

Estudos Sobre a Cinética de Decomposição Térmica do Poli(Sulfeto de Fenileno)

Laércio G. Lage e Yoshio Kawano

Resumo: A cinética de decomposição térmica do poli(sulfeto de fenileno) (PPS) foi estudada através da termogravimetria (TG). Duas amostras comerciais de PPS foram utilizadas neste trabalho: Ryton, da Philips Petroleum, e Fortron, da Hoechst-Celanese. Os parâmetros cinéticos, isto é, a energia de ativação e o fator pré-exponencial de Arrhenius, foram calculados através de três métodos diferentes. Os resultados aqui apresentados concordaram com os dados da literatura. A estimativa do tempo de meia-vida do polímero também foi feita, mostrando que o Fortron é mais estável termicamente que o Ryton.

Palavras-chave: *Poli(sulfeto de fenileno), termogravimetria, cinética, energia de ativação, tempo de meia-vida.*

Introdução

O poli(sulfeto de fenileno) (PPS) é um homopolímero linear, termoplástico e semi-cristalino^[1-2]. A sua fórmula estrutural está representada na Figura 1.

O PPS possui boa estabilidade térmica, alta resistência química, baixa absorção de água e boas propriedades mecânicas. Alguns estudos tem sido feitos na tentativa de melhorar suas propriedades mecânicas^[3-4], bem como na tentativa de torná-lo um polímero condutor^[5-6]. Atualmente, o seu emprego vai desde o setor eletro-eletrônico, passando pelo automobilístico, de eletrodomésticos, petroquímico e de utensílios de cozinha.

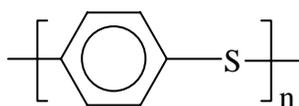


Figura 1. Fórmula estrutural do PPS.

Uma das crescentes aplicações do PPS no Brasil se dá na área de tintas anti-aderentes à base de água, a fim de empregá-las em utensílios de cozinha. Para a fabricação de tintas anti-aderentes utilizam-se resinas de poli(amida-imida) (PAI), poli(etileno sulfona) (PES) ou PPS, todas em conjunto com politetrafluoroetileno (PTFE). As tintas formuladas com PES ou PAI possuem uma resistência mecânica superior às baseadas em PPS; todavia, as formuladas com PPS possuem uma maior resistência térmica, além de não utilizarem solventes orgânicos para sua dispersão^[1].

Devido aos usos e propriedades do PPS, tem-se aumentado o interesse no conhecimento do seu comportamento em condições extremas^[2,7-8]. O estudo cinético de decomposição térmica de materiais através da termogravimetria (TG) tem sido uma ferramenta útil para a estimativa do tempo de meia-vida do polímero em determinadas condições, bem como calcular os parâmetros cinéticos envolvidos

no processo^[9-10]. Alguns fatores são determinantes para o cálculo destes parâmetros, como as condições experimentais (massa da amostra, tipo de cadinho, razão de aquecimento e atmosfera) e o método de cálculo empregado. A necessidade de padronizar tais fatores levou a ASTM a propor uma norma (ASTM E 1641-94) para o estudo cinético através de TG^[11]. Em vista dos parâmetros calculados serem dependentes do método de cálculo, optou-se neste trabalho a utilização de 3 métodos diferentes: o método proposto pela ASTM (método 1), o método disponível no “software” do aparelho de TG^[12] (método 2) e o método de Kissinger^[13] (método 3).

Os métodos 1 e 2 possuem o mesmo princípio: o cálculo da energia de ativação em diferentes graus de conversão da amostra, com diferentes razões de aquecimento. Ambos são métodos integrais, baseados no método de Ozawa-Flynn-Wall^[14-15]. A diferença entre eles é que o método 1 foi simplificado a fim de poder ser empregado com cálculos facilmente executáveis, enquanto que o segundo requer o uso do programa computacional. Uma limitação do método 1 é a de ser aplicável em amostras que possuam uma única etapa de decomposição e cuja cinética deva ser de primeira ordem. Esta última limitação também faz parte do método 2.

O método 3 é um método diferencial e a energia de ativação é calculada no ponto onde a taxa de reação é máxima, com diferentes razões de aquecimento. Este método possui a vantagem de não ter limitação quanto ao número de etapas, além de ser possível calcular também a ordem de reação.

As equações que descrevem cada método são as seguintes:

-Para o método 1 (ASTM)^[11]:

$$\log q = - (E_c b/R) (1/T) \quad (1)$$

$$A = - \ln(1 - \alpha) 10^3 / (E_r / Rq') \quad (2)$$

onde q é a razão de aquecimento; E_c a energia de ativação estimada; b uma variável de iteração; R a constante dos gases, T a temperatura absoluta, A o fator pré-exponencial de Arrhenius, α o grau de conversão, a o valor aproximado de integração, E_r o valor convergido de energia de ativação e q' o valor médio entre as razões de aquecimento empregadas. O cálculo de E_c é feito para cada grau

de conversão e é repetido diversas vezes, mudando o valor de b , até atingir uma diferença menor de 1% entre os resultados, onde passa a chamar-se E_r , calculando-se então o valor de A .

-Para o método 2 (programa TG)^[12]:

$$\log q \approx \log \{ A E_a / R [d\alpha / f(\alpha)] \} + 2,315 - (0,457/R) E_a (1/T) \quad (3)$$

onde E_a é a energia de ativação. O cálculo é feito para cada grau de conversão.

Para o método 3 (Kissinger)^[13]:

$$\ln(q_{\max} / T_{\max}^2) = (-E_a / R)(1/T_{\max}) + \ln[(AR/E_a)n(1-\alpha)^{n-1}] \quad (4)$$

onde n é a ordem de reação e o sub-índice \max indica que os valores são tomados onde a taxa de reação é máxima.

A energia de ativação é proporcional ao coeficiente angular das retas obtidas dos gráficos de $\log q$ versus $1/T$ (métodos 1 e 2) ou de $\ln(q_{\max} / T_{\max}^2)$ versus $1/T_{\max}$ (método 3).

Os objetivos deste trabalho foram o de comparar o comportamento e a estabilidade térmica de dois tipos de amostras comerciais de PPS: Ryton, fabricado pela Philips Petroleum, e Fortron, pela Hoechst-Celanese, utilizando a técnica de TG para aquisição de dados, e a comparação de resultados obtidos através de diferentes métodos de cálculo.

Experimental

Dois tipos de amostras de PPS foram utilizadas neste trabalho: Ryton, que possui grupos terminais SH, e Fortron, com grupos terminais Cl. Para as corridas de TG foi utilizado o aparelho Hi-ResTM TGA 2950, da TA Instruments, interfaceado ao “software” Thermal Analyst 2000. As massas iniciais das amostras variaram entre 3 e 4 mg. As condições utilizadas no aparelho foram: razões de aquecimento de 1, 2, 5, 7 e 10°C.min⁻¹; cadinho de platina; sensibilidade 1 e atmosfera de nitrogênio, num fluxo constante de 100 cm³.min⁻¹. As corridas foram feitas de 25 a 650°C.

Resultados e discussão

A decomposição térmica do PPS até 650°C, em atmosfera inerte de nitrogênio, se deu em apenas uma etapa, o que possibilitou a aplicação de

Tabela 1. Parâmetros cinéticos calculados para a decomposição térmica do PPS.

PPS	E_a (método 1) / (kJ.mol ⁻¹)	E_a (método 2) / (kJ.mol ⁻¹)	E_a (método 3) / (kJ.mol ⁻¹)	A (método 1) / (10 ¹⁰ min ⁻¹)	A (método 2) / (10 ¹⁰ min ⁻¹)	A (método 3) / (10 ¹⁰ min ⁻¹)
Ryton	168	155	168	1,47	0,258	1,82
Fortron	159	150	192	0,336	0,103	8,19

todos os métodos de cálculo escolhidos. Os gráficos utilizados para os cálculos de energia de ativação estão dados nas Figuras 2 e 3. A Tabela 1 mostra os parâmetros cinéticos calculados pelos diferentes métodos.

Da comparação destes valores, nota-se que o método 2 é o que produz os menores valores de energia de ativação e, conseqüentemente, menores valores do fator pré-exponencial. Day et al^[9]. estudaram a cinética de decomposição térmica do PPS Ryton e Fortron e, utilizando o método de Kissinger, obtiveram os valores de energia de ativação de 162 kJ.mol⁻¹ para o Ryton e 178 kJ.mol⁻¹ para o Fortron. Pelo método de Ozawa-Flynn-Wall^[14-15], os valores obtidos foram 183 kJ.mol⁻¹ para o Ryton e 169 kJ.mol⁻¹ para o Fortron. Os resultados obtidos neste trabalho e os de Day et al^[9]. se mostraram concordantes, dentro de um erro máximo de 10%. O cálculo de A por Day et al^[9]. produziu valores em torno de 10¹⁴ min⁻¹ para o Ryton e 10¹³ min⁻¹ para o Fortron, pelo método de Ozawa-Flynn-Wall^[14-15]. Day et al^[9] não calcularam os valores de A pelo método de Kissinger^[13]. Calcularam A também através de dados de experimentos isotérmicos, utilizando gráficos de taxa de reação e de tempo reduzido e os resultados estavam em torno de 10¹⁰ min⁻¹ para o Ryton, por ambos os gráficos, e em torno de 10¹⁰ e 10⁸ min⁻¹

para o Fortron, pelo gráfico de taxa de reação e de tempo reduzido, respectivamente, produzindo valores mais próximos aos calculados neste trabalho. A energia de ativação calculada pelos gráficos de taxa de reação e de tempo reduzido foram, respectivamente, 166 e 180 kJ.mol⁻¹ para o Ryton e 145 e 148 kJ.mol⁻¹ para o Fortron.

O método 3 possibilitou o cálculo da ordem de reação n do polímero, que situou-se na faixa de 1 para ambos os tipos de PPS (reação de 1ª ordem), o que valida a aplicação dos métodos 1 e 2. Segundo Denq et al^[16], reações de 1ª ordem em polímeros estão relacionadas a quebras aleatórias de ligações da cadeia principal e transferência intermolecular. Estudos da decomposição do PPS realizados por Budgell et al^[2]. utilizando a técnica de pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa, demonstraram que as reações que ocorriam nas condições de temperatura semelhantes as dos experimentos realizados neste trabalho foram interpretadas como sendo de primeira ordem global, reforçando a validade de aplicação dos métodos 1 e 2. Nestes estudos de Budgell et al^[2]. foram identificados, até 550°C, a presença de tetrâmeros cíclicos e dímeros e trimeros lineares. Na faixa de 550 a 650°C, ocorre o aparecimento de benzotiofenos e naftotiofenos. O processo de decomposição predominante parece ser

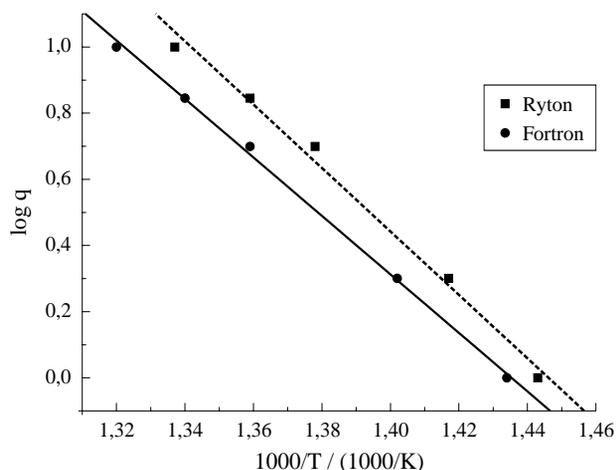


Figura 2. Gráfico de log q vs. 1000/T para grau de conversão de 5%, utilizado nos métodos 1 e 2.

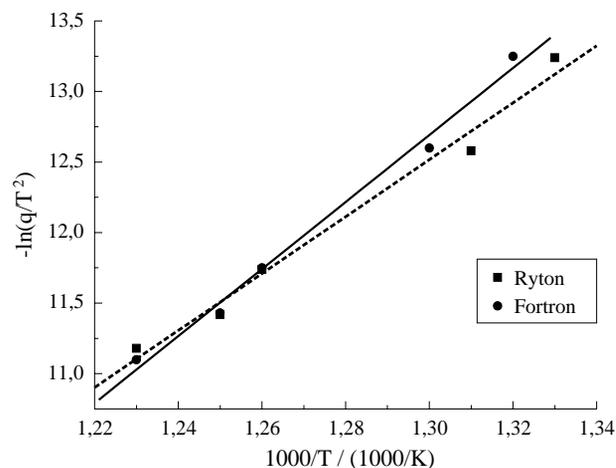


Figura 3. Gráfico de $-\ln(q/T^2)$ vs. 1000/T utilizado no método 3.

Tabela 2. Tempos de meia-vida do PPS em diferentes temperaturas.

PPS	$t_{400^{\circ}\text{C}} / (\text{min})$	$t_{500^{\circ}\text{C}} / (\text{min})$	$t_{600^{\circ}\text{C}} / (\text{min})$
Ryton	396	9,38	0,524
Fortron	510	20,3	1,69

a cisão aleatória de ligações das cadeias do polímero, seguida de ciclização em temperaturas até 550°C e depolimerização em temperaturas superiores. Segundo Denq et al.,^[16] as reações de ciclização e depolimerização são reações de ordem zero; sendo assim, a ordem global de reação é 1, o que confirma os resultados calculados pelo método 3.

O tempo de meia-vida estimado para os polímeros foi escolhido como aquele em que há aproximadamente 5% de perda de massa do material, em diferentes temperaturas, conforme ilustrado na Tabela 2. O cálculo foi feito utilizando-se apenas o método 2.

Observando-se os dados da Tabela 2, nota-se que a estabilidade térmica do PPS Fortron é pouco maior que a do PPS Ryton, dada pelo tempo de meia-vida dos polímeros. Alguns autores creditam esta diferença de estabilidade devido aos grupos terminais de cada polímero (Cl no caso do Fortron e SH no Ryton).

Uma das limitações da estimativa do tempo de meia-vida de materiais é que muitos deles sofrem perda de propriedades físicas de interesse antes de perder massa. Este cálculo é usado apenas como estimativa e comparativo de estabilidade térmica.

Conclusões

O cálculo dos parâmetros cinéticos da decomposição térmica do PPS permitiu a comparação da estabilidade térmica de dois tipos de PPS comerciais. Notou-se que o PPS Fortron é mais estável termicamente que o PPS Ryton, em condições de atmosfera inerte. Tal estimativa é uma informação útil para avaliar as condições ao qual o material pode ser submetido.

A aplicação de diferentes métodos de cálculo de parâmetros cinéticos demonstrou-se válida para este sistema de estudo, dada a decomposição do PPS se dar em uma etapa e possuir ordem de reação igual a um. Para este sistema, os parâmetros cinéticos tiveram valores concordantes entre si e

com os reportados na literatura, mesmo utilizando diferentes métodos de cálculo e condições experimentais diversas.

Os valores de tempo de meia-vida mostraram que o PPS é um material termoplástico durável.

Agradecimentos:

À Adriana Marçula pelo trabalho de caracterização do PPS e pela doação de amostras; à FAPESP e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas:

1. Marçula, A. - Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo;
2. Budgell, D.R.; Day, M.; Cooney, J.D. - *Polym. Degr. Stab.* 43, 109, (1994).
3. D'Ilario, L.; Martinell, A.; Piozzi, A. - *Eur. Polym. J.* 28, 643, (1992).
4. Bohning, M.; Schultze, J.D.; Springer, J. - *Macromol. Chem. Phys.* 195, 2579, (1994).
5. Yang, Y.; D'Amore, A.; Di, Y.; Nicolau, L.; Li, B. - *J. Appl. Polym. Sci.* 59, 1159, (1996).
6. Gabellini, G.; Moraes, M. B.; Bretas, R. E. S. - *J. Appl. Polym. Sci.* 60, 21, (1997).
7. Peters, O. A.; Still, R. H. - *Polym. Degr. Stab.* 42, 41, (1993).
8. Peters, O. A.; Still, R.H. - *Polym. Degr. Stab.* 42, 49, (1993).
9. Day, M.; Budgell, D. R. - *Thermochim. Acta* 203, 465, (1992).
10. Lage, L.G.; Kawano, Y. - *An. Assoc. Bras. Quím.* 47, 321, (1998).
11. Norma ASTM E 1641-94.
12. Manual TGA 2950, TA Instruments, New Castle, EUA, (1994).
13. Kissinger, H. E. - *Anal. Chem.* 29, 1702, (1957).
14. Ozawa, T. - *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38, 1881, (1965).
15. Flynn, J. H.; Wall, L. A. - *J. Res. NBS - Phys. and Chem. Ed.* 70 A, 487, (1966).
16. Denq, B.-L.; Chiu, W.-Y.; Lin, K.-F. - *J. Appl. Polym. Sci.* 66, 1855, (1997).