

Título em Português:	Uso da ressonância magnética nuclear para avaliação da degradação de poliamidas sob a ação de sequestrantes de H2S
Título em Inglês:	Nuclear Magnetic Resonance for evaluation of poliamides degradation by H2S scavengers
Autor:	Marina Perassolli de Lazari
Instituição:	Universidade de São Paulo
Unidade:	Instituto de Física de São Carlos
Orientador:	Eduardo Ribeiro de Azevêdo
Área de Pesquisa / SubÁrea:	Física da Matéria Condensada
Agência Financiadora:	Outros

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR E ESPECTROSCOPIA ÓPTICA COMO FERRAMENTAS PARA A ELUCIDAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS DE ENGENHARIA

Marina Perassolli De Lázari

Rodrigo Henrique Garcia, Luiz Antonio de Oliveira Nunes

Eduardo Ribeiro de Azevedo

Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo

marinaperassolli@usp.br

Objetivos

O presente projeto tem o objetivo de utilizar uma combinação das técnicas de RMN-DT e Espectroscopias Ópticas para identificar alterações na mobilidade e na composição química das cadeias em polímeros de engenharia. Como exemplo, é estudada a degradação de poliamidas submetidas a contato com agentes químicos da indústria petroquímica. O foco é a busca por parâmetros que forneçam subsídios para avaliar a estabilidade química e antecipar mecanismos de envelhecimento, buscando garantir a integridade estrutural dos polímeros e evitar falhas durante o uso. Pretende-se assim, obter assinaturas específicas das técnicas de modo a gerar um protocolo de medidas que irão indicar os mecanismos de degradação dos materiais e estimar sua durabilidade em campo.

Métodos e Procedimentos

As amostras de poliamida foram sujeitas a diferentes tratamentos químicos com sequestrantes de H_2S . As técnicas de 1H RMN no domínio do tempo, como a análise do Free Induction Decay (FID) obtido após excitação de pulso único e o mixed Magic Sandwich Echo (mixed-MSE), foram usadas para avaliar as frações móveis e rígidas do polímero. O mixed

Magic Sandwich Echo com Filtro Dipolar de 1H (DF-MSE) foi utilizado para analisar modificações nas transições térmicas e nas frações cristalinas/amorfas nas amostras durante a degradação. Complementarmente, as Espectroscopias Raman e Infravermelho permitiram obter informações acerca das causas da degradação. A combinação desses métodos pode fornecer informações sobre a formação de regiões com mobilidade restrita, extração de plastificante e crosslinks.

Resultados

Os experimentos de RMN-DT de FID e mixed-MSE geram sinais de decaimento que trazem dados acerca da mobilidade do polímero, os quais podem quantificar as frações rígidas, intermediárias e móveis do polímero através de um ajuste proposto por Maus [1]. Assim, observa-se a diminuição de segmentos móveis, já que há uma menor contribuição dos decaimentos mais lentos. Coerentemente, através do DFMSE, conclui-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) da poliamida exposta aos sequestrantes aumenta significativamente se comparado com a amostra não exposta, de aproximadamente 55°C para 70°C.

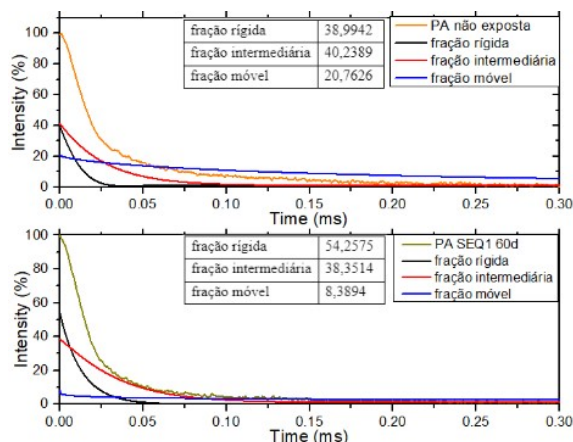


Figura 1: Resultado do MSE e ajuste das frações.

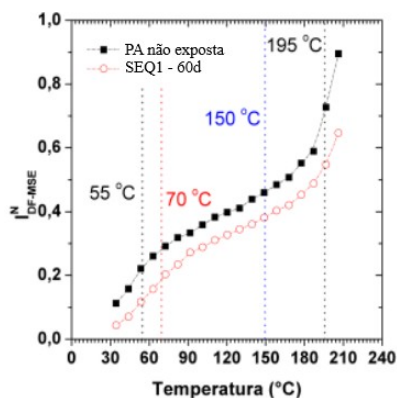


Figura 2 :Aumento da T_g observado no DFMSE.

Considerando o enrijecimento das cadeias e o aumento da T_g , foram criadas hipóteses que justifiquem simultaneamente esses comportamentos. Ambas as condições podem ser explicadas pela extração do plastificante, utilizado para auxiliar no processamento. Esse aditivo funciona se inserindo entre as cadeias poliméricas e minimizando sua interação, aumentando a mobilidade das macromoléculas. Para exemplificar essa hipótese, realizou-se experimentos de Infravermelho e Raman, através dos quais pode-se notar a diminuição ou desaparecimento de diversos picos do espectro das poliamidas que passaram pelo tratamento químico, em relação ao espectro da amostra não exposta. A partir de uma revisão da literatura, foi possível observar que os picos que sofreram alterações são referentes ao espectro do plastificante utilizado.

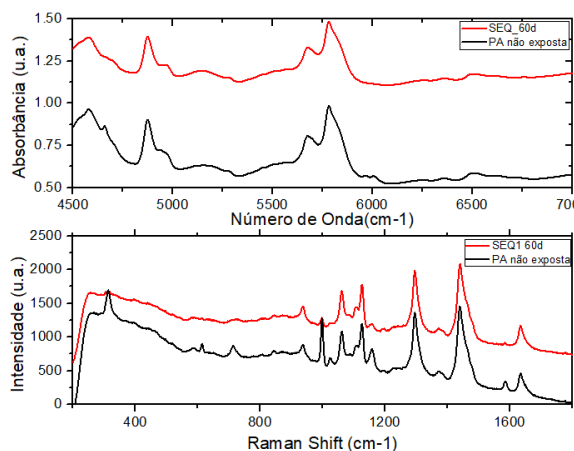


Figura 3: Espectro de Infravermelho e Raman, respectivamente.

Conclusões

Em conjunto, todas as técnicas apresentaram resultados compatíveis e complementares. Concluiu-se que a degradação da poliamida estudada advém, principalmente, da extração do aditivo plastificante utilizado em seu processamento. Assim, a mobilidade e a dinâmica das macromoléculas são diretamente afetadas, uma vez que essa extração resulta em um enrijecimento das cadeias e aumento da temperatura de transição vítrea.

Agradecimentos

À PETROBRAS, que financiou o projeto e forneceu as amostras para análise.

Referências

- [1] Maus, A., Hertlein, C., & Saalwächter, K. (2006). Robust proton NMR method to investigate hard/soft ratios, crystallinity, and component mobility in polymers. *Macromol. Chem. Phys.*, pp. 1150-1158.
- [2] WU, P.; SIESLER, H. W. The Assignment of Overtone and Combination Bands in the near Infrared Spectrum of Polyamide11.
- [3] BEHLER, K. New solvent for polyamides and its application to the electrospinning of polyamides 11 and 12.

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE AND OPTICAL SPECTROSCOPY AS TOOLS FOR ELUCIDATING DEGRADATION OF CONSTRUCTING POLYMERS

Marina Perassolli De Lázari

Rodrigo Henrique Garcia, Luiz Antonio de Oliveira Nunes

Eduardo Ribeiro de Azevedo

Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo

marinaperassolli@usp.br

Objectives

The present project aims to use a combination of NMR-TD and Optical Spectroscopy techniques to identify changes in the mobility and chemical composition in construction polymers. For example, the degradation of polyamides exposed to chemicals used in the petrochemical industry is studied. The focus is on finding parameters that could provide insights into chemical stability and predict aging mechanisms, thereby ensuring the structural integrity of the polymers and preventing failures during usage. The goal is to obtain specific signatures from the techniques, creating a measurement protocol to indicate the degradation mechanisms of the materials and estimate their durability.

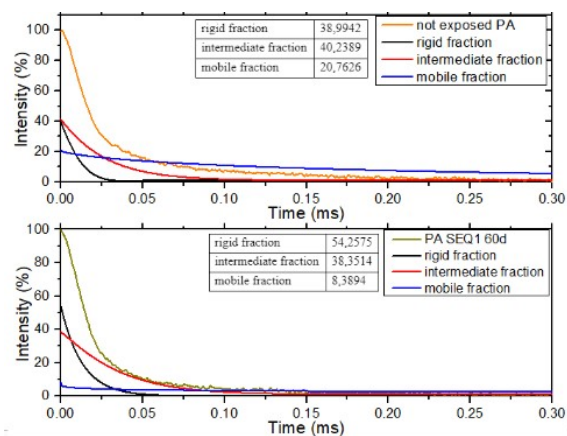
Materials and Methods

The polyamides samples were exposed to various chemical treatments with H₂S scavengers. Time-domain ¹H NMR techniques, such as the joint analysis of the Free Induction Decay (FID) obtained after a single pulse excitation and mixed Magic Sandwich Echo (mixed-MSE), were used to evaluate the mobile and rigid fractions of the polymer. The mixed

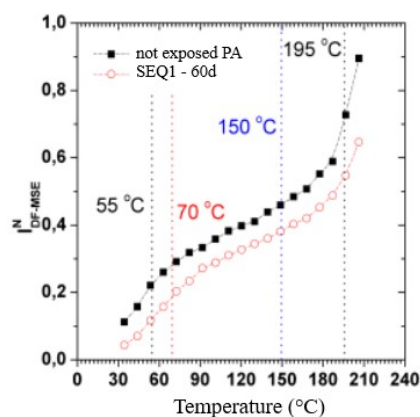
Magic Sandwich Echo with ¹H Dipolar Filter (DF-MSE) was performed to assess changes in thermal transitions and crystalline/amorphous fractions during degradation. Additionally, Raman and Infrared Spectroscopies provided information about the degradation causes. The combination of these methods can give quite a complete picture of formation of mobility constrained regions, plasticizer extraction and chain crosslinking.

Results

The FID and mixed-MSE NMR-TD experiments produce decay signals that provide information about the polymer's mobility, which can be quantified into rigid, intermediate, and mobile fractions using a fitting method proposed by Maus [1]. Thus, a decrease in mobile segments was observed, as there is a smaller contribution of slower decays. Consistently, through DFMSE, it was concluded that the glass transition temperature (T_g) of the analyzed polymer significantly increased compared to the not exposed sample, from approximately 55°C to 70°C.



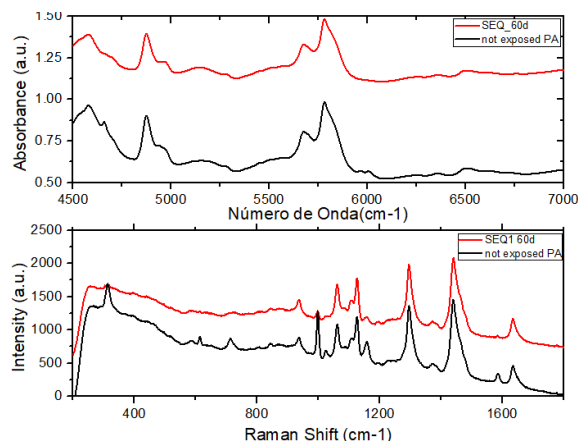
Picture 1: MSE and fitting results.



Picture 2: T_g increase in DFMSE.

Based on the chain stiffening and the increase in T_g , hypotheses were formulated to justify these behaviors simultaneously. Both conditions can be explained by the extraction of the plasticizer, used to assist polymer processing. This additive operates by infiltrating between polymer chains and reducing their interaction, thereby increasing the mobility of macromolecules.

To illustrate this hypothesis, Infrared and Raman experiments were conducted, from which the decrease or disappearance of several peaks in the polymer spectra exposed to chemical treatment could be observed, compared to the spectrum of the not exposed sample. Through a literature review, it was possible to identify that the altered peaks corresponded to the plasticizer's spectrum.



Picture 3: Infrared and Raman spectra, respectively.

Conclusions

All the techniques produced consistent and complementary outcomes. It was possible to conclude that the polymer's degradation in its application primarily comes from the extraction of the plasticizing additive utilized during its processing. Consequently, the mobility and dynamics of macromolecules are directly affected, as this extraction leads to chain stiffening and an increase in the glass transition temperature.

Acknowledgements

To PETROBRAS, which funded the project and provided the samples for analysis.

References

- [1] Maus, A., Hertlein, C., & Saalwächter, K. (2006). Robust proton NMR method to investigate hard/soft ratios, crystallinity, and component mobility in polymers. *Macromol. Chem. Phys.*, pp. 1150-1158.
- [2] WU, P.; SIESLER, H. W. The Assignment of Overtone and Combination Bands in the near Infrared Spectrum of Polyamide11.
- [3] BEHLER, K. New solvent for polyamides and its application to the electrospinning of polyamides 11 and 12.