

FOTOOXIDAÇÃO DO HMS-PP SOB CONDIÇÕES DE INTEMPERISMO AMBIENTAL E ARTIFICIAL

Washington L. Oliani^{*}, Duclerc F. Parra, Luis Filipe C. P. Lima e Ademar B. Lugão.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN-USP

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-900, Alto de Pinheiros, São Paulo, Brasil – washoliani@usp.br

Resumo: A linearidade das cadeias do iPP confere a este, baixa resistência do fundido o que significa uma baixa resistência ao estiramento durante o processo de alongação. O aumento da resistência do fundido e da extensibilidade do polímero fundido, se deve ao aumento do emaranhamento das macromoléculas. O HMS-PP (polipropileno com alta resistência do fundido) foi sintetizado (tendo como base o iPP grãos), por meio de irradiação gama no iPP sob atmosfera de acetileno seguido de tratamento térmico para recombinação e posterior aniquilação dos radicais livres restantes. As amostras de iPP e HMS-PP foram submetidas a envelhecimento ambiental no IPEN - São Paulo e acelerado em câmara QUV. Os resultados obtidos mostram fraturas superficiais e diferenciadas entre o iPP e HMS-PP que são intensificadas com o tempo de exposição. O processo degradativo do polipropileno tem o predomínio de reações de cisão de cadeia, com a formação de carbonilas e hidroperóxidos que atuam como iniciadores do mecanismo de foto degradação.

Palavras-chave: *polipropileno, degradação, cisão de cadeias e irradiação gama.*

Photooxidation of HMS-PP under Environment and Artificial Weathering Conditions

Abstract: The linearity of the chains confers to iPP, low melt strength, which means a low strength to stretching during elongation. The increase of melt strength and the extensibility is due to the increase of the entanglement of the macromolecules chains. The HMS-PP (high melt strength polypropylene) was synthesized (based on the grains iPP) through gamma irradiation in the iPP under acetylene atmosphere followed by heat treatment for recombination and subsequent annihilation of the other free radicals. Samples of HMS-PP and iPP were subjected to environmental aging in IPEN – São Paulo and in the QUV chamber. The results show fractured surfaces of iPP and HMS-PP that are intensified with exposure time. The iPP degradation process has the predominance of chain scissions, with carbonyl and hydroperoxides formation which act as initiators of photo degradation mechanisms.

Keywords: *polypropylene, degradation, chain scissions and gamma irradiation.*

Introdução

A linearidade das cadeias do iPP confere a este, baixa resistência do fundido o que significa uma baixa resistência ao estiramento durante o processo de alongação. Esta característica limita o uso do iPP em processos que demandam um alto estiramento como, por exemplo, na produção de filmes soprados, produção de espumas, extrusão de revestimentos, produção de peças livres de tensões residuais entre outros. A ramificação de cadeias longas neste polímero confere melhorias na sua viscosidade extensional, no estado fundido, resultando no polipropileno com alta resistência do fundido HMSPP. O aumento da resistência do fundido e da extensibilidade do polímero fundido, se deve ao aumento do emaranhamento das macromoléculas. Este emaranhamento pode ser resultado da presença e da quantidade de ramificações na cadeia e da polidispersividade¹.

Para se poder avaliar a estabilidade, ou mesmo avaliar a eficiência de um polímero é necessário submetê-lo a ensaios que simulem as condições de uso às quais ele estaria exposto durante a sua vida útil. Estes ensaios devem ser realizados em estações de exposição ambiental, em *outdoors* ou em laboratório com a utilização de equipamento de envelhecimento acelerado ².

Os polímeros não estabilizados são degradados quando expostos aos fatores ambientais, tais como: oxigênio, calor, luz UV e umidade ^{3,4,5}. Entretanto, as taxas de degradação fotooxidativa dependem fortemente da natureza química do polímero, com a vida útil variando poucos meses como é o caso do polipropileno ^{3,5}.

Produtos poliméricos são expostos ao oxigênio e radiação solar ultravioleta (UV) quando usados em outdoors e a fotooxidação resultante pode encurtar significativamente sua vida útil. A degradação por fotólise ou por fotooxidação requer absorção de UV com comprimento de onda superior a 290 nm. O polipropileno e o polietileno ambos foto degradam mais rapidamente no ar que em ambiente inerte, indicando que a fotooxidação antecede a fotólise. Embora nem PP puro e nem PE absorvam no comprimento de onda acima de 290 nm, o processo oxidativo radicalar poderá ser iniciado pela absorção de luz solar ⁶. É importante ressaltar que o PP e PE absorvem fortemente a radiação UV com comprimentos de onda menores que 250 nm, o que é bem inferior ao limite de comprimento de onda que atinge a superfície terrestre (cerca de 290 nm). Apesar disso, estes materiais são altamente suscetíveis à foto degradação ²³. A explicação mais aceita é que substâncias como hidroperóxidos e carbonilas atuam como iniciadores da foto degradação, chamados cromóforos ^{6,23}.

O principal produto da ação da radiação UV e oxigênio é um hidroperóxido terciário (II) – FIG.1, que prevalece ao hidroperóxido secundário. O hidroperóxido terciário decompõe-se pela produção de radical alcoxi (III) e radical hidroxil OH. Estes radicais podem abstrair o hidrogênio da cadeia polimérica principal onde se propaga a reação de oxidação da cadeia. O radical alcoxi (III) pode também sofrer β cisão com a cisão da ligação carbono-carbono na cadeia principal do polímero e a ligação metila. Têm lugar sucessivas oxidações formando ácidos carboxílicos, ésteres, perésteres e lactonas como evidentes na presença de bandas de grupos carboxílicos no intervalo de 1800-1600 cm^{-1} , conforme observado por FTIR ⁷.

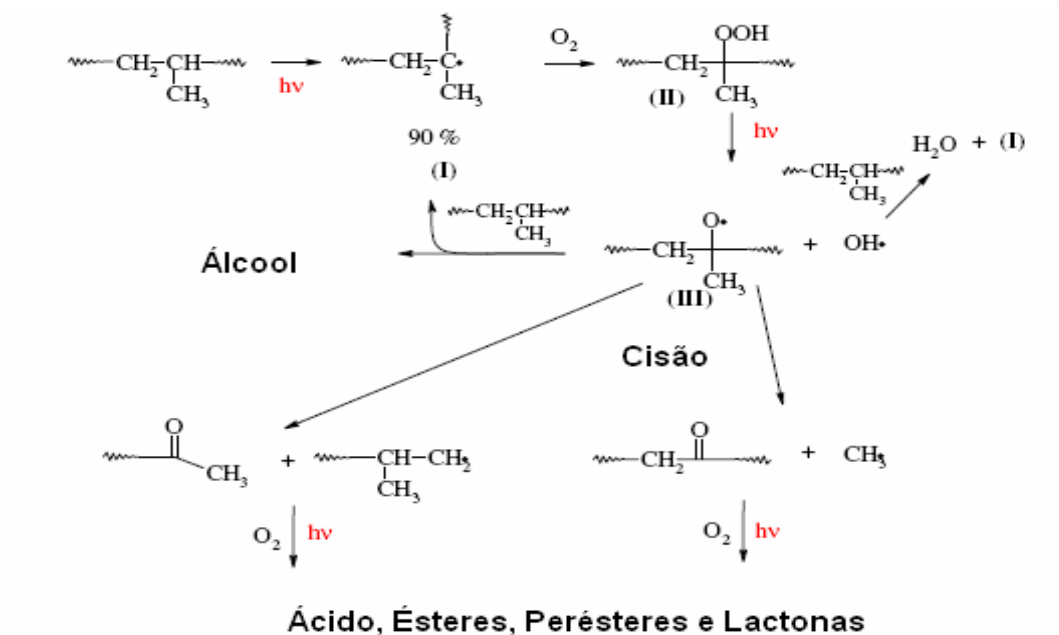


Figura 1 – Mecanismo da fotooxidação do polipropileno⁷.

Para as poliolefinas como o polipropileno e, também o HMS-PP, a primeira etapa da degradação é a iniciação que 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^{8,9,10}.

Neste trabalho foram avaliados o desempenho de amostras de iPP e HMSPP em condições de intemperismo ambiental e artificial.

Experimental

Materials e Métodos

Materials

O HMS-PP (polipropileno com alta resistência do fundido) foi sintetizado por meio de irradiação gama do iPP sob atmosfera de acetileno seguido de tratamento térmico para recombinação dos radicais restantes^{11,12}.

1 – iPP grãos com índice de fluidez 1,5 dg. min⁻¹.

2 – HMS-PP grãos a dose de 20 kGy, com índice de fluidez 3,3 dg. 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.

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 ¹³ e resfriadas em água à temperatura ambiente.

Envelhecimento Ambiental

As amostras foram dispostas em um suporte para envelhecimento ambiental, cuja posição foi a norte 45°, conforme norma ASTM D 1435-05 ¹⁴. Posição geográfica: latitude (23° 33' Sul); longitude (46° 44' Oeste) e altitude (750 metros), no IPEN-USP e o monitoramento das condições climáticas, tais como, umidade relativa do ar, temperatura e incidência de UV, foi efetuada pela estação meteorológica – DURAR (POLI-USP).

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 a 50 °C e 4 horas sob condensação de umidade a 40°C. Fonte de UV, lâmpadas fluorescentes Phillips FS-40 com intensidade de 12,4 W/m² na faixa de 300-320 nm. As amostras foram retiradas com 120 horas e 240 horas de ensaio. O ensaio em câmara de envelhecimento acelerado foi realizado no laboratório de polímeros da UFCG-PB.

Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos no aparelho Nexus 670 da Thermo Nicolet, modelo 074-154, MID-FT-IR 100, na região de 400 a 4000 cm⁻¹.

Microscopia Óptica (MO)

A microscopia é a técnica mais comumente usada para investigar a morfologia dos materiais poliméricos ¹⁵. Os microscópios ópticos utilizados foram da marca Olympus BX 51, FIG.2, e modelo PM E3 com luz polarizada, que permitiu melhor visualização das fraturas do material polimérico em sua superfície ¹⁶.



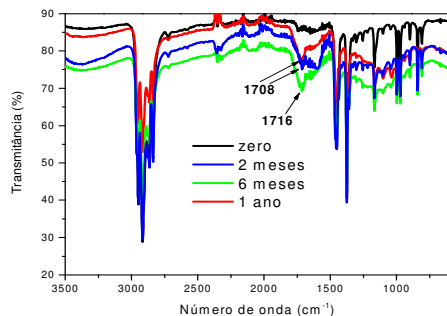
Figura 2 – Microscópio óptico Olympus BX 51, com luz polarizada, laboratório de polímeros, IPEN-CQMA.

Resultados e Discussão

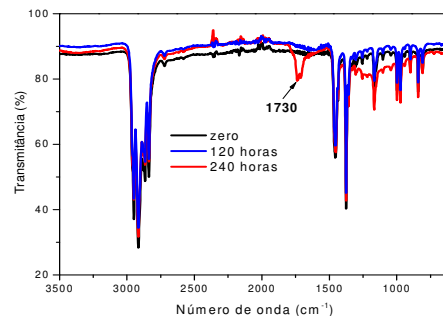
Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Amostras iPP

Envelhecimento Ambiental



Envelhecimento Acelerado 120 e 240 h



HMS-PP 20 kGy

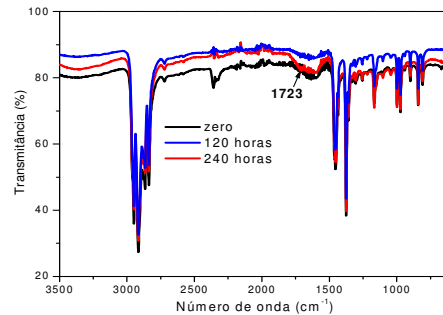
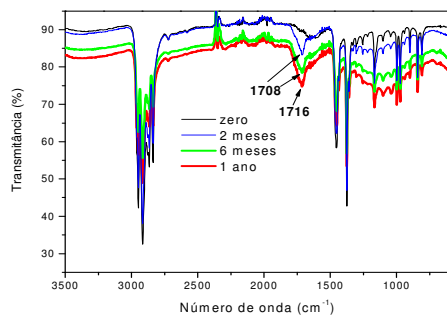


Figura 3 – Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento ambiental e acelerado em câmara em amostras de iPP e HMSPP 20 kGy (grãos) após diferentes períodos de ensaio.

O intemperismo ambiental e acelerado do PP e HMSPP levaram à formação de diferentes produtos fotooxidados, em que podemos destacar as absorções na região de 1708 a 1730 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento de grupos carbonílicos de produtos oxidados, conforme representados na FIG.3.

Microscopia Óptica (MO)

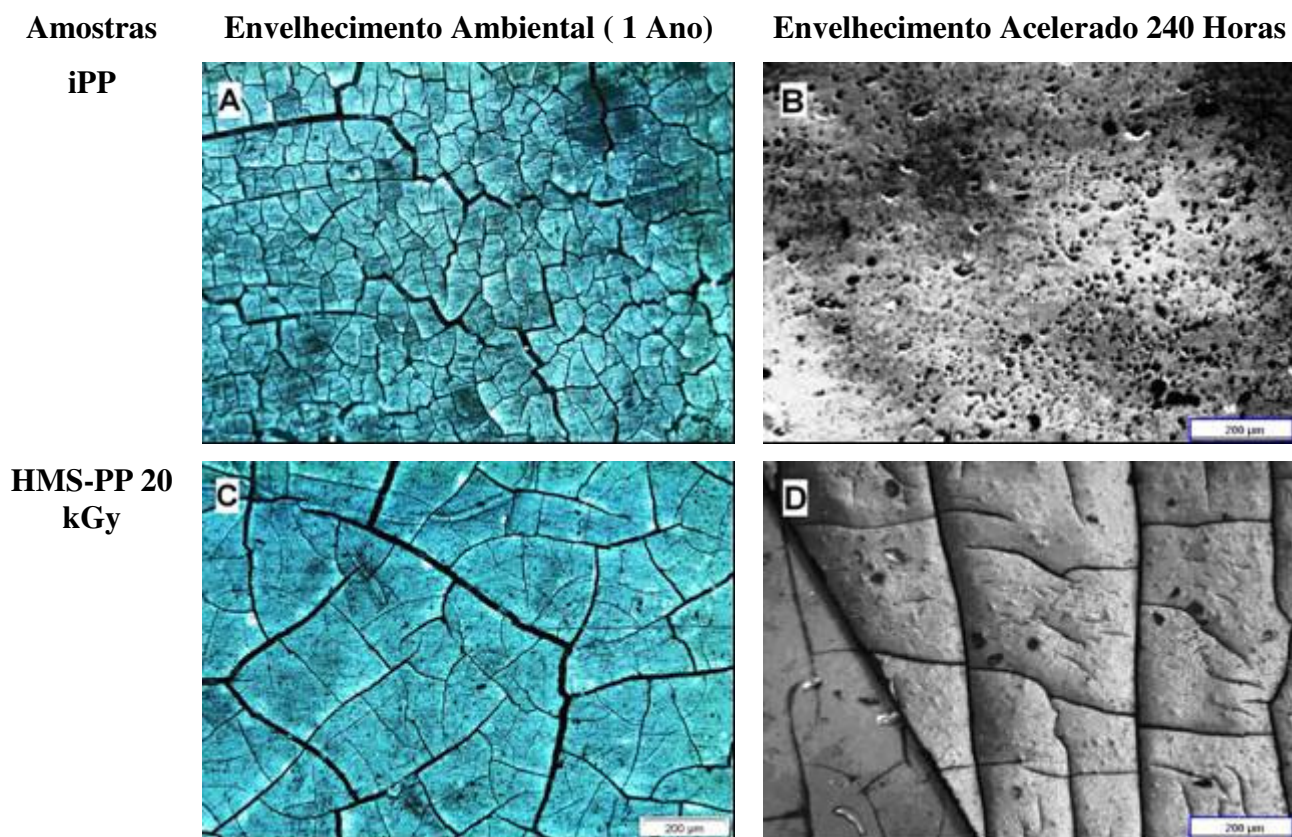


Figura 4 - Microscopia óptica, escala 200 μm , das amostras envelhecidas ambientalmente por 1 ano: A) iPP e C) HMS-PP 20 kGy e envelhecimento acelerado por 240 horas: B) iPP e D) HMS-PP 20 kGy.

Os efeitos do envelhecimento ambiental nas superfícies expostas durante um período de 3 meses foi descrito em trabalho anterior¹⁷, com o aparecimento de fraturas nas amostras de PP e no material obtido a partir de 20 kGy . Os resultados obtidos mostram fraturas superficiais e diferenciadas entre PP e HMS-PP 20 kGy, que são intensificadas com o tempo de exposição, FIG.4. Conforme constatamos na análise das microscopias, FIG. 4, as amostras de HMS-PP 20 kGy apresentaram maior intensidade de fraturas na superfície tanto no envelhecimento ambiental como no acelerado em câmara.

O processo degradativo do polipropileno tem o predomínio de reações de cisão de cadeia, conforme relatado por diversos autores^{2,3,4,15,22}, o que justifica as fraturas.

A degradação fotoquímica ocorre durante a exposição em painéis e está concentrada na região não cristalina. Existe a influência da difusão do oxigênio no processo de foto degradação na região não

cristalina, entretanto há ocorrência do oxigênio na região cristalina cuja ação é localizada na superfície dos cristais^{18,19}.

O teste acelerado é necessário para o desenvolvimento de novos produtos e aceitação comercial, encurtando o tempo projeto-desenvolvimento-ciclo de produção. O intemperismo acelerado impõe condições mais agressivas em comparação com o natural (intensidade de radiação e temperatura) alterando de diferentes maneiras o mecanismo de oxidação²⁰.

Devemos enfatizar a importância da simulação de materiais poliméricos ao teste de envelhecimento acelerado em laboratório, por sua versatilidade e custos menores, mas é inadequado fazermos a correlação precisa entre o envelhecimento ambiental e o acelerado em laboratório, devido aos fatores de equivalência serem diferentes^{3,21,22}.

Conclusões

Como conseqüência da degradação fotooxidativa ocasionada por altas temperaturas e por radiação ultravioleta, constatamos visualmente, alteração bruscas nos polímeros analisados, tais como: amarelamento, perda de brilho e diminuição da transparência do iPP e HMS-PP 20 kGy.

Nas micrografias destes polímeros foram identificadas fraturas superficiais e diferenciadas entre iPP e HMS-PP 20 kGy, que se intensificam com o tempo de exposição das amostras. O processo degradativo do polipropileno tem o predomínio de reações de cisão de cadeia, pela formação de carbonilas, constatadas em FTIR pelos picos entre 1708 e 1730, e hidroperóxidos que atuam como iniciadores do processo de foto degradação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP, CAPES e ao Professor Dr. Marcelo Silveira Rabello, laboratório de polímeros da UFCG-PB, pelos ensaios em câmara de envelhecimento - QUV.

Referências Bibliográficas

1. D.F.Parra, A.Yoshiga, H.Otaguro, L.F.C.P. Lima e A.B. Lugão. *Polym Bull*, In Press, DOI-10.1007/s00289-009-0102-7, 2009.
2. M.A.De Paoli. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. Ed. Artliber, São Paulo, 2009, 185-190.
3. G.J.M.Fechine. *Quim. Nova*, 2006, 4, 674-680.
4. N.J.Mills. *Plastics – Microstructure and Engineering Applications*. ELSEVIER, Great Britain, 2005, 292-320.
5. W.L.Oliani, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-USP), 2008.
6. S.S.Fernando, P.A.Cristensen, T.A. Egerton and J.R.White. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94, 83-89.
7. S. Bocchini, S.M.Therias, J.L.Gardette and G. Camino. *European Polymer Journal*, 2008, 44, 3473-3481.
8. A.Rivaton, J.L.Gardette, B.Mailhot and S.M.Therias. *Macromol. Symp.*, 2005, 225, 129-146.

9. E.Espí, A.Salmerón, A.Fontecha, Y.García and A.I. Real. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92, 2150-2154.
10. J.Attwood, M.Philip, A. Hulme, G.Williams and P.Shipton. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91, 3407-3415.
11. A.B.Lugão, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, (IPEN/USP), 2004.
12. A.B.Lugão, U.S. Patent 01711712, 2004, Process for preparing high melt strength polypropylene and crosslinked prepared therewith.
13. *ASTM D 638-03* – Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
14. *ASTM D 1435-05* – Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics.
15. D.S.Rosa, J.M.G.Agnelli and L.H.I. Mei *Polymer Testing*, 2005, 24, 1022-1026.
16. A.V.Shyichuk, T.J.Turton, J.R.White and I.D.Syrotynska. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 86, 377-383.
17. W.L.Oliani, D.F.Parra, H.Otaguro, L.F.C.P.Lima e A.B.Lugão. 9º *CBPOL*, Estudo Comparativo de HMSPP Aditivado Sob Condições de Degradação Natural, 2007.
18. L.Ogier, M.S.Rabello and J.R.White. *Journal of Materials Science*, 1995, 30, 2364-2376.
19. J.Pospisil, Z. Horak, J.Pilar, N.C.Billinghan, H.Zweifel and S.Nespurek. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 82, 145-162.
20. J.Pospisil, J.Pilar, N.C.Billinghan, A.Marek, Z.Horak and S.Nespurek. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91, 417-422.
21. F.Gugumus. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 50, 101-116.
22. M.S.Rabello, J.A.B. Santos e G.J.M.Fechine. *Plastshow*, Envelhecimento Artificial de Polímeros. Afinal, qual é a correlação?, 2008.
23. M.S. Rabello. *Aditivação de Polímeros*. Ed. Artliber, São Paulo, 2007, 27-38.