

MICROSCOPIA, IMPORTANTE ARTIFÍCIO INVESTIGATIVO NO ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO HMS-PP

W. L. Oliani , D. F. Parra e A. B. Lugão
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEM/SP, Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA.).
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-900, São Paulo, Brasil
washoliani@yahoo.com.br

Com a crescente utilização dos materiais poliméricos em aplicações externas, o conhecimento do processo degradativo é imprescindível.

Uma importante técnica neste contexto é a microscopia, sendo amplamente utilizada a microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, como em nosso estudo do HMS-PP (Polipropileno com alta resistência do fundido).

O HMS-PP foi sintetizado (tendo como base o iPP esferas), por meio de irradiação gama no PP sob atmosfera de acetileno seguido de tratamento térmico para recombinação e posterior aniquilação dos radicais livres restantes.

As amostras de PP e HMS-PP foram submetidas a envelhecimento ambiental no (IPEN - São Paulo), térmico em estufa e acelerado em câmara QUV.

Os resultados obtidos mostram fraturas superficiais e diferenciadas entre o PP e HMS-PP que são intensificadas com o tempo de exposição.

Palavras-chaves: polipropileno, degradação, fratura, cisão e morfologia.

1. INTRODUÇÃO

Uma das razões para a boa aceitação do PP comercial é porque o mercado requer produtos com qualidade de plásticos de engenharia a preços dos materiais commodities ⁽¹⁾.

Por outro lado microscopia é uma técnica chave para solução e entendimento das estruturas, propriedades e processos estabelecendo

conexão com os materiais poliméricos. Ela não é uma técnica que provê a “solução” para todos os problemas mas desse modo pode ser uma técnica complementar necessária ⁽²⁾ para a avaliação para plásticos em geral.

Quando um polímero semicristalino sofre ataque químico geralmente degrada muito mais rapidamente na fase não cristalina do que na fase cristalina. Aumento e/ou dissolução preferencial da fase não cristalina quando exposta a um líquido agressivo pode levar a uma degradação e isto tem sido explorado na microscopia de polímeros semicristalinos. A degradação fotoquímica ocorre durante exposição em painéis, é também concentrada na região não cristalina. Existe a influência da difusão do oxigênio no processo de fotodegradação na região não cristalina, entretanto há ocorrência do oxigênio na região cristalina cuja ação é localizada na superfície dos cristais. Investigação a partir de testes de envelhecimento de polímeros pode nos fornecer a resposta para interpretação de resultados referentes à morfologia do polipropileno ^(3,4).

Um importante aspecto do polipropileno semicristalino é a morfologia cristalina, porque esta propriedade do material depende primariamente de fatores microestruturais e desta maneira da proporção de cristalinidade, tamanho dos esferulitos, espessura das lamelas e a orientação cristalina.⁽⁵⁾

O estudo da fratura na superfície é importante em todas as classes de materiais por duas razões. Primeiro, investigando-se espécimes trincadas em laboratório sob condições controladas pode-se deduzir o mecanismo fundamental da fratura. Segundo, o estudo microscópico do campo das falhas pode indicar porque o material quebra. Assim uma avaliação pode freqüentemente requerer referência de laboratório, mas as causas das falhas são muitas vezes acidentais. Polímeros vítreos usualmente quebram por formação de fendas homogêneas embora haja propagação de rachaduras subseqüentemente ⁽⁶⁾.

Em polímeros semicristalinos a presença da fase amorfa tem significativa influência no comportamento das fraturas. A observação das superfícies de fratura de polímeros semicristalinos em alta ampliação mostra uma aparência próxima da estrutura de fratura de polímeros na fase vítrea, porém com falhas

do material remanescentes nas linhas da propagação das fendas, muitas vezes em formas de fibrilas ⁽⁶⁾.

A microscopia óptica é um excelente instrumento investigativo das alterações superficiais e morfológicas dos polímeros ⁽⁷⁾, mas por suas limitações muitas vezes é insuficiente. O MEV tem sido especialmente valioso na análise de fraturas superficiais obtidas com ambas classes de polímeros, vítreos ou semicristalinos, nos quais a fratura seja causada pelas condições de exposição ao meio ambiente ou a envelhecimento acelerado.

Para os polímeros dentre eles em especial o polipropileno e também o HMS-PP, a primeira etapa da degradação é a iniciação e está sempre relacionada ao rompimento de ligações covalentes. A energia da ligação C-H é menor em átomos de carbono terciário e implica que podem ser rompidas mais facilmente que as ligações C-H de carbonos primários ou secundários. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pelo processo de propagação. A geração destas espécies “radicais livres”, ou seja a iniciação pode ser causada por: calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico, biológico, oxigênio, umidade etc ^(8,9,10,11,12).

É indiscutível a utilidade da técnica de caracterização por microscopia que neste trabalho foi muito empregada, pois objetivamos o estudo do comportamento degradativo do HMS-PP perante os meios mais diversificados de simulação (ambiental e acelerados) usados por muitos pesquisadores e no meio industrial.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

O HMS-PP foi sintetizado por meio de irradiação gama no iPP sob atmosfera de acetileno seguido de tratamento térmico para recombinação dos radicais restantes ^(13,14).

1 – iPP esfera com índice de fluidez 2,9 g. (10 min)⁻¹.

2 – HMS-PP esfera a dose de 12,5 kGy, com índice de fluidez 28,0 g (10 min)⁻¹.

3 – HMS-PP esfera a dose de 20 kGy, com índice de fluidez 39,0 g. (10 min)⁻¹.

A irradiação foi realizada em um irradiador de fonte de cobalto (⁶⁰Co), à temperatura ambiente e taxa de radiação de 10 kGy h⁻¹ e monitorado com dosímetro marca Harwell Red Perspex 4034.

2.2. MÉTODOS

As amostras foram preparadas em molde sobre pressão à temperatura de 190 °C, conforme norma ASTM D 638-03, com dimensional do tipo IV ⁽¹⁵⁾.

2.2.1. Envelhecimento Ambiental

As amostras foram dispostas em um suporte para envelhecimento ambiental, cuja posição foi a norte 45°, conforme norma ASTM D 1435-05 ⁽¹⁶⁾.

Posição geográfica: latitude (23° 33` Sul); Longitude (46° 44` Oeste) e Altitude (750 metros).

2.2.2. Envelhecimento em Estufa

O ensaio foi realizado em estufa com circulação de ar à temperatura de 90 °C. A estabilidade térmica foi avaliada em diferentes períodos (6, 12 e 20 dias), conforme norma ASTM D 3045-92 (Reaprovado 2003) ⁽¹⁷⁾.

2.2.3. Envelhecimento Acelerado em Câmara

O equipamento utilizado foi uma Câmara Comexim (tipo C-UV). As amostras foram ensaiadas, submetidas à ação de intempéries (luz UV, calor e umidade). As condições de ensaio foram de 8 horas sob radiação UV à 50 °C e 4 horas sob condensação de umidade à 40°C. Fonte de UV, lâmpadas fluorescentes Phillips FS-40 com intensidade de 12,4 W/m² na faixa de 300-320 nm. Foram retiradas amostras no final de 120 horas e 240 horas de ensaio.

2.2.4. Microscopia Óptica (MO)

O microscópio óptico utilizado da marca Olympus VANOX AHMT3 com luz polarizada.

2.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por ter uma resolução melhor para visualização de detalhes do HMS-PP degradado, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura, equipamento da marca EDAX Philips modelo XR-30.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microscopia Óptica (MO)

Envelhecimento Ambiental por 6 meses, MO com ampliação de 125 vezes.

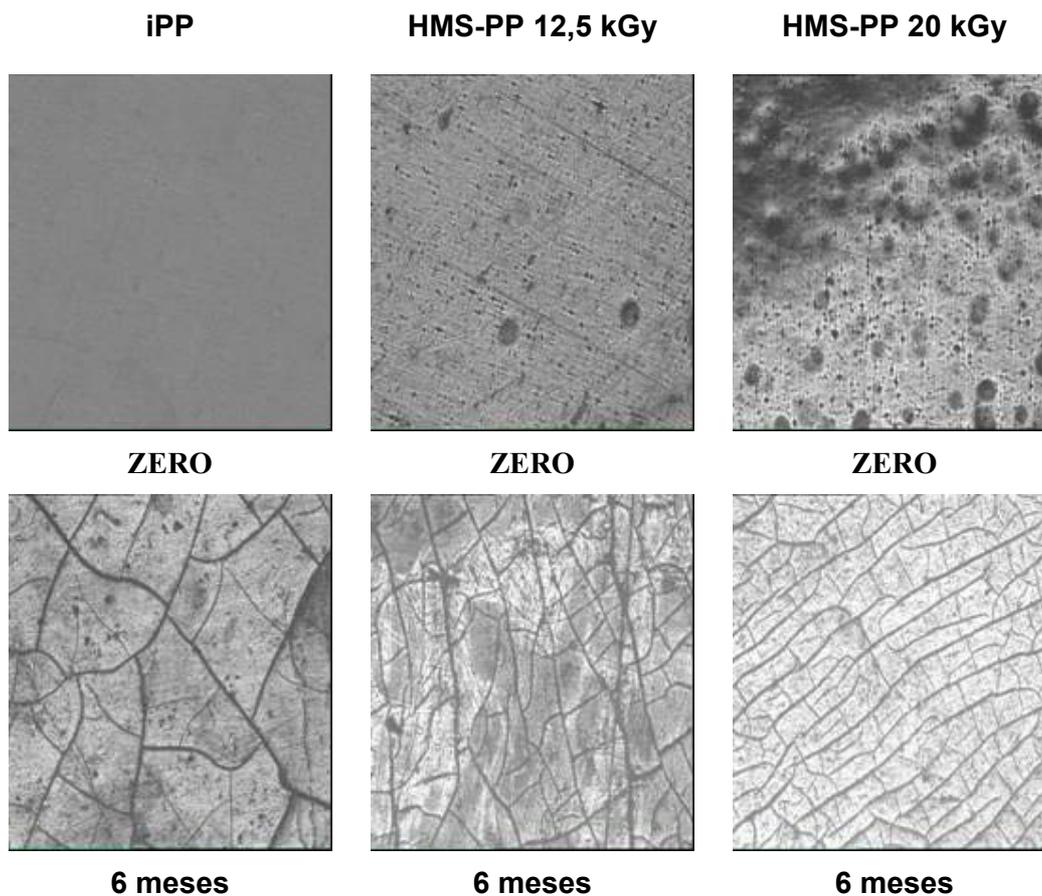


Figura 1 – Microscopia das amostras envelhecidas ambientalmente por 6 meses

As amostras envelhecidas de iPP e HMS-PPs, figura 1, apresentaram intensidade de fraturas na seguinte ordem: HMS-PP 20 kGy > HMS-PP 12,5 kGy > iPP, o que sugere que nos HMS-PPs, particularmente o HMS-PP 20 kGy a reticulação proveniente do processo de irradiação participa na resistência ao alargamento das fraturas.

Envelhecimento em Estufa por 20 dias, MO com ampliação de 200 vezes.

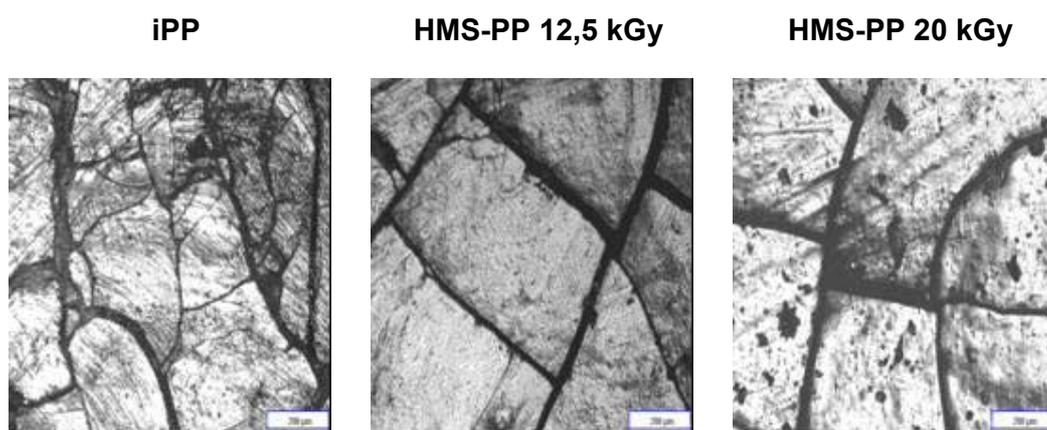


Figura 2 – Envelhecimento acelerado em estufa à temperatura de 90 °C.

Envelhecimento Acelerado em Câmara por 240 horas, MO com ampliação de 200 vezes.

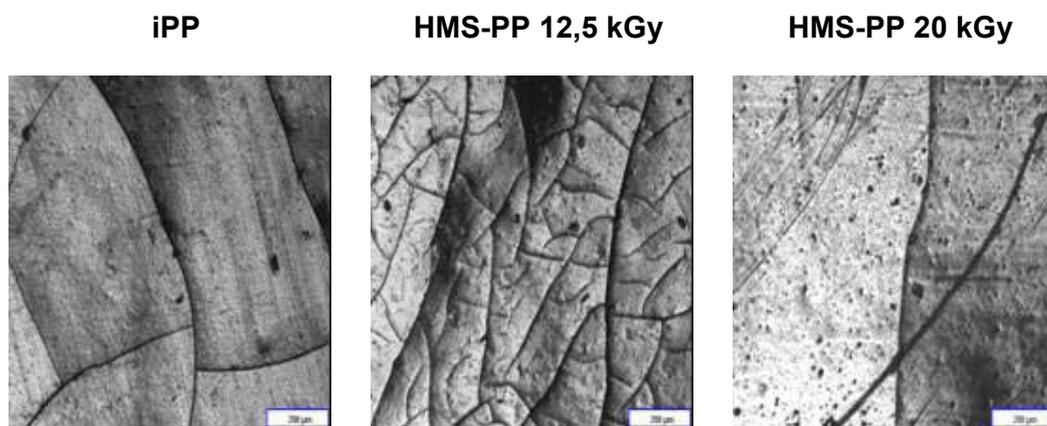


Figura 3 – Amostras envelhecidas em câmara de QUV.

O envelhecimento ambiental é normalmente demorado e de alto custo. Para amenizar este tipo de problema costuma-se fazer ensaios de envelhecimento acelerado em equipamentos que simulem o intemperismo, o

uso ou o processamento. Nas figuras 2 e 3, indicam-se resultados de envelhecimento em estufa e em câmara de ultra-violeta respectivamente, e em envelhecimento térmico o padrão de fendilhamento da superfície é muito semelhante. Porém na foto-degradação o HMS obtido a 20 kGy mostra-se mais resistente. É evidente que os resultados dão apenas uma idéia relativa da estabilidade do polímero, mas são extremamente úteis para se programar o envelhecimento natural sendo muito utilizado nas indústrias automobilísticas, cabos elétricos e pneumáticos ⁽¹⁸⁾.

3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Uma maneira de se investigar a resistência fotoquímica dos polímeros é a exposição ambiental, onde os diversos constituintes do ambiente, como radiação ultravioleta, luz visível, temperatura, intempéries, umidades etc, afetam a estrutura química do polímero provocando degradação ⁽¹⁹⁾, esta degradação esta bem exemplificada na figura 4.

Envelhecimento Ambiental por 1 ano, MEV com ampliação de 3000 vezes.

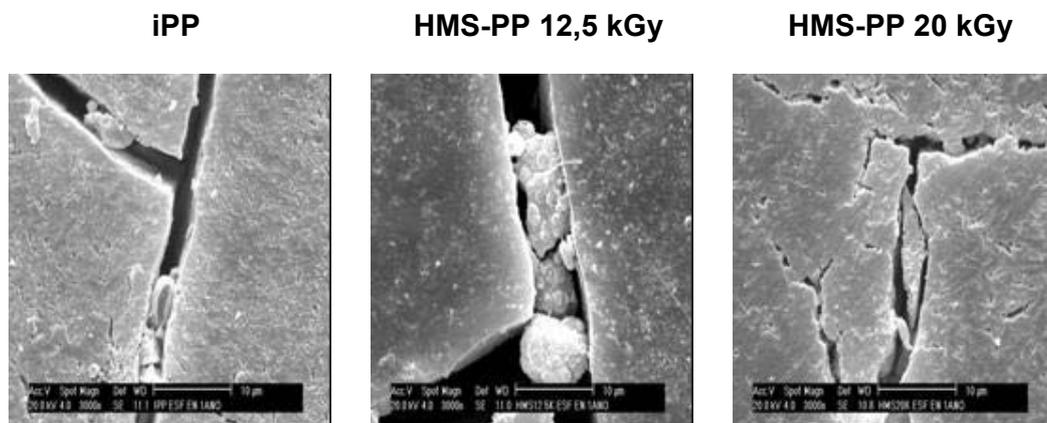


Figura 4 – MEV das amostras envelhecidas naturalmente no IPEN-USP.

Envelhecimento em Estufa por 20 dias, MEV com ampliação de 20 vezes.

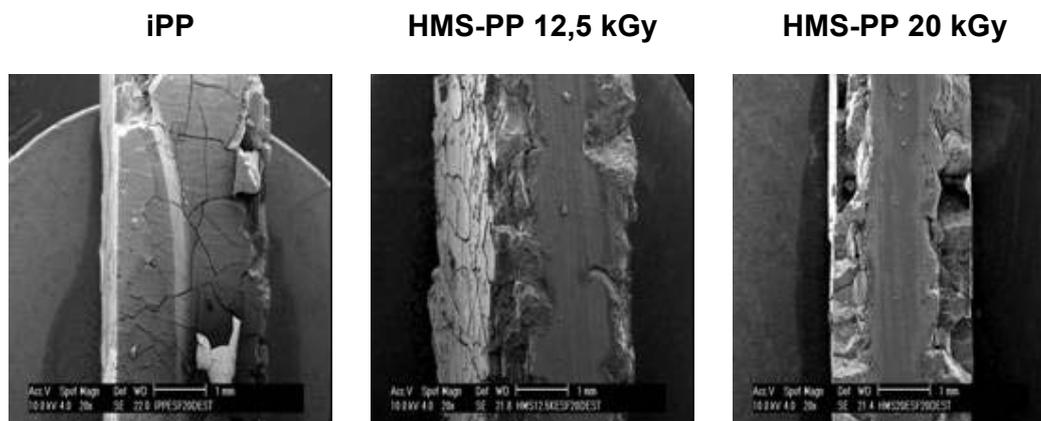


Figura 5 – Amostras cortadas transversalmente e fixadas em suporte metálico para análise no MEV.

A observação na espessura das amostras permite avaliar a extensão e intensidade da degradação nas superfícies das amostras de iPP e HMS-PPs, figura 5. Foi constatado que na amostra de iPP houve fraturas em toda extensão da espessura da amostra devido a cisões de cadeia sob efeito térmico com conseqüente penetração do oxigênio e propagação de reações oxidativas. No entanto este fato alcança menor ou maior espessura, obedecendo a ordem nas amostras de iPP > HMS-PP 12,5 kGy > HMS-PP 20 kGy.

Envelhecimento Acelerado em Câmara por 240 horas, MEV com ampliação de 1000 vezes.

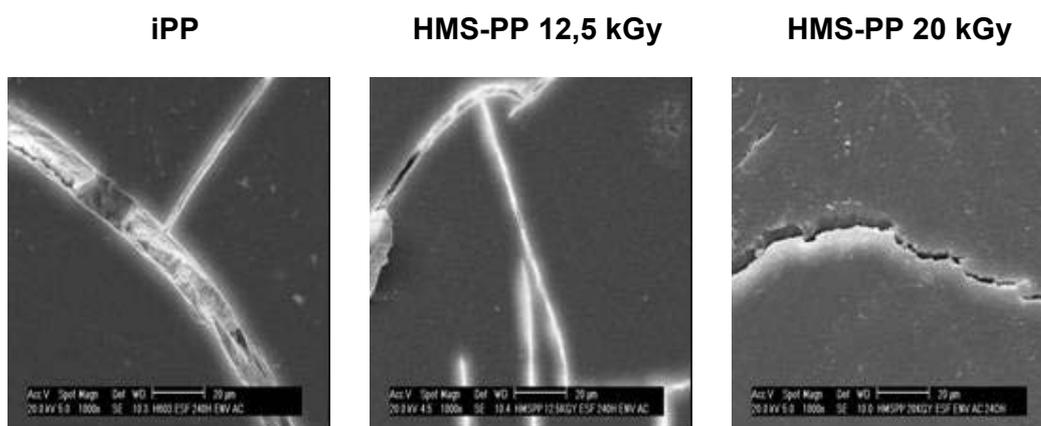


Figura 6 – Envelhecimento acelerado em câmara de QUV.

No envelhecimento fotooxidativo o padrão de fraturamento (fig.6) é muito semelhante ao natural (fig.4) o que demonstra que considerando-se apenas a fotooxidação a amostra de HMS-PP 20 kGy apresenta-se mais resistente a nível das camadas mais superficiais.

É imprescindível dizer que exposições em laboratório, as variáveis mais importantes são tipo de fonte geradora de radiação ultravioleta, intensidade de radiação, temperatura, umidade e ciclos térmicos. A intensificação dos fatores para aceleração da fotodegradação é usada para obtenção de resultados mais rápidos ⁽¹⁹⁾.

4. CONCLUSÃO

Durante os processos degradativos ocorreram mudanças físicas e químicas no iPP e HMS-PPs que levam ao fissuramento superficial, perda de brilho, mudança de cor e perda de resistência mecânica. Tais circunstâncias estão associadas a processos de cisão de cadeias (fraturas) do iPP e HMS-PPs que são plenamente perceptíveis, bem definidas e devem ser amplamente estudadas pelas técnicas de caracterização microscópicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa, processo 382891/2007-4 (NV); ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM-IPEN, pelas análises de microscopia (MEV); ao Centro do Combustível Nuclear – CCN-IPEN, pelas análises de microscopia óptica (MO) e ao Professor Dr. Marcelo Silveira Rabello, laboratório de polímeros da UFCG-PB, pelos ensaios em câmara de envelhecimento – QUV.

REFERÊNCIAS

1. MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**. Artliber, 2005.

2. GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D., JOY, D., LYMAN, C., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SOWYER, L. and MICHAEL, J. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. In: GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D. (Ed.), Third Edition, Chapter 12, ***Specimen Preparation of Polymer Materials***. Springer Science, 2003. p. 565-589.
3. OGIER, L., RABELLO, M.S. and WHITE, J.R. Influence of morphology and surface preparation on the weatherability of polypropylene. ***Journal of Materials Science***. v. 30, 2364-2376, 1995.
4. POSPISIL, J., HORAK, Z., PILAR, J., BILLINGHAM, N. C., ZWEIFEL, H. and NESPUREK, S. ***Polymer Degradation and Stability***. v. 82, p.145-162, 2003. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>, acesso em: 20 de agosto de 2008.
5. DASARI, A., ROHRMANN, J. and MISRA, R.D.K. ***Materials Science and Engineering***. A 358, p. 372-383, 2003. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>, acesso em: 22 de agosto de 2008.
6. CAMPBELL, D., PETHRICK, R.A. and WHITE, J.R. ***Polymer Characterization***. Stanley Thornes Publishers Ltd. Second Edition, p. 315-318, 2000.
7. ROSA, D.S., ANGELINI, J.M.G., AGNELLI, J.A.M. and MEI, L.H.I. The use of microscopy to follow the degradation of isotactic polypropylene (iPP) subjected to natural and accelerated ageing. ***Polymer Testing***. v. 24, p. 1022-1026, 2005. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>, acesso em: 20 de agosto de 2008.
8. DE PAOLI, M. A. ***Degradação e Estabilização de Polímeros***. Chemkeys, 2ª Edição, Capítulo 2 – Tipos de Reações de Degradação, 2008.
9. RIVATON, A., GARDETTE, J.L., MAILHOT, B. and THERLAS, S.M., Basic Aspects of Polymer Degradation. ***Macromol. Symp.*** v..225, p. 129-146, 2005. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>, acesso em: 20 de agosto de 2008.
10. ESPÍ, E., SALMERÓN, A., FONTECHA, A., GARCÍA, Y. and REAL, A.I., The effect of different variables on the accelerated and natural weathering of agricultural films. ***Polymer Degradation and Stability***. v. 92, p. 2150-2154, 2007. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>, acesso em: 22 de agosto 2008.

11. ATTWOOD, J., PHILIP, M., HULME, A., WILLIAMS, G. and SHIPTON, P., The effects of ageing by ultraviolet degradation of recycled polyolefin blends. ***Polymer Degradation and Stability***. v..91, p. 3407-3415, 2006. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp>, acesso em: 18 de agosto de 2008.
12. RABELLO, M.S. Aditivção de Polímeros. Artliber, p.37, 2007.
13. LUGÃO, A.B. ***Estudo da síntese por irradiação da estrutura e do mecanismo de formação de polipropileno com alta resistência do fundido***. 2004, Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
14. LUGÃO ET AL. Process for preparing high melt strength polypropylene and crosslinked prepared therewith. ***U.S. Patent 20040171712***, September 2, 2004.
15. **ASTM D 638-03** – Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
16. **ASTM D 1435-05** – Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics.
17. **ASTM D 3045-92** (Reapproved 2003) – Standard Practice for Heat Aging of Plastics without Load.
18. DE PAOLI, M.A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Chemkeys, 2ª Edição, Capítulo 6 – Ensaio e Métodos de Acompanhamento dos Processos de Degradação, p. 135, 2008.
19. FECHINE, G.J.M., SANTOS, J.A.B. e RABELLO, M.S. Avaliação da Fotodegradação de Poliolefinas através de Exposição Natural e Artificial. ***Química Nova***, v. 29, n° 4, 674-680, 2006.

**MICROSCOPY, IMPORTANT TOOL INVESTIGATIVE IN STUDY OF
DEGRADATION OF THE HMS-PP**

ABSTRACT

With significant grows of external applications based on polymers in the applications externals, the knowledge of degradation process are essential.

Microscopy techniques are an important method, and among them Optical Microscopy and Scanning Electronic Microscopy (SEM) have been widely utilized, and in our case investigation of High Melt Strength Polypropylene (HMS-PP) we used too.

The HMS-PP was synthesized based on Isotactic Polypropylene (iPP in the spheres form), submitted on gamma irradiation in acetylene atmosphere, followed by recombination through of thermal treatment, and finally annihilation of last free radicals.

The samples of PP and HMS-PP was submitted of different types of weathering among them natural in (IPEN-SP), thermal in oven, and accelerated in UV.

The obtained results shows different types of superficial fractures between PP and HMS-PP that are intensified with increase of exposition time.

Key-words: polypropylene, degradation, cracks