



AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLIPROPILENO IRRADIADO.

Rebeca S.G. Romano^{1*}, Washington L. Oliani¹, Duclerc F. Parra¹, Ademar B. Lugão¹

1- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP 05508 – 000, São Paulo – SP – Brasil
grecco.rebeca@usp.br

Resumo: O polipropileno (PP) é um termoplástico semicristalino amplamente utilizado pelas suas excelentes propriedades. No entanto, sua produção em larga escala gera grandes quantidades de resíduos descartados no meio ambiente. Assim surgiu a necessidade de acelerar e controlar a sua degradação. O objetivo deste estudo é o controle da degradação do polipropileno irradiado com raios gama nas doses de 12,5 e 20 kGy comparando-os com o PP pristino sob condições de envelhecimento térmico. As amostras irradiadas foram expostas a envelhecimento térmico, com circulação de ar, durante 192 dias a 100°C e caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Ensaio Mecânico. A amostra de PP 20 kGy apresentou intensa oxidação com a presença de trincas superficiais e perda das propriedades mecânicas comparadas com o PP 12,5 kGy e com o PP pristino.

Palavras-chave: Polipropileno, Radiação Gama, Envelhecimento Térmico, Oxidação.

EVALUATION OF THERMAL DEGRADATION OF IRRADIATED POLYPROPYLENE.

Abstract: Polypropylene (PP) is a semi-crystalline thermoplastic widely explored for its outstanding properties. However, its large-scale production generates large quantities of waste discarded into the environment. Thus, arose the need to accelerate and control their degradation. The aim of this study is the control of polypropylene degradation using gamma radiation at different doses (12.5 kGy and 20 kGy) and to compare the effect of thermal aging with non-irradiated PP. The irradiated samples were exposed to thermal aging during 192 days at 100°C and characterized by SEM, TGA, DSC and Mechanical Tests. The PP 20 kGy samples showed intense oxidation with presence of surface cracks, and loss of mechanical properties when compared to PP 12.5 kGy and the non-irradiated PP.

Keywords: Polypropylene, Gamma-Radiation, Thermal Aging, Oxidation

Introdução

O Polipropileno (PP) é um dos plásticos convencionais de maior importância devido as suas intrínsecas propriedades, tais como a boa resistência mecânica e química, boa processabilidade, é atóxico e possui um baixo custo. O PP é um termoplástico semicristalino, produzido através da polimerização do monômero propileno usando um sistema catalítico estereo-específico que permite controlar a configuração de grupos reativos, no caso as metilas do monômero propileno que podem formar cadeias poliméricas ordenadas [1]. A degradação termooxidativa é o processo causado pela ação da luz, calor e oxigênio, resultando em perda de propriedade e formação de produtos de oxidação se caso a energia fornecida for superior a energia de ligação do polímero [2].

O PP é um polímero sensível devido à presença de carbono terciário na sua estrutura. A energia para romper as ligações químicas pode ser proporcionada não só por calor, mas também por radiação ionizante que irá modificar a estrutura química do polipropileno aumentando o teor de grupos carbonila e hidroxila sugerindo a ocorrência de degradação oxidativa. O rompimento de ligações de menores energias (carbono terciário) pode facilitar a formação de macrorradicais representado por P•. A partir desse macrorradical, o oxigênio interagirá com ele e formará peróxido

que é representado por $\text{POO}\cdot$. Em primeiro lugar, o oxigênio interage com os radicais metilas, e num segundo momento pode interagir com hidrogênio formando um hidroperóxido representado por POOH . A energia de ligação do hidroperóxido, O-O, é muito baixa e os hidroperóxidos podem decompor-se até mesmo em temperatura ambiente. A terminação ou interrupção do ciclo autocatalítico pode ocorrer por recombinação de dois radicais livres [3-4].

Em estudo com PP, amostras em formato “gravatinhas” de HMSPP (High Melt Strength) irradiadas com raios gama nas doses de 5, 12,5 e 20 kGy foram expostas ao envelhecimento térmico em atmosfera de ar durante 20 dias á 120°C. Observou-se que o índice de carbonila aumenta com a dose de irradiação, ocorre a diminuição da temperatura de fusão além do aparecimento de fissuras o que faz com que aumente a porosidade do polímero para uma difusão mais extensa do oxigênio. A progressiva cisão de cadeia facilitou a mobilidade de segmentos de moléculas resultando em maior cristalinidade [5].

O objetivo deste estudo é avaliar a influência do envelhecimento térmico na degradação do polipropileno irradiado com raios gama e comparar com o polipropileno pristino.

Experimental

Materiais

Os pellets de PP utilizados foram fornecidos pela Braskem, com índice de fluidez de 3,5 dg min^{-1} , densidade de 0,905 g/cm^3 e $M_w = 300\,000\text{ g mol}^{-1}$.

Métodos

As amostras em formato “gravatinhas” (ASTM D-638-14 - tipo I) utilizadas neste estudo foram confeccionadas por processo de moldagem por injeção. As amostras foram irradiadas com raios gama à dose de 12,5 e 20 kGy, num irradiador com fonte de Co^{60} , a uma taxa de dose de 5 kGy h^{-1} em atmosfera de ar. Após esta etapa as amostras foram submetidas ao envelhecimento térmico em estufa a 100°C com circulação de ar por 192 dias.

Resultados e Discussões

Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das amostras de PP após envelhecimento térmico estão apresentadas na Fig. 1.

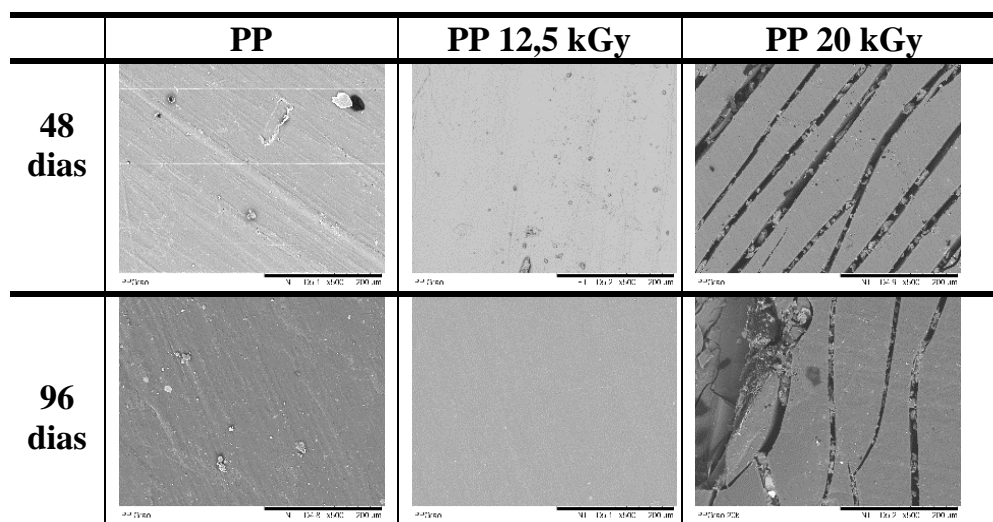


Fig. 1 Microscopia eletrônica de varredura em amostras expostas ao envelhecimento térmico por 96 dias, escala 200 μm para amostras de PP, PP 12,5 kGy e PP 20 kGy.

Após envelhecimento acelerado sob temperatura e circulação de ar, nota-se que para o PP com 96 dias de exposição não apresentou sinais de formação de trincas. Quanto ao PP 20 kGy as trincas manifestaram-se se a partir de 24 dias de exposição ao envelhecimento térmico. Nota-se a presença de significativa intensidade de trincas com 48 dias de exposição e o surgimento de trincas mais intensas a partir de 96 dias, retratando a facilidade de penetração do oxigênio e a propagação de reações oxidativas quando o PP é exposto a radiação gama, temperatura e oxigênio. Para o PP 12,5 kGy não houve o aparecimento de trincas até ao final do ensaio aos 192 dias de envelhecimento. Estes resultados diferem dos encontrados em estudo onde o HMSPP 20 kGy exposto ao envelhecimento térmico por 96 dias à 90°C, não apresentou trincas [6]. O aparecimento de trincas sugere o efeito da contração entre as camadas oxidadas da superfície da amostra. A contração pode ter sido criada devido ao aumento da cristalinidade que gera tensão de tração entre as camadas resultando em trincas [3].

Análise Termogravimétrica

Os resultados das amostras submetidas ao térmico estão a seguir na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores da temperatura inicial de decomposição (*Tonset*) em amostras de PP, PP 12,5 kGy e PP 20 kGy expostas ao envelhecimento térmico por 192 dias.

<i>Tonset</i> / °C	zero	48 dias	96 dias	192 dias
PP	394,4	368,7	392,8	388,1
PP 12,5 kGy	401,0	403,1	405,3	376,0
PP 20 kGy	387,2	374,3	381,4	379,3

Ao observar os valores da Tabela 1, nota-se que para o PP ao final dos 96 dias o deslocamento da *Tonset* não foi acentuado, devido a presença de antioxidantes que agem como protetor térmico das amostras. Porém ao final dos 192 dias de envelhecimento observa-se que para as amostras irradiadas (12,5 e 20 kGy) houve um deslocamento significativo. Este fato sugere que houve uma maior difusão de oxigênio entre as camadas, acelerando os processos de oxidação e como resultado, um deslocamento maior da *Tonset* para temperaturas mais baixas. Por conseguinte, é claro que PP quando exposto à radiação gama mais envelhecimento térmico, decompõe-se a temperaturas menores do que o PP não previamente irradiado. Estes resultados concordam com estudos onde o HMSPP foi submetido ao envelhecimento acelerado à 90°C por 20 dias e ocorreu um deslocamento da *Tonset* de 20°C para temperaturas menores, e outro em que o HSMPP com argila foi submetido à 110°C por 14 dias e houve um deslocamento de 200°C [7-8].

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os resultados da Calorimetria Exploratória Diferencial estão ilustrados a seguir na Tabela 2 e Fig. 2.

Tabela 2 – Valores obtidos na Análise de DSC em amostras sob envelhecimento térmico

Amostra	T_{m2} / °C ($\pm 0.1\%$)				X_C / % ($\pm 0.5\%$)			
	zero	48 dias	96 dias	192 dias	zero	48 dias	96 dias	192 dias
PP	170,3	163,7	162,5	162,3	50,1	35,5	44,1	47,9
PP 12,5 kGy	166,1	161,6	161,6	159,9	46,0	36,7	43,9	55,2
PP 20 kGy	166,2	158,8	158,9	141,4	48,4	41,7	39,6	46,0

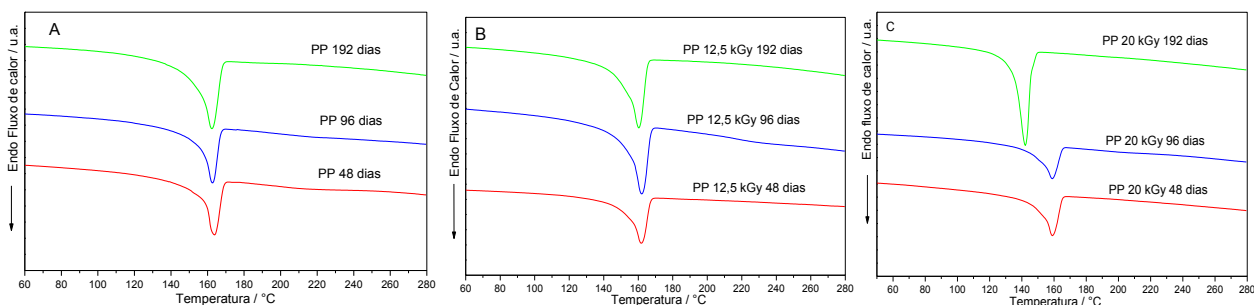


Fig. 2 Curvas de DSC de amostras de PP (A), PP 12,5 kGy (B), PP 20 kGy (C) expostos ao envelhecimento térmico.

A degradação termo-oxidativa em poliolefinas geralmente provoca cisão de cadeias e reticulação. Com a presença de oxigênio a cisão de cadeia é predominante. A degradação termooxidativa se dá via decomposição de hidroperóxido em radicais livres na presença de calor e oxigênio. A Tabela 2 apresenta os resultados da análise de DSC. Em estudo o PP exposto ao envelhecimento térmico à 138°C por 34 dias ocorre um ligeiro deslocamento da Tm_2 para temperaturas menores [9]. Na Tabela 2 observa-se que no tempo zero a Tm_2 diminui com o aumento da dose de irradiação e com o passar do tempo de 96 dias de envelhecimento; o mesmo aconteceu em outro estudo para o PP irradiado nas doses de 10 kGy e 25 kGy [10-11]. Observa-se que o PP 12,5 kGy ao final dos 192 dias de envelhecimento térmico ocorreu um aumento da cristalinidade resultante da cisão de cadeia que permite os segmentos livres resultantes cristalizem até um alto nível. Já para o PP e PP 20 kGy ocorreu a diminuição da cristalinidade devido ao elevado estágio de degradação com conseqüente queda da massa molar e competitividade dos efeitos da quimicristalização e da formação de impurezas onde formação de cristais é impedida por não conseguirem gerar núcleos estáveis [12-13].

Ensaio Mecânico

Os resultados da resistência a tração, do alongamento na ruptura e do módulo de Young do PP, PP 12,5 kGy, e PP 20 kGy, estão apresentados na Fig.3.

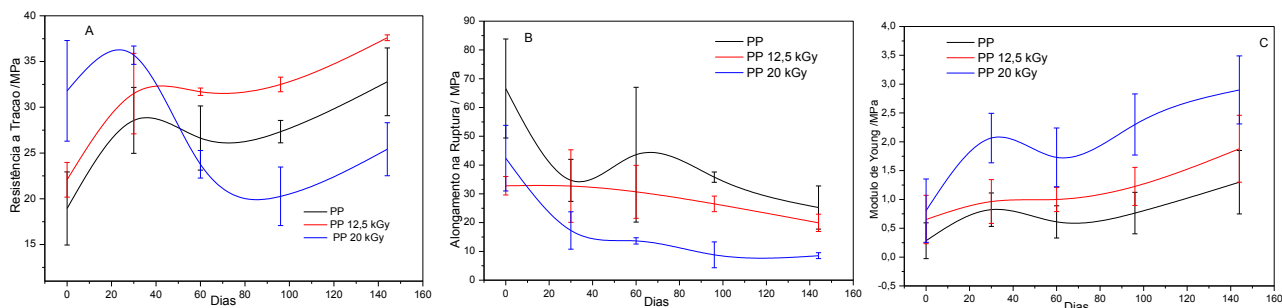


Fig. 3 Resistência a Tração (A), alongamento na ruptura (B) e Módulo de Young (C), para o PP, PP 12,5 kGy, PP 20 kGy após envelhecimento térmico por 144 dias.

É conhecido que o PP irradiado com raios gama de 2,5 kGy a 10 kGy apresentam uma redução de suas propriedades mecânicas, incluindo o alongamento na ruptura, à medida que a dose irradiação aumenta, confirmando a ocorrência de cisão de cadeia, o mesmo comportamento é apresentado para doses mais altas como 60 kGy e também na Fig. 3 [10,14]. Observa-se que para o PP 20 kGy os valores da resistência a tração eram altos no tempo zero e após 12 dias envelhecimento térmico diminui, indicando uma fragilização maior para esta dose resultante da redução da massa molar enquanto que o PP 12,5 kGy a resistência a tração continuou aumentando com o passar do envelhecimento, este resultado pode ser explicado pela formação de reticulação causada pela irradiação mas também pela cristalização induzida por cisão de cadeia. Em estudo

onde PP foi irradiado à 25 kGy além da diminuição da resistência a tração, o módulo de Young aumentou com o aumento da dose de irradiação, no tempo zero, e continuou aumentando com o tempo de envelhecimento, assim como na Fig.3 [11]. O PP 20kGy apresentou os maiores valores do Modulo de Young em comparação com o PP 12,5 kGy e o PP, este fato pode ser consequência de mudanças estruturais mais acentuadas para esta dose e aumento nos eventos de cisão de cadeia.

Conclusões

Considerando todos os resultados acima discutidos, o PP sofre uma oxidação contínua, junto à superfície fazendo com que o polímero perca sua massa molar, cujo efeito é verificado por DSC, além do aumento de fissuras superficiais com o aumento do envelhecimento térmico e da dose de radiação. O aumento da quantidade e tamanho das fissuras permite uma maior difusão de oxigênio para as camadas mais internas, promovendo a formação de produtos oxidados e uma intensa degradação da amostra PP 20 kGy quando comparada com o PP 12,5 kGy. Nestes termos, o PP 20 kGy sofre mais degradação do que o PP 12,5 kGy e do que o PP pristino. A morfologia das amostras mostrou uma degradação oxidativa muito grande e uma cisão de cadeia como demonstrada pela diminuição da temperatura de fusão. A intensa formação de fissuras pode ser explicada pela alteração da porcentagem cristalina do PP 20 kGy. O efeito da degradação ambiental foi evidente na ordem PP 20 kGy > PP12,5 kGy > PP pristino. Por conseguinte, este conceito pode ser utilizado para produzir um PP irradiado com propriedades oxi-degradáveis de uma forma controlável.

Agradecimentos

À CAPES pelo suporte ao Projeto Eletro Nuclear 012/2013. Ao Centro de Ciências e Tecnologias de Materiais – CCTM-IPEN, pelas micrografias (MEV). Ao Eleosmar Gasparin pelo suporte técnico e ao Centro de Tecnologias das Radiações - CTR-IPEN, pela irradiação das amostras.

Referências Bibliográficas

1. J. Brandrup; E.H. Immergut; E.A Grulke. *Polymer Handbook*. Wiley – InterScience, 1999, Vol.1.
2. B. Ranby; J.F. Rabek. Photodegradation, Photo-oxidation and Photo-stabilization of Polymers. John Wiley & Sons. London, 1975.
3. M.S Rabello; J.R White. *Polym.* 1997, 38, 6387.
4. H, Zweifel in *Stabilization of polymeric materials*. Berlin: Springer-Verlag, 1998.
5. W.L. Oliani; L.G.H. Komatsu; A.B. Lugao; D.F. Parra. *Macromol. Symp.* 2016, 367, 23.
6. W.L. Oliani, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, 2008.
7. W.L. Oliani; D.M Fermino; L.F.C.P. Lima; A.B Lugao; D.F. Parra. *TMS. Charac. Min. Mat.* 2015, 658.
8. L.G.H. Komatsu; W.L. Oliani; D.F Parra; A.B Lugao. *Radiat. Phys. Chem.* 2016, 118, 15.
9. B.F. ABU-SHARKH; H. HAMID. *Polym. Degrad. Stab.* 2004, 85, 973.
10. J. George; R. Kumar; V.A. Sajeevkumar; S.N. Sabapathy; S.G. Vaijapurkar, S.G.; D. Kumar; A. Kchawahha; A.S Bawa. *Radiat. Phys. Chem.* 2007, 76, 1212.
11. M. Denac; V. Musil; I Smit; F. Ranogajec. *Polym. Degrad. Stab.* 2003, 82, 270.
12. P.A. Santos; M.N Oliveira; M.A De Paoli; V.G Freitas; D.S Rosa. *Polimeros.* 2013, 23, 439.
13. Y. Lv; Y. Huang; J. Yang; M. Kong; H Yang; J. Zhao; G. LI. *Polym. Degrad Stab.* 2015, 112, 59
14. D. Klepac; M. Scetar; G. Baranovic; K. Galic; S. Valic. *Radiat. Phys. Chem.* 2014, 97, 312