. Na ausência de luz a formação de produtos contendo grupos carbonílicos, carboxílicos e hidroxílicos continua a aumentar tendendo a estabilizar. Após quatro dias no escuro observa-se a regeneração da benzofenona pelo reaparecimento da banda em 1660 cm^{-1} . A regeneração da benzofenona pode ser explicado pela recombinação de radicais. Aceleração do processo, tanto para o consumo quanto para regeneração da benzofenona para a borracha de EPDM em comparação com EPM pode ser atribuída a presença da insaturação remanescente do monômero diênico.

Quanto à sequência de reações que ocorrem durante o processo foto-oxidativo com a consequente formação de produtos, podemos afirmar que hidroperóxidos se formam na etapa inicial do processo. Esses hidroperóxidos se decompõem formando grupos contendo cetonas e ácidos carboxílicos. Finalmente, a formação de ácido carboxílico ocorre como consequência da formação de cetonas.

A adição de T770 na borracha de EPDM não exerce nenhum efeito estabilizante. Isso se deve em parte ao antagonismo entre o T770 e as impurezas contidas no EPDM. Para a borracha de EPM, a

medida que aumenta a porcentagem de T770 na amostra, aumenta o período de indução do processo. Essa diferença na eficiência de T770 na borracha de EPDM em comparação com EPM pode ser atribuída à presença do dieno. Por outro lado, o I 1076 não exerce nenhum efeito de estabilização tanto para o EPDM quanto para o EPM.

De um modo geral podemos concluir que a presença de aproximadamente 1% de dieno na cadeia do terpolímero EPDM exerce um efeito marcante na sua estabilidade à foto-oxidação. Como consequência disso, novos tipos de aditivos terão que ser desenvolvidos para a estabilização deste polímero na forma crua.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) F.P. Baldwin e G. Ver Strate, Rubber Chem. Technol., 45, 30(1972).
- (2) R.T. Morrissey, Rubber Chem. Technol., 44, 1025(1971).
- (3) L.H. Lee, C.L. Stary e R.G. Engel, J. Appl. Polym. Sci., 10, 1699(1966).
- (4) M. Shaw e A. Tobolsky, J. Polym. Sci., 9, 1937(1971).
- (5) T.C. P. Lee, L.H. Sperling e A. V. Tobolsky, J. Appl. Polym. Sci. 10, 1831(1966).
- (6) M.W. Romney e C.A Pagano, Rubber Chem. Technol., 44, 1080 (1971).
- (7) J.I. Brennan e T.E. Jernym, J. Appl. Polym. Sci., 9, 2749 (1965).
- (8) J.A. Bousquet e J.P. Fouassier, Polym. Degrad. Stab., 5, 113 (1983).
- (9) D.M. Wiles e D.J. Carlsson, Polym. Degrad. Stab., 3, 61 (1980-81).
- (10) G. Geuskens e M.S. Kabamba, Polym. Degrad. Stab., 4, 69 (1982).
- (11) G. Scott, British Polym. J., 16, 271(1984).
- (12) A. Garton, D.J. Carlsson e D.M. Wiles, Dev. Polym. Photochem., 3, 93(1982).
- (13) F.H. Winslom, Pure Appl. Chem., 49, 495(1977).
- (14) G. Geuskens e M.S. Kabamba, Polym. Degrad. Stab. 5, 399 (1983).

- (15) G. Geuskens, F. Debie, M.S. Kabamba e G. Nedelkos, Polym. Degrad. Stab., 5, 313(1984).
- (16) D.J. Carlsson e D.M. Wiles, Macromolecules, 2, 587-(1969).
- (17) S.K.L. Li e J.E. Guillet, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 18, 2221(1980).
- (18) P.S. Panda, J. Appl. Polym. Sci., 18, 2317(1974).
- (19) G.Smetts, Pure Appl. Chem., 42, 509(1975).
- (20) J.A. Bousquet, e J.P. Fouassier, J. Photochem., 20, 53 (1982).
- (21) J.M. Ginhac, J.L. Gardette, R. Arnaud e J. Lemaire, Makromol. Chem. 182, 1017(1981).
- (22) J.A. Bousquet, J. Faure e J.P. Fouassier., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 1685(1979).
- (23) J.A. Bousquet e J.P. Fouassier, J. Photochem, 20, 197(1982).
- (24) J.A. Bousquet e J.P. Fouassier, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 3865(1984).
- (25) J.A. Bousquet, B. Haidar, J.P. Fouassier e A. Vidal., Eur. Polym. J., 19, 135(1983).
- (26) J.A. Bousquet, J.P. Fouassier., Angew. Makromol. Chem. 149, 1(1987).
- (27) Idem 149, 19(1987).
- (28) Ibidem 149, 45(1987).
- (29) Winslow, F.H., Pure Appl. Sci., 49, 495(1977).
- (30) Trozzolo, A.M., Winslow, F.H., Macromolecules, 1, 98(1968).
- (31) S.K. Laurence Li e T. E. Guillet, Macromolecules, 17, 41 (1984).
- (32) M.-A. De Paoli, Eur. Polym. J., 19, 761(1983).

- (33) M.A. Rodrigues, e M.-A. De Paoli, Eur. Polym. J., 21,15 (1985).
- (34) R. Arnaud e J. Lemaire, Polym. Degrad. Stab., 15, 205(1986).
- (35) A. Garton, D.J. Carlsson e D.M. Wiles., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 3245(1980).
- (36) G. Geuskens, comunicação particular.
- (37) M.-A. De Paoli, e G. Geuskens., Polym. Degrad. Stab., 21, 277(1988).
- (38) N.S. Allen, F. Catalina, R.N. Green e W.S. Green, Eur. Polym. J., 22, 49(1986).
- (39) Tibor Kelen, "Polymer Degradation", Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York, (1983), pg. 148.
- (40) N.J. Turro, "Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin, Inc., New York, (1965), pg. 139.
- (41) W. Schnabel, "Polymer Degradation", Mac-Millan Publishing Co. Inc., New York, (1984), 115.
- (42) G. Geuskens, comunicação particular.
- (43) G. Geuskens, G. Delaunois, Q. Lee Vinh e C. David., Eur. Polym. J., 18, 387(1982).
- (44) G. Geuskens e Q. Lee Vinh., Eur. Polym. J., 18, 307(1982).
- (45) G. Geuskens e C. David, Pure Appl. Chem., 51, 2385(1979).
- (46) G. Scott, J. Photochem., 25, 83(1984).
- (47) T. Toda e T. Kurumada., 35, 1(1983).
- (48) J.A. Kuczkowski e J.G. Gillick, Rubber Chem. Technol., 57, 621(1984).
- (49) Idem ref. 39, pg. 187.
- (50) Idem ref. 41, pg. 120.

- (51) G. Scott, British Polym., 16, 279(1984).
- (52) D.J. Carlsson, J.P. Tovborg-Jensen e D.M. Wiles, Makromol Chem., Suppl. 8, 79(1984).
- (53) N.S. Allen, Makromol. Chem., 181, 2413(1980).
- (54) T. Kurumada e H. Ohsawa, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 23, 1477(1985).
- (55) D.M. Wiles, J.P. Tovborg Jensen e D.J. Carlsson, Pure Appl. Chem., 55, 1651(1983).
- (56) N. S. Allen, Makromol. Chem. Rapid. Commun., 1, 235(1980).
- (57) G. Geuskens., Polym. Photochem., 5, 313(1984).
- (58) N.S. Allen "Degradation and Stabilisation of Polyolefins", Applied Science Publishers, London and New York, cap. 7, (1983), pg. 307.
- (59) R. Ballardini, Polym. Degrad. Stab., 7, 41(1984).
- (60) J. Lucki, J. F. Rabek e B. Ranby, Polym. Photochem., 5, 351 1984).
- (61) J. Lucki, Polymer Photochem., 6, 273(1985).
- (62) Y. Yuan, J. Lucki, J.F. Rabek e B. Ranby., Polym. Photochem. 3, 47(1983).
- (63) M.-A. De Paoli, Tese de Livre Docência, UNICAMP, (1982), pg. 61.
- (64) Galen W. Ewing, "Métodos Instrumentais de Análise Química", vol. 1, Editora Edgard Blucher Ltda, USP, (1972), pg. 116.
- (65) Idem ref. 41, pg. 101.
- (66) D.J. Carlsson e D.M. Wiles, Macromolecules, 2, 587(1969).
- (67) Idem 2, 297(1969).
- (68) Idem ref. 39, pg. 141.

- (69) M. Silverstein, G.C. Bassler e T.C. Morrill., "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", Editora Guanabara S.A., Rio de Janeiro, 3. edição, (1979), pg. 65.
- (70) K. Nakamishi, "Infrared Absorption Spectroscopy", Holden-Day, Inc., San Francisco, 2. edição, cap. 2(1977).
- (71) Marco-A. De Paoli, G.W. Schultz e Luiz T. Furlan, J. Appl. Polym. Sci., 29, 2493(1984).