

CONTRIBUIÇÃO DO TGA PARA ANÁLISE QUANTITATIVA EM COMPOSTOS DE NR/SBR

Os métodos de análise instrumental têm recebido muita atenção nos últimos anos para o controle de qualidade de materiais, sendo que as técnicas de FTIR e TGA são bastante empregadas na caracterização de materiais poliméricos. Neste trabalho investigou-se uma metodologia para análise quantitativa em compostos vulcanizados de NR/SBR por TGA. A análise quantitativa por FTIR foi usada como referência pois este método já é usado para tal fim. No método de TGA investigado foi possível separar os eventos de cada polímero e portanto, determinar a quantidade de cada um deles no composto. Os resultados obtidos tanto por FTIR como por TGA mostraram um comportamento linear, fato desejável para proceder a uma análise quantitativa.

Introdução

A espectrometria de infravermelho (FTIR) e a análise termogravimétrica (TGA) são bastante utilizadas para a investigação qualitativa e quantitativa de materiais orgânicos, inorgânicos, poliméricos, etc. Estas técnicas são usadas tanto na pesquisa e desenvolvimento como também no controle de qualidade dos materiais e dos produtos comerciais. A técnica de FTIR é relativamente simples e versátil para trabalhar com os mais diversos tipos de amostras. A análise termogravimétrica também é muito prática e fornece informações sobre a composição dos materiais e a sua estabilidade térmica. Nesta técnica a massa de uma substância é medida em função de um programa de temperatura controlada ^[1].

Estudos sobre a determinação da composição dos materiais tem sido reportados e muitas tentativas tem sido feitas para combinar técnicas analíticas com o propósito de conseguir maiores informações sobre os materiais ^[1-5].

Numa análise quantitativa é importante remover os interferentes. Compostos de borracha usualmente apresentam muitos aditivos que podem complicar a análise, desta forma, estes aditivos devem ser removidos para não interferirem na determinação quantitativa.

Neste trabalho foi investigada uma metodologia para a determinação da proporção dos elastômeros de compostos vulcanizados carregados e não carregados de borracha natural (NR) e copolímero de estireno-butadieno (SBR). A análise dos compostos foi realizada tanto por FTIR como por TGA.

O principal interesse pelo método de TGA é a possibilidade de eliminar o tratamento da amostra para retirada de interferentes e também diminuir o tempo de análise, além das informações complementares que cada técnica pode fornecer.

Experimental

Todos os aditivos usados foram produtos comerciais. Compostos de NR/SBR, carregados ou não com negro-de-fumo, foram preparados usando um misturador aberto de laboratório (Modelo MCL-Copé) conforme procedimento regular. Inicialmente foram preparados dois "masterbatches" de cada borracha com os aditivos conforme mostra a Tabela 1. Com eles foram preparados compostos em proporções pré-estabelecidas no misturador aberto.

Todos os compostos foram vulcanizados a 160°C e o tempo de vulcanização foi obtido por curva reométrica.

TABELA 1- COMPONENTES USADOS NESTE TRABALHO.

Componentes	phr (per hundred rubber)		Proporção % Compostos NR/SBR	
	Master NR	Master SBR	Teórico Calculado*	Nominal
NR (GEB1)	100	-	21/79	20/80
SBR	-	100	41/59	40/60
ZnO	5		61/39	60/40
Ác. Esteárico	2		71/29	70/30
TBBS	1			
Enxofre	1			

*Considerando os constituintes não elastoméricos (determinado por extração)

Nos compostos "carregados" foram incorporados 50phr de negro-de-fumo do tipo N550. A análise quantitativa por FTIR foi realizada usando um espectrômetro de Infravermelho (Spectrum 1000, Perkin Elmer) e a análise termogravimétrica utilizou um TGA (Q500, TA Instruments). Uma quantidade aproximada de 2g de cada composto vulcanizado foi cortada em pequenos pedaços e extraídos com acetona ^[6]. A borracha extraída foi seca em estufa.

Para a análise por FTIR as amostras foram pirolisadas ^[3,7] e o óleo obtido foi colocado sobre um cristal de KBr obtendo-se um filme fino

conforme metodologia adotada por nosso laboratório. Foram monitoradas a altura total dos picos de absorvância a 909 cm^{-1} , 887 cm^{-1} e 700 cm^{-1} . No método de FTIR a razão conhecida de NR/SBR foi plotada contra a razão das absorvâncias dos picos selecionados.

Na análise termogravimétrica, a curva de DTG foi utilizada com intuito de melhorar a visualização dos eventos de degradação como também para poder associá-la ao respectivo polímero. A temperatura do pico da DTG pode ser atribuído a temperatura que corresponde ao estágio de máxima perda de peso, que é uma importante informação sobre o material.

Resultados e Discussões

A Figura 1 mostra os respectivos espectros de FTIR de NR, SBR e de um composto de NR/SBR (60/40). Observa-se que o pico em 887 cm^{-1} está presente somente no espectro relativo a NR e os picos em 908 cm^{-1} e 700 cm^{-1} estão presentes no espectro de SBR. Estes picos foram monitorados e plotados contra os valores conhecidos de NR/SBR.

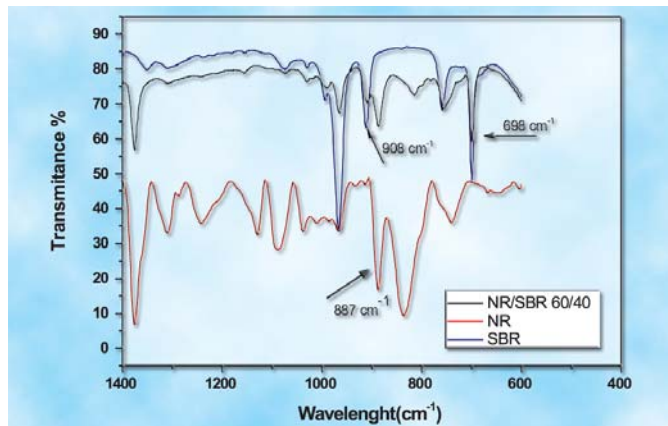


Fig. 1: Espectros de FTIR de NR, SBR e de um composto de NR/SBR (60/40).

Os resultados de FTIR apresentaram um comportamento linear na região entre 20% e 70% de NR presente nos compostos. Pode-se observar na Figura 2 que os resultados obtidos tanto nas amostras carregadas ou não são equivalentes.

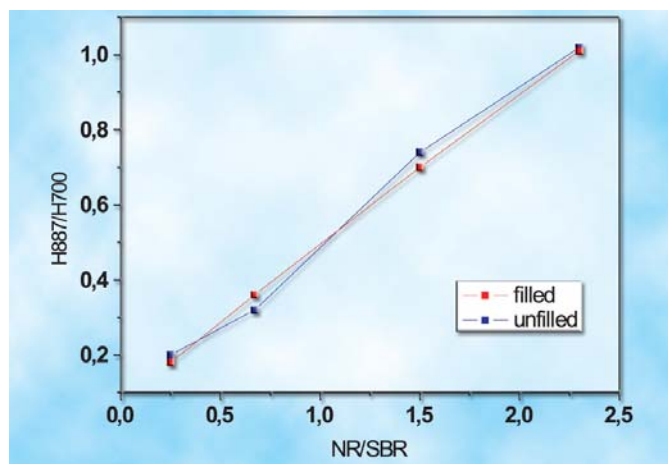


Fig. 2: Comportamento de compostos de NR/SBR por FTIR

A Figura 3 mostra a curva de DTG obtida conforme o método ASTM D6370-99^[8] e pelo método desenvolvido em nosso laboratório. Como foi observado nesta figura, com o método desenvolvido foi obtido uma boa resolução dos eventos térmicos, fato que poderá possibilitar a quantificação do conteúdo de NR/SBR presente nos compostos.

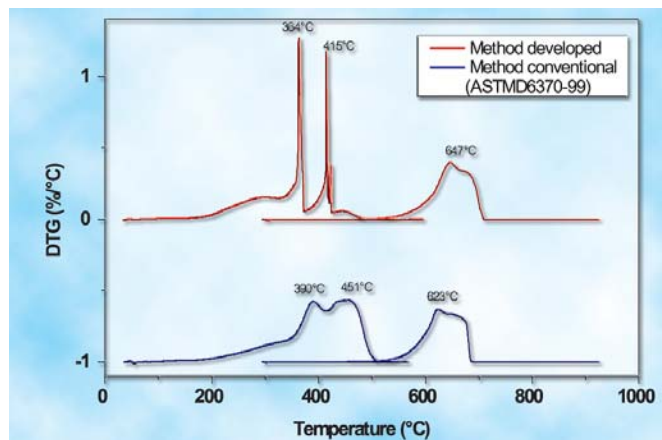


Fig. 3: Curvas de DTG conforme o método convencional e o método desenvolvido

Observa-se na Figura 4 as curvas de DTG de NR, SBR e do composto de NR/SBR (60/40) usando o método que foi desenvolvido. A NR apresenta perda de peso em 337°C , 352°C e 388°C , enquanto que na SBR a perda de peso ocorre em 378°C , 412°C e 433°C . Quando elastômeros de NR e SBR são misturados observa-se um deslocamento no pico da DTG.

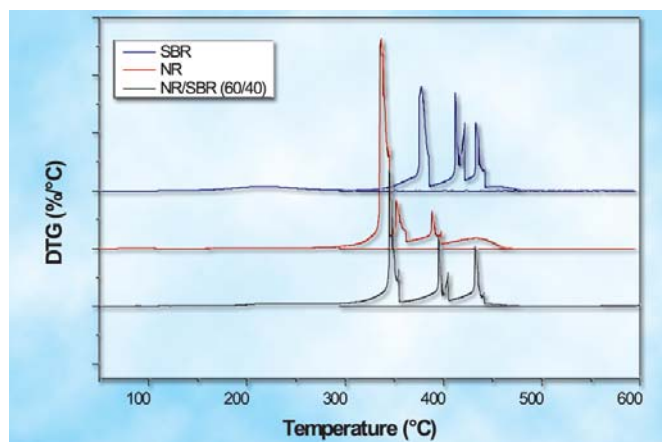


Fig. 4. Curvas de DTG de NR, SBR e o composto não carregado NR/SBR (60/40).

Os resultados mostraram que em taxas de aquecimento baixas os picos de DTG em compostos de NR/SBR carregados estão situados em temperaturas similares aos picos de DTG correspondentes aos elastômeros NR e SBR. Desta forma facilmente pode-se atribuir o evento ao correspondente elastômero, além de quantificá-lo.

Nas curvas de DTG dos compostos nota-se um pequeno deslocamento para valores mais altos de temperatura quando a quantidade

de NR presente foi diminuída. Isto pode ser devido a uma estabilização térmica causada pelo SBR presente no composto. A Tabela 2 mostra o deslocamento máximo do valor de temperatura relativo a perda de peso de cada amostra analisada.

Tabela 2 - Picos de DTG em compostos não carregados de NR, SBR e NR/SBR.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3
NR cru	337°C	352°C	388°C
NR masterbatch	338°C	369°C	408°C
NR vulcanizado	337°C	371°C	424°C
SBR cru	378°C	412°C	433°C
SBR masterbatch	386°C	410°C	414°C
SBR vulcanizado	433°C	438°C	445°C
NR/SBR60/40 vulc.	345°C	395°C	432°C
NR/SBR20/80 vulc.	360°C	405°C	431°C

Um estudo utilizando negro-de-fumo como carga foi realizado usando o procedimento de mistura mencionado anteriormente no qual adicionou-se 50 phr de N550.

A principal diferença observada foi em relação a degradação do negro-de-fumo próximo a 600°C, com resolução dos eventos da degradação dos polímeros tão boa quanto antes. Portanto, é possível monitorar cada elastômero por FTIR e por TGA em misturas contendo NR e SBR, desde que os interferentes, caso presentes, sejam removidos.

A Figura 5 mostra a curva de DTG de amostras carregadas com negro-de-fumo e não carregadas.

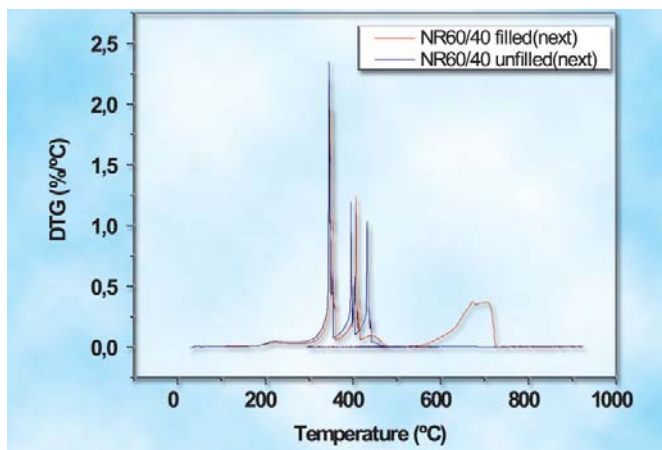


Figura 5: Curvas de DTG de compostos de NR/SBR (60/40) carregados e não carregados.

Os resultados de TGA (Fig. 6) mostraram um comportamento linear como também foi observado nas análises de FTIR, confirmando que ambas as técnicas são sensíveis a composição de NR e de SBR nos compostos.

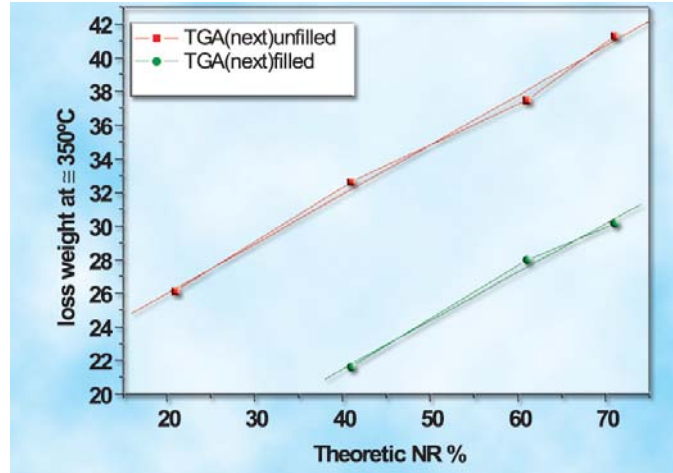


Fig.6: Comportamento de compostos de NR/SBR por TGA

Conclusões

Neste trabalho foi possível verificar que as técnicas de FTIR e TGA podem ser empregadas para a análise quantitativa em compostos de NR/SBR. Considerando que a análise qualitativa é realizada primeiramente e que o FTIR é um bom instrumento tanto para este tipo de análise quanto para a análise quantitativa, este tem sido a primeira escolha e o TGA utilizado como confirmação, a partir do qual outras informações também podem ser obtidas. Compostos carregados com negro-de-fumo comparados aos não carregados não mostraram o mesmo comportamento, especialmente por TGA. Este aspecto tem sido considerado na análise quantitativa. Neste trabalho observou-se que a análise quantitativa por TGA em compostos de borracha vulcanizados não é tão simples e requer o desenvolvimento de uma metodologia analítica para determinação de tal aspecto.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos seus colegas do Centro Tecnológico de Polímeros - SENAI pela ajuda e contribuição.

Referências Bibliográficas

- 1 GRASELLI J. G.; MOCADLO, S. E.; MOONEY, J. R. Applied Polymer Analysis and Characterization. New York: Hanser, 1987.
- 2 SHIELD, S. R.; GHEBREMESKEL, G. N. Determination styrene content of SBR. Rubber World, Akron, v.223, n.2, p.24, nov. 2000.
- 3 SICHINA, W. J. PETech-38 Thermal Analysis. Perkin Elmer: 2000.
- 4 LOADMAN, M.F.R. Analysis of polybutadiene in vulcanized blends with natural rubber. NR Technology, Herford, v.17, n.3, p.50-53, 1986.
- 5 YANG, J., KALIAGUNE, S., ROY, C. YANG, J; KALIAGUNE, S; ROY, C. Improved quantitative determination of elastomers in tire rubber by kinetic simulation of DTG curves. Rubber Chemistry and Technology, Akron, v.66, n.2, p.213-229, may/jun. 1993.
- 6 ASTM D 297. Standard test methods for rubber products: chemical analysis. West Conshohocken: ASTM, 2000.
- 7 ASTM D 3677. Standard test methods for rubber: Identification by infrared spectrophotometry. West Conshohocken: ASTM, 1995.
- 8 ASTM D 6370. Standard test methods for rubber: compositional analysis by thermogravimetry TGA. West Conshohocken: ASTM, 1999

REFERÊNCIAS

- Adriana Tedesco** - Mestre em Química. Técnica em Desenvolvimento do Centro Tecnológico de Polímeros SENAI.
- Nilso José Pierozan** - Mestre em Química. Supervisor de Serviços Técnico e Tecnológico do CETEPO.
- Cristiane K. Santin** - Mestre em Química.