

ESTABILIDADE TÉRMICA DO POLICARBONATO ADITIVADO

C. Saron e M.I. Felisberti

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154.
13083-970 – Campinas - SP, Brasil – e-mail: saron@iqm.unicamp.br

RESUMO

A incorporação de corantes e pigmentos em polímeros tem a finalidade de melhorar principalmente as propriedades estéticas do material. Porém o uso destes aditivos pode afetar diretamente a estabilidade térmica e fotoquímica do material, provocando alterações na vida útil e no desempenho do mesmo. Muitos fenômenos de interação entre o colorante e o polímero são considerados como causas destas mudanças de estabilidade. A estabilidade térmica pode ser avaliada através de parâmetros cinéticos, como por exemplo, energia de ativação, que pode ser calculada a partir da análise termogravimétrica. Utilizando o método de Flynn e Wall para o tratamento dos dados das análises termogravimétricas a diferentes taxas de aquecimento, determinou-se a energia de ativação para a degradação térmica do policarbonato sem aditivos e com quatro colorantes diferentes, sendo estes, dois pigmentos e dois corantes com cores distintas. Entretanto este método não se mostrou adequado para avaliar a cinética de decomposição do PC contendo colorantes. A simples análise das curvas termogravimétricas e da derivada forneceram informações que permitiram demonstrar que os mecanismos de três etapas de decomposição termooxidativa do PC não são afetados pelos colorantes usados, e que alguns atuam como catalisadores, acelerando a decomposição

PALAVRAS-CHAVE: Policarbonato, Decomposição Térmica, Colorantes, Energia de ativação

INTRODUÇÃO

Corantes e pigmentos são extensamente empregados em materiais poliméricos para melhorar características, sobretudo estéticas, exigidas em diversas aplicações comerciais. Porém, a presença destes aditivos pode afetar de maneira drástica a estabilidade térmica ou fotoquímica do material, retardando ou acelerando a degradação do polímero ⁽¹⁻⁹⁾.

Diversos mecanismos são propostos para explicar a ação dos colorantes nos processos degradativos. Estes mecanismos prevêm que o oxigênio e a água podem participar diretamente do processo, através da formação de espécies oxidantes geradas com a participação do colorante ou participar de reações subsequentes de oxidação após o colorante ter sensibilizado a formação de radicais livres no polímero ⁽³⁻⁶⁾.

A ação dos colorantes na estabilidade degradativa de polímeros pode ser verificada através da avaliação da cinética de degradação. A termogravimetria (TGA) é uma técnica muito usada para a determinação de parâmetros cinéticos, devido a sua simplicidade e inúmeras informações que podem ser obtidas de um simples experimento. A partir de dados termogravimétricos é possível obter parâmetros como energia de ativação e ordem de reação ⁽¹⁰⁻¹²⁾.

Três métodos termogravimétricos são normalmente utilizados para a determinação de parâmetros cinéticos: termogravimetria isotérmica, na qual a perda de massa é analisada em função do tempo a uma temperatura constante, termogravimetria semi-isotérmica, na qual a amostra é aquecida em uma série de temperaturas diferentes e termogravimetria dinâmica, na qual a amostra é submetida a uma rampa de aquecimento em diferentes taxas ⁽¹¹⁾.

Métodos de determinação de parâmetros cinéticos, como o desenvolvido por Flynn e Wall ⁽¹³⁾, que utilizam análise termogravimétrica isotérmica ou a taxas de aquecimento constante são os preferidos por requerem menor tempo de experimento. Entretanto, o método de Flynn e Wall é limitado para decomposições de estágios simples e de cinéticas de primeira ordem ⁽¹³⁾.

O método de Flynn & Wall requer três ou mais determinações à diferentes taxas de aquecimento, usualmente entre 0,5 e 50 °C/min. ⁽¹³⁾. O modelo assume como base a equação geral de cinética química:

$$d\alpha/dt = Z \exp (-E_a/RT) (1-\alpha)^n \quad (1)$$

Onde : α = conversão
 t = tempo (segundos)
 Z = fator pré-exponencial (1/segundos)
 E_a = energia de ativação (J/ mol)
 R = Constante dos gases (8,314 J/mol k)
 n = ordem de reação (dimensional)

Segundo o modelo Flynn e Wall, a energia de ativação é dada por:

$$E_a = -R \frac{d \ln \beta}{b \, d(1/T)} \quad (2)$$

Onde: b = constante assumindo $n = 1$
 β = taxa de aquecimento (°C/min)
 T = temperatura de perda de massa (°C)

A equação 2 permite o cálculo da energia de ativação a partir de dados obtidos por termogravimetria.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade térmica do policarbonato sem aditivos e contendo quatro colorantes diferentes, dois pigmentos e dos corantes, através de análises termogravimétricas em atmosfera oxidante.

MATERIAIS E MÉTODOS

O policarbonato utilizado no experimento foi fornecido na forma de pó pela GE Plastic South America. Os colorantes, também na forma de pó, foram fornecidos pela Ciba Especialidades Químicas Ltda. Para a realização do experimento, os colorantes foram incorporados ao polímero através de uma pré-mistura inicial na concentração de 1% m/m. As pré-misturas dos pós foram processados em uma extrusora monorosca Wortex com misturador Madock, L/D =32, na faixa de temperatura de 220 a 250 °C e 80 rpm de rotação da rosca para propiciar a dispersão/solubilização dos colorantes. A tabela I apresenta a identificação, de acordo a cor, das amostras obtidas, assim como características dos colorantes utilizados.

Tabela I: Identificação das amostras de policarbonato.

amostra	Colorante	Classificação química do colorante	Nome comercial do colorante
PC	não contém	-----	-----
PC-amarelo	Pigmento	Vanadato de bismuto	Irgacolor 2GTM
PC-vermelho	Pigmento	Azo de condensação	Cromophtal BN
PC-azul	Corante	Ftalocianina de cobre	Oracet G
PC-alaranjado	Corante	Antraquinona	Oracet GHS

As análises termogravimétricas foram realizadas de amostras obtidas diretamente do processo de extrusão na forma de grânulos com massa aproximada de 5 mg, sendo conduzidas em um equipamento TGA-2050, utilizando ar sintético (10 mL/min) como gás de purga. Para cada amostra foram feitos experimentos à taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min, da temperatura ambiente até 700 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Quando o policarbonato é submetido à decomposição térmica, ocorre um rearranjo do grupo carbonato, originando um grupo éter na cadeia principal e um grupo carboxílico na posição orto do anel aromático do bisfenol A. Reações subsequentes, envolvendo o éter levam à reticulação com perda de CO_2 ⁽¹⁴⁾. Esta etapa de decomposição deve corresponder à primeira deflexão na curva de TGA que ocorre entre 400 e 550° C e resulta em um material reticulado com cerca de 40% da massa original do polímero (figura 1). A segunda deflexão observada nas curvas de TGA deve ser resultante de reações oxidativas do material reticulado formado, gerando compostos voláteis. À medida que a taxa de aquecimento aumenta, a temperatura de decomposição das amostras desloca-se para valores maiores

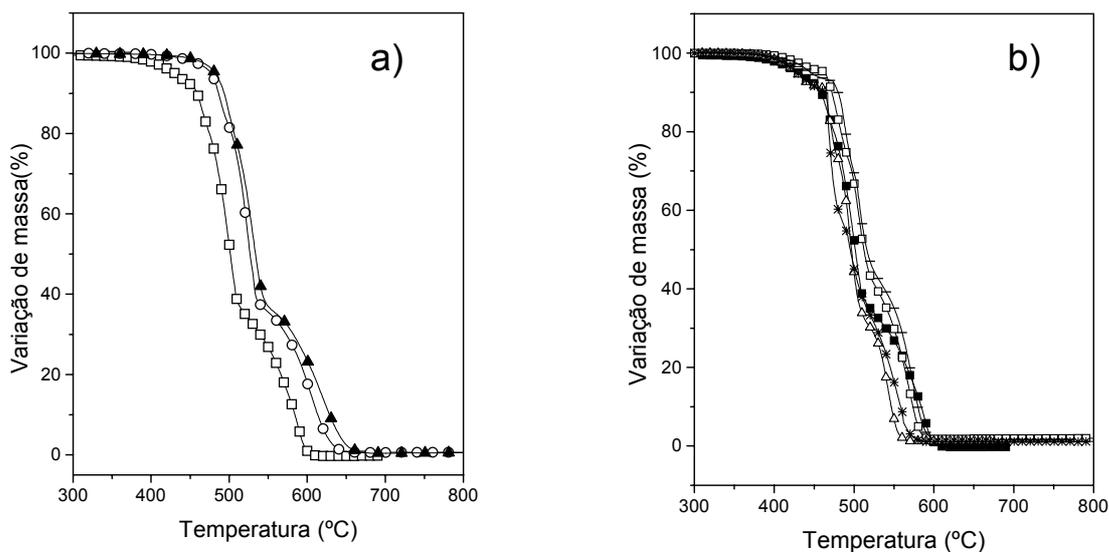


Figura 1: Curvas termogravimétricas: a) policarbonato nas taxas de aquecimento de: 5 °C/min (□), 10 °C/min (○) e 15 °C/min (▲); b) coradas ou pigmentadas, nas taxas de aquecimento de 5 °C/min: PC-azul (Δ), PC-vermelho (*), PC (■), PC-amarelo (□) e PC-alaranjado (†).

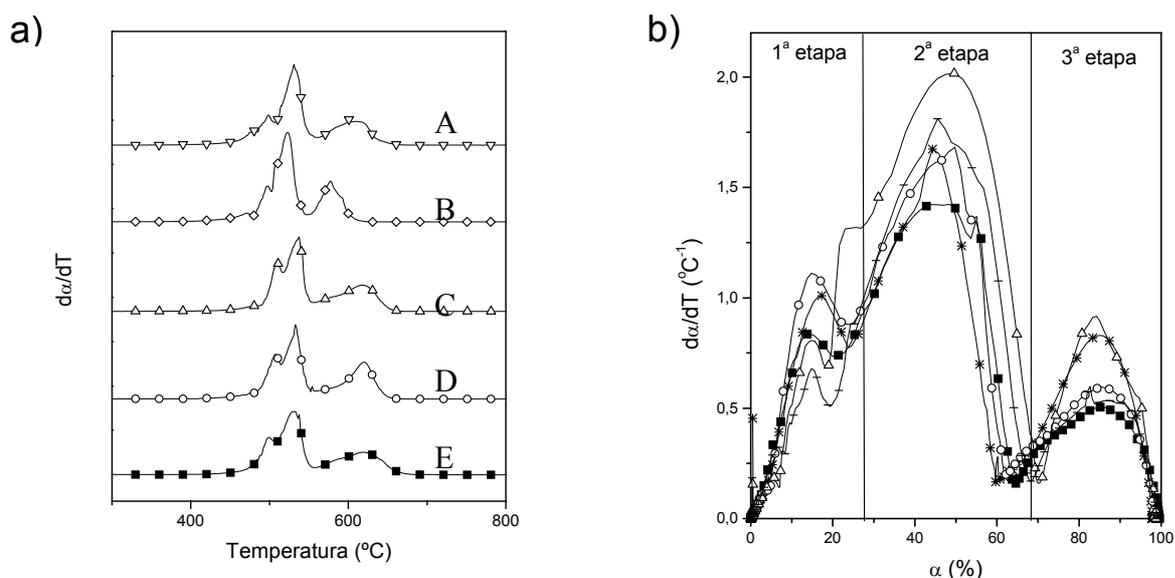


Figura 2: Análise diferencial de conversão por temperatura à taxas de 15 °C/min em função de: a) temperatura: PC-vermelho (A), PC-azul (B), PC-alaranjado (C), PC-amarelo (D) e PC (E); b) conversão: PC (■), PC-vermelho (†), PC-azul (Δ), PC-amarelo (*) e PC-alaranjado (○).

A figura 2a apresenta a taxa de perda de massa ou de conversão (α) em função da temperatura, na qual é possível verificar a existência de pelo menos três processos distintos de perda de massa em todas as amostras, o que não foi possível perceber nas curvas termogravimétricas mostradas na figura 1. A temperatura em que estes processos ocorrem depende do colorante utilizado. A figura 2b mostra a taxa de conversão em função da conversão. Cada etapa de decomposição apresenta taxa máxima de conversão em intervalos de temperatura (figura 2a) e conversão (figura 2b) praticamente independentes da presença do colorante. Este fato indica que não há alterações no mecanismo de decomposição do PC. Entretanto, a taxa máxima de conversão, dado pelo máximo dos picos das curvas da figura 2b, é influenciada pelo colorante. Por exemplo, para a primeira etapa de decomposição, que ocorre na faixa de temperatura de 470 °C a 510 °C e de conversão de 0 a 25%, a ordem de taxa de decomposição oxidativa é: PC-alaranjado > PC-amarelo > PC > PC-azul > PC-vermelho. Para a segunda etapa, ocorrendo entre 510 °C e 550 °C e conversão de 25 a 70%, a ordem de taxa de decomposição é: PC-azul > PC-vermelho > PC-amarelo ~ PC-alaranjado > PC. Finalmente, para a terceira etapa, ocorrendo entre 550 e 700 °C e conversões entre 70 e 100%, a ordem de taxa de decomposição oxidativa é: PC-azul > PC-amarelo > PC-alaranjado > PC-vermelho ~ PC.

Embora as diferenças nas taxas de decomposição sejam pequenas, elas deixam claro a influência complexa dos colorantes que estão presentes na concentração de 1%.

O método de Flynn e Wall se baseia no modelo isoconversional: a uma dada conversão o mecanismo de reação é o mesmo, independente da temperatura em que ocorra. Desta forma, é necessário determinar a temperatura em que se verifica uma dada conversão em condições experimentais de diferentes taxas de aquecimento. Assim, o cálculo de energia de ativação a uma determinada conversão (perda de massa) pode ser feito à partir do coeficiente angular das retas obtidas em gráficos de $\ln\beta$ em função $1/T$ ⁽¹⁵⁾, conforme a equação 2.

A figura 3 ilustra as curvas de $\ln\beta$ em função de $1/T$ em diferentes conversões para a amostra de policarbonato sem aditivos.

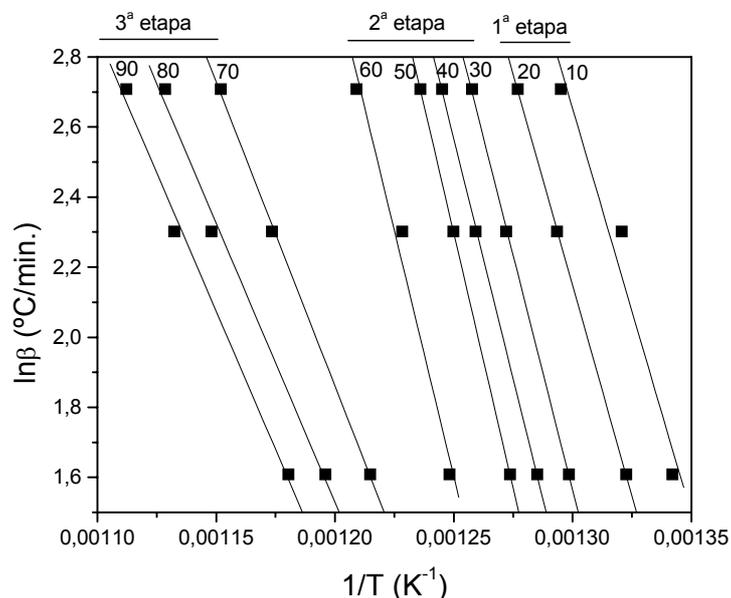


Figura 3: Aplicação do método de Flynn-Wall para o PC-amarelo.

Para todas as amostras a regressão linear resultou um coeficiente de correlação em torno de 0,99, mostrando que a dispersão dos pontos experimentais foi baixa.

A figura 4 mostra a energia de ativação em função da conversão.

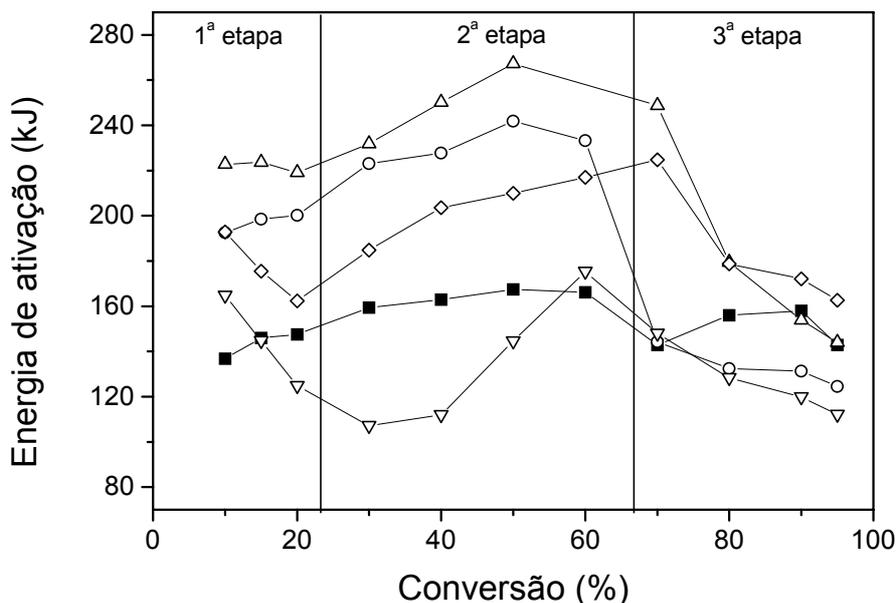


Figura 4: Energia de ativação para a decomposição do policarbonato em função da conversão: PC (■), PC-vermelho (□), PC-azul (◇), PC-amarelo (○) e PC-alaranjado (△).

Excetuando o corante antraquinona (alaranjado), todos os demais colorantes causaram um aumento da energia de ativação para a primeira e segunda etapas de decomposição. A terceira etapa apresenta um comportamento mais complexo. Portanto, esperava-se que a taxa de decomposição para um dado sistema PC-colorante fosse maior do que para o PC, para taxa de aquecimento constante, o que não se verifica. A comparação entre o comportamento da energia de ativação com a conversão (figura 4) e da taxa de conversão pela conversão (figura 2b) mostra claramente esta contradição. Nas faixas de conversão em que ocorre aumento de taxa de conversão, também ocorre aumento de energia de ativação.

A questão é: como explicar a contradição observada? A resposta a esta questão tem base nos dados experimentais e nas condições de contorno impostas pelo modelo usado no cálculo de energia de ativação. Primeiramente, as curvas de taxa de conversão foram obtidas derivando diretamente os dados experimentais de porcentagem de perda de massa por temperatura. Portanto, refletem o comportamento real. Em segundo lugar, o modelo de Flynn e Wall parte do pressuposto que a ordem de reação é 1. Certamente este não é o caso da decomposição do policarbonato que envolve múltiplas etapas. Além desta limitação do modelo, a condição experimental utilizada de taxa de aquecimento de 15 °C/min pode ter sido muito alta e sabe-se que quanto maior a taxa de aquecimento, maior a sobreposição dos processos de perda de massa, o que invalida o pressuposto de que para uma mesma conversão o mecanismo envolvido no processo é o mesmo. Apesar destas limitações, de modelo e de condições experimentais, é espantosa a correlação dos dados mostrados na figura 3.

CONCLUSÕES

Diante dos resultados, pode-se concluir que o método de Flynn e Wall não se mostrou adequado para avaliar a cinética de decomposição do PC contendo colorantes. A simples análise das curvas termogravimétricas e de derivada fornecem informações que permitem demonstrar que mecanismos de três etapas de decomposição termooxidativa do PC não são afetadas pelos colorantes usados, e que alguns atuam como catalisadores, acelerando a decomposição.

AGRADECIMENTOS

FAPESP (processo 00/14722-8), Ciba Especialidades Químicas Ltda e GE Plastic South America.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. Pospíšil, Z. Horák, Z. Kruliš, S. Nešpůrek e S. Kuroda, *Polym. Degrad. Stab.* **65** (1999), 405-414.
2. Pospíšil J., Nešpůrek S., *Prog. Polym. Sci.* **25** (2000) 1261-1335.
3. N. S. Allen, M. Edge, T. Corrales, A. Childs, C. M. Liauw, F. Catalina, C. Peinado, A. Minihan, D. Aldcroft, *Polym. Degrad. Stab.* **61** (1998), 183-199.
4. G. S. Egerton, *J. Soc. Dyers Col.* **63** (1947), 161-165.
5. C. H. Bamford, J. S. Dewar, *Nature* **163** (1949), 214-215.
6. J. J. Moran, H. I. Stonehill, *J. Chem. Soc.* (1957) 765-778.
7. J. M. Peña, N. S. Allen, M. Edge, C. M. Liauw, B. Valange, *Polym. Degrad. Stab.* **72** (2001) 259-270.
8. N. S. Allen, *Polym. Degrad. Stab.* **44** (1994), 357-374.
9. C. Tanielian, R. Mechin, M. Shakerullah, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **64** (1992) 191-199.
10. F. Fraga, E. R. Núñez, *J. Appl. Polym. Sci.* **80** (2001), 776-782.
11. F. Fraga, E. R. Núñez, *J. Appl. Polym. Sci.* **83** (2002), 1692-1696.
12. J. H. Flynn, L. A. Wall, *J. Polym. Sci. Pol. Lett.*, **4**, 19 (1966), 323-330.
13. TA Instruments Application TA-075.
14. L. H. Tagle, F. R. Diaz, C. Margozzini, *J. Therm. Analysis*, **36** (1990), 2521-2527.
15. C. Gamlin, N. Dutta, N. R. Choudhury, D. Kehoe, J. Matisons, *Thermochem. Act.*, **367/368** (2001), 185-193.

THERMAL STABILITY OF THE ADDITIVATED POLYCARBONATE

C. Saron e M.I. Felisberti

*Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154.
13083-970 – Campinas - SP, Brasil – e-mail:saron@iqm.unicamp.br*

ABSTRACT

Dyes and pigments improve mainly the esthetics properties of polymers. However, these additives may affect the thermal and photochemical material stability, causing changes in the life time and performance itself. The thermal stability of polycarbonate without additives and with four different colorants, two pigments and two dyes was evaluated by thermogravimetric analysis using the Flynn and Wall method. This method turned to be unappropriate to this purpose. The curves of the thermogravimetric analysis and their derivative allow to demonstrate that the mechanisms of the three stage of the thermooxidative decomposition of PC are not influenced by colorants and some colorants also act as catalyst.

Key-Words: Polycarbonate, Thermal Decomposition, Colorants, Activation Energy