

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENG. QUÍMICA

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE RESFRIAMENTO NA
FOTODEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO

Mestranda: Zora Ionara Gama dos Santos

Orientador: Marcelo Silveira Rabello

Campina Grande/PB

Novembro/2000

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE RESFRIAMENTO NA
FOTODEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO

1005-50-20 488

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, COMO REQUISITO À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TECNOLOGIA DE MATERIAIS NÃO-METÁLICOS.

ORIENTADOR: Prof. Dr. MARCELO SILVEIRA RABELLO

Campina Grande/PB

Novembro/2000



Santos, Zora Ionara Gama dos

S237e Efeito das condições de resfriamento na fotodegradação do polipropileno/
Zora Ionara Gama dos Santos. – Campina Grande: UFPB,2000.
68p.:il.

Dissertação (Mestrado). UFPB/CCT

Inclui bibliografia.

1. Polipropileno
3. Segregação

2. Fotodegradação

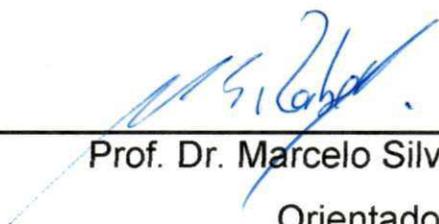
CDU: 678.742

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE RESFRIAMENTO NA
FOTODEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO

Zora Ionara Gama dos Santos

DISSERTAÇÃO APROVEDA EM: 23/11/2000

BANCA EXAMINADORA

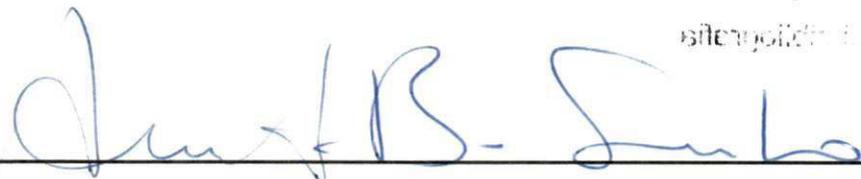


Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello

Orientador

Prof. Dra. Laura Hecker de Carvalho

Examinadora



Prof. Dr. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho

Examinador

DEDICATÓRIA

À minha turma de mestrado
(Elba, Fabiana, Flávio, Hebert, Jadilson, João, Joelma e Múcio)
pela amizade e incentivo dedicados ao longo desta caminhada

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo Dom da vida e pela força infinita que tem me ajudado a superar os obstáculos da caminhada. Ele que é meu inseparável companheiro de todos os momentos, minha Luz e a razão maior do meu viver. Meu Senhor que me orientou em todas as etapas vividas permitindo a concretização desta pesquisa;

Aos meus pais Blandino e Eva que caminham junto comigo durante toda a minha história de vida e que fazem parte das minhas vivências enquanto ser humano, filha e, agora mestre;

A Marcelo Rabello, por acreditar em minha pessoa aceitando ser meu orientador; pelo fornecimento de material bibliográfico; pelos ensinamentos transmitidos enquanto professor e orientador; pela dedicação e atenção em todas as fases da pesquisa; pelos estímulos a cada encontro e pela correção deste trabalho;

Ao Sr. Valdemar e Sr^a Maria do Carmo, pelo apoio, carinho e confiança me proporcionando não apenas uma moradia, mas a oportunidade de viver em família longe do meu lar;

A Stélio por ser meu amigo e irmão em todos os momentos desde os primeiros dias da minha jornada em Campina Grande;

Às amigas Bonádia, Isolda, Keila, Suelândia, Sharline, Lucimar, Wilma e a meu amigo Joselito pelo companheirismo e alegria de sempre;

À Coordenação de Pós-graduação em Engenharia Química, aos professores e às secretárias Maria José e Maricé, pela atenção e apoio dispensado durante todo o decorrer desta jornada.

Ao Laboratório de Eng. de Materiais pelo uso dos equipamentos na preparação e caracterização das amostras e o laboratório de Termoquímica do Campus I – UFPB, pela realização das análises de espectroscopia de infra vermelho;

Ao DNOCS por ter disponibilizado equipamento para preparação de amostras;

A CAPES, pelo apoio financeiro;

SUMÁRIO

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	I
LISTA DE FIGURAS.....	ii
LISTA DE TABELAS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	viii
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 - Considerações gerais de degradação de polímeros.....	3
2.1.1 - Degradação térmica.....	4
2.1.2 - Degradação termo-oxidativa	4
2.1.3 - Degradação foto-oxidativa	5
2.2 - Considerações gerais de estabilização de polímeros.....	15
2.2.1 - Foto-estabilizantes	16
CAPÍTULO III	
EXPERIMENTAL.....	23
3.1 - Polímero e elementos aditivos.....	23
3.2 - Preparação das amostras.....	25
3.3 - Moldagem dos corpos de prova.....	25
3.4 - Exposição.....	27
3.5 - Caracterização das amostras.....	28
3.5.1 - Ensaio mecânicos.....	28

3.5.2 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.....	28
3.5.3 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	29
3.6 – Microscopia ótica de luz polarizada.....	30
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
4.1 – Mudanças na morfologia do polipropileno.....	31
4.2 - Foto-degradação do polipropileno Puro.....	32
4.2.1 - Caracterização mecânica.....	32
4.2.1a - Resistência à tração.....	33
4.2.1b – Alongamento.....	37
4.2.2 – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.....	39
4.2.3 – Análise térmica – DSC.....	40
4.3 – Foto-degradação do polipropileno contendo o absorvedor de ultravioleta tinuvin 327.....	44
4.3.1 - Caracterização mecânica.....	44
4.3.1a - Resistência à tração.....	44
4.3.1b – Alongamento.....	49
4.4 - Foto-degradação do polipropileno contendo o antioxidante primário tinuvin 791.....	51
4.4.1 - Caracterização Mecânica.....	51
4.4.1a - Resistência à tração.....	51
4.4.1b – Alongamento.....	60
CAPÍTULO V	
CONCLUSÕES.....	63
CAPÍTULO VI	
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
---------------------------------	----

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada De Fourier

PP - Polipropileno

RT - Resistência à Tração

T_m – Temperatura de fusão

T_{m1} – Temperatura correspondente à primeira fusão

T_{m2} – Temperatura correspondente à segunda fusão

Uv – Ultravioleta

X_c = grau de cristalinidade do polímero em %;

ΔH = entalpia de fusão da amostra;

ΔH_m = entalpia de fusão para o mesmo polímero 100% cristalino, sendo que para o PP em estudo foi utilizado o valor padrão 209 cal/g.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Mecanismo geral de foto-degradação.....	6
Figura 2.2 - processos de iniciação e propagação de foto-degradação do polipropileno.....	9
Figura 2.3 - Formação de grupos carbonila (5 e 6) e reações Norrish (7 e 8).	10
Figura 2.4 - Mecanismos de terminação da foto-degradação do PP.....	11
Figura: 2.5 - Absorção de radiação UV pelo 2(2-hidroxi-3,5-ditercbutilfenil)-5-cloro-benzotriazol (Tinuvin 327).....	18
Figura 2.6 - Possível mecanismo de atuação dos HALS	19
Figura 3.1 - Estrutura química do Tinuvin 327.....	23
Figura 3.2 - Estrutura química do CHIMASSORB 944.....	24
Figura 3.3 - Estrutura química do TINUVIN 770.....	25
Figura 3.4 - Dispositivo utilizado para exposição à radiação ultravioleta em laboratório, com capacidade para aproximadamente 90 corpos de prova.....	27
Figura 4.1 – Microscopia ótica de luz polarizada de amostras de polipropileno puro	32
Figura 4.2 – Influência do tempo de exposição e das condições de resfriamento na resistência à tração de amostras de polipropileno puro com espessura de 3mm.....	34
Figura 4.3 – Influência do tempo de exposição e das condições de resfriamento na resistência à tração de amostras de polipropileno puro com espessura de 0,5mm.....	35
Figura 4.4 – Influência do tempo de exposição e da espessura das amostras na resistência à tração de amostras de polipropileno puro resfriado moderadamente (a) e resfriado lentamente (b).....	36
Figura 4.5- Corpo de prova, vista perpendicular, com espessura de 0,5mm (a) e com espessura de 3mm (b).....	37
Figura 4.6 – Influência do tempo de exposição e das condições de	

resfriamento no alongamento de amostras de polipropileno puro com espessura de 0,5mm.....	39
Figura 4.7 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV e das condições de resfriamento na T_{m1} (a) e T_{m2} (b) de amostras de polipropileno puro.....	41
Figura 4.8 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na T_m de amostras de PP puro resfriadas moderadamente.....	42
Figura 4.9 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na T_m de amostras de PP puro resfriadas moderadamente.....	43
Figura 4.10 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV e das condições de resfriamento grau de cristalinidade de amostras de PP puro com espessura de 3mm.....	44
Figura 4.11 - Efeito do tempo de exposição na resistência à tração do PP, resfriado à temperatura ambiente, com espessura de 3mm e estabilizadas com Tinuvin 327.....	45
Figura 4.12 - Efeito do tempo de exposição na resistência à tração do polipropileno resfriado lentamente com espessura de 0,5mm e estabilizadas com Tinuvin 327.....	47
Figura 4.13 – Influência do tempo de exposição e da espessura na resistência à tração em amostras de polipropileno estabilizadas com 0,1% de tinuvin 327 resfriadas lentamente.....	48
Figura 4.14 – Efeito de tempo de exposição e condições de resfriamento na foto-degradação de amostras de polipropileno com espessura de 3mm estabilizadas com 0,5% de tinuvin 327.....	49
Figura 4.15 - Efeito do tempo de exposição na resistência à tração em amostras de PP, resfriadas moderadamente, com espessura de 3mm e estabilizadas com Tinuvin 791.....	52
Figura 4.16 – Efeito do tempo de exposição e teor de estabilizante na resistência à tração em amostras de polipropileno resfriado moderadamente (a) e resfriado lentamente (b), com espessura de 0,5mm e estabilizada com tinuvin 791.....	54
Figura 4.17 – Efeito de tempo de exposição e condições de resfriamento na foto-degradação de amostras de polipropileno com espessura de	

3mm estabilizadas com 0,05% de tinuvin 791.....	55
Figura 4.18 – Efeito de tempo de exposição e condições de resfriamento na foto-degradação de amostras de polipropileno com espessura de 3mm estabilizadas com 0,5% de tinuvin 791.....	56
Figura 4.19 – Efeito do tempo de exposição e condições de resfriamento em amostras de polipropileno com espessuras de 0,5mm estabilizadas com 0,05% (a) e 0,5% (b) de tinuvin 791.....	57
Figura 4.20 - Efeito do tempo de exposição e tipo de estabilizante na resistência à tração em amostras de PP, resfriadas moderadamente, resfriadas lentamente com espessura de 3mm e estabilizadas com Tinuvin 791 (a) e Tinuvin 327 (b) na proporção de 0,05% em peso.....	58
Figura 4.21 - Efeito do tempo de exposição e tipo de estabilizante na resistência à tração em amostras de PP, resfriadas moderadamente, com espessura de 0,5mm e estabilizadas com Tinuvin 791 e Tinuvin 327 na proporção de 0,05% em peso.....	59
Figura 4.22 – Amostras com espessura de 3mm e resfriadas moderadamente polipropileno puro (a) [PP-0 não exposto e PP-30 exposto durante 30 dias], polipropileno estabilizado com 0,05% tinuvin 791 (b) [A7-0 não exposto e A7- 30 exposto durante 30 dias] e polipropileno estabilizado com 0,05% tinuvin 327 (c) [A3-0 não exposto e A3- 30 exposto durante 30 dias].....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Concentração de estabilizantes (Tinuvin 327, Tinuvin 791) adicionados ao PP na preparação das amostras em análise.....	26
Tabela 4.1 – Influência do tempo de exposição e das condições de resfriamento no alongamento de amostras de polipropileno puro com espessura de 3mm.....	38
Tabela 4.2 – Índice de carbonila em função do tempo de exposição para amostras de PP com espessura de 3mm e resfriadas lentamente, moderadamente e bruscamente.....	40
Tabela 4.3 – Resistência à tração de polipropileno estabilizado com tinuvin 327, espessura de 3mm e resfriado bruscamente.....	46
Tabela 4.4 – Resistência à tração do polipropileno estabilizado com tinuvin 327, espessura de 3mm e resfriado lentamente.....	46
Tabela 4.5 – Alongamento do polipropileno puro e estabilizado com tinuvin 327, espessura de 3mm resfriado lentamente.....	50
Tabela 4.6 – Alongamento do polipropileno puro e estabilizado com tinuvin 327, espessura de 3mm e resfriado moderadamente.....	50
Tabela 4.7 – Alongamento do polipropileno estabilizada com tinuvin 327, espessura de 3mm resfriado bruscamente.....	50
Tabela 4.8 – Resistência à tração do polipropileno puro e estabilizado com tinuvin 791, espessura de 3mm e resfriado lentamente.....	52
Tabela 4.9 – Resistência à tração do polipropileno estabilizada com tinuvin 791, espessura de 3mm e resfriado bruscamente.....	53
Tabela 4.10 – Alongamento do polipropileno estabilizada com tinuvin 791, espessura de 3mm resfriadas lentamente.....	60
Tabela 4.11 – Alongamento do polipropileno estabilizada com tinuvin, espessura de 3mm resfriadas moderadamente.....	61
Tabela 4.12 – Alongamento do polipropileno estabilizada com tinuvin791, espessura de 3mm resfriadas bruscamente.....	61

TÍTULO: Efeito das condições de resfriamento na fotodegradação do polipropileno.

RESUMO

O polipropileno é largamente utilizado nos setores automobilísticos, eletro-eletrônico e em utensílios domésticos. Este plástico, quando submetidos à ação de intempéries, pode sofrer mudanças estruturais levando à deterioração de propriedades mecânicas e variações na aparência superficial. A absorção de radiação UV está diretamente ligada à estrutura do polímero e das impurezas presentes, de forma que a absorção desta energia leva a cisões moleculares, iniciando reações degradativas. Por outro lado, o uso de aditivos estabilizantes pode minimizar o efeito degradativo proporcionando a obtenção de artigos com maior vida útil.

Este trabalho analisa os efeitos da foto-degradação em amostras de polipropileno com diferentes estruturas físicas. Estas diferentes estruturas foram obtidas através de dois procedimentos básicos: (i) variação na espessura das amostras e (ii) variação nas condições de resfriamento. As conseqüências destes procedimentos na foto-degradação do polipropileno foram analisadas através de medidas de propriedades mecânicas, DSC e espectroscopia de infravermelho. Analisou-se também o efeito da incorporação de diferentes estabilizantes (tinuvin 327 e tinuvin 791) no PP produzido sob diferentes condições.

Os resultados indicam que a variação nas condições de resfriamento leva à obtenção de estruturas formadas com esferulitos de tamanhos diferentes, com conseqüência para as propriedades mecânicas. No polipropileno puro amostras submetidas ao resfriamento lento, com esferulitos grandes e maior rejeição de impurezas, resultou em maior desgaste destas propriedades. Por outro lado, amostras estabilizadas e resfriadas lentamente apresentaram melhores

propriedades mecânicas que aquelas resfriadas de forma mais rápida, uma vez que os aditivos estabilizantes também são rejeitados pelos esferulitos em crescimento, atuando nos locais mais críticos onde as reações de degradação geralmente são iniciadas. E amostras com maior espessura apresentaram melhores propriedades mecânicas, uma vez que a foto-degradação está restrita às camadas superficiais e a proporção de material intacto é maior.

PALAVRAS CHAVES: Polipropileno, fotodegradação; segregação

TITLE: The effects of cooling conditions on the photodegradation of polypropylene

ABSTRACT

Polypropylene is widely used in the fabrication of products for automobiles, electronics and domestic appliances. However, when this polymer is exposed to weathering a change in molecular structure may occur, causing deterioration in mechanical properties and in surface appearance. The absorption of ultraviolet light is closely related to the polymer chemical structure and also to impurities that are present within the material. The result is chain scission reactions that can also lead to oxidative degradation. This process is inhibited by the stabilizers, resulting in products with better performance.

The main objective of this dissertation is to analyze the effects of photodegradation in polypropylene samples prepared with different physical structures. Different processing conditions were applied in order to produce samples with different thicknesses and morphologies. The consequences of these procedures on the polymer degradation were estimated by measurements of mechanical properties, DSC and infrared spectroscopy. The effects of two photostabilizers, Tinuvin 327 and Tinuvin 791, were also studied.

The results indicated that a variation in cooling conditions during processing lead to spherulites with different sizes, causing a significant influence in mechanical properties and in the degradation behavior. In non-stabilized polypropylene samples produced under slow cooling conditions, very large spherulites were observed causing a much higher deterioration in properties after exposure. This may be due to the scission of tie chain molecules that are in lower number in these samples. On the other hand, stabilized samples when compared to quenched samples, possibly due to segregation of stabilizers to the

interspherulitic regions. The properties of thick samples were much better than the thin ones, as a consequence of depth profile of degradation.

KEYWORDS: polypropylene; photodegradation; segregation.

CAPÍTULO I

Introdução

As poliolefinas, particularmente o polipropileno que possui átomos de carbono terciário na sua estrutura, são muito vulneráveis à degradação sob os efeitos da luz solar ou sob condições de temperaturas elevadas, resultando num material descolorado e frágil. A seqüência de reações que geralmente ocorre na degradação destes polímeros são reações de peroxidação, iniciadas por temperaturas elevadas, cisalhamento durante o processamento, radiação ultravioleta, etc. (KNIGHT, 1985). Traços de hidroperóxidos produzidos nas operações de processamento e síntese são elementos iniciadores da degradação oxidativa do polipropileno (CARLSSON, 1976).

Sendo o polipropileno um polímero de estrutura complexa, contendo fases amorfas e cristalinas, presença de camadas estratificadas com orientações moleculares variáveis, diferentes tamanhos de esferulitos e defeitos estruturais, comprova-se ser o polipropileno um polímero com degradação não homogênea. Acredita-se que a fragilização acontece preferencialmente devido a cisões de ligações moleculares que unem os esferulitos. Segregação de impurezas diversas se agrupam nas regiões limites dos esferulitos causadas pela rejeição no processo de cristalização. Estas impurezas podem atuar como cromóforos durante a exposição fotoquímica do polipropileno, causando quebra das cadeias atadoras nestas regiões (RABELLO & WHITE, 1997a).

Foi mostrado por alguns autores que, devido à natureza semicristalina apresentada pelo polipropileno, sua morfologia e cristalinidade dependem das condições de processamento e resfriamento. Em filmes resfriados rapidamente tem-se uma diminuição relativa na cristalinidade e um aumento na transparência. Estes filmes tendem a reduzir as suas propriedades mais lentamente na presença da luz que outros resfriados mais lentamente os quais desenvolvem maior

cristalinidade e estrutura com esferulitos maiores (McTIGUE & BLUMBERG, 1967).

Estudos dos fatores estruturais do polipropileno e seu comportamento na fotodegradação tem se mostrado de relevante importância, não apenas pelo fato deste polímero ter grande utilidade na confecção de produtos para uso externo, mas também pela estrutura que pode ser largamente variada com o tipo e condições de processamento. O polipropileno, sendo um polímero cristalizável e de estrutura complexa, apresenta rejeição de impurezas (aditivos, grupos cromóforos, moléculas de baixa taticidade, etc.), durante o processo de cristalização para as regiões intra e inter-esferulíticas. Estas impurezas podem atuar como geradoras de radicais livres que iniciam a fotodegradação do polímero. Por outro lado, aditivos termo- e foto-estabilizantes também são segregados para os contornos dos esferulitos (KNIGHT, 1989), o que representa um aspecto positivo uma vez que estas regiões são as mais vulneráveis do material. A magnitude da segregação/difusão de aditivos estabilizantes e impurezas cromóforas, entretanto, pode variar conforme as condições de cristalização, o tipo e concentração dos mesmos, bem como com as condições ambientais (como a temperatura). Este tipo de comportamento tem sido muito pouco estudado na literatura especializada e, a princípio, deve apresentar forte influência sobre o processo foto-degradativo de polímeros cristalizáveis como o polipropileno.

O objetivo deste trabalho foi o estudo da foto-degradação do polipropileno sob condições artificiais. Amostras foram preparadas por compressão contendo diferentes tipos de aditivos estabilizantes. Estas amostras foram preparadas através de dois procedimentos básicos: (i) variação nas condições de resfriamento após moldagem e (ii) variação na espessura da amostra. Estas variações no procedimento de obtenção dos corpos de prova podem ter uma influência nos processos de segregação e difusão de impurezas e aditivos estabilizantes, o que poderia afetar as taxas de degradação do polímero. Os materiais foram caracterizados por medidas de propriedades mecânicas, DSC e espectroscopia de infravermelho.

CAPÍTULO II

Revisão Bibliográfica

2.1 - Considerações Gerais da Degradação de Polímeros

A degradação é definida como uma série de reações químicas envolvendo rupturas de ligações da cadeia principal da macromolécula, a qual pode ser causada por agentes físicos e/ou químicos. A degradação causa modificações irreversíveis nas propriedades dos materiais poliméricos, sendo evidente pela deterioração progressiva destas propriedades, incluindo o aspecto visual dos polímeros.

Para alguns autores, o conceito de degradação, quando aplicado a sistemas poliméricos convencionais, apresenta um sentido mais amplo podendo abranger efeitos que conduzirão à perda de função do produto polimérico, como exemplo disso é a perda de aditivos por migração ou evaporação (KELEN, 1983; REICH & STIVA, 1971). A degradação polimérica pode ser classificada, de acordo com a causa, como:

i) Causas físicas: {
- térmica
- mecânica
- fotoquímica
- radiação de alta energia

ii) Causas químicas: {
- oxidação
- hidrólise
- ozonólise
- acidólise, etc

Entretanto, a degradação geralmente ocorre simultaneamente por mais de um processo como a foto-oxidativa, termo-oxidativa, etc. A seguir será feita uma análise sucinta desses processos degradativos.

2.1.1 - Degradação Térmica

Todos os polímeros orgânicos são sensíveis à temperatura, sendo que esta sensibilidade varia com o tipo de estrutura química de cada polímero.

A ruptura das ligações químicas devido exclusivamente ao efeito térmico, na ausência de oxigênio, é resultante da energia térmica adicionada ao sistema ser superior à energia das ligações intra-moleculares. A degradação térmica raramente ocorre durante o uso de produtos poliméricos mas assume grande importância durante o processamento uma vez que inicia a termo-oxidação.

2.1.2 - Degradação Termo-oxidativa

Muitos polímeros são susceptíveis ao ataque pelo oxigênio durante a sua síntese, armazenamento, processamento e uso. Isso torna muito importante os processos oxidativos de degradação, que tipicamente ocorrem através de reações em cadeia, via radicais livres na presença de oxigênio. Nestes processos, que deterioram gradativamente as propriedades dos polímeros, acontecem cisões de cadeias, ramificações e reações de reticulações entre cadeias poliméricas.

Na termo-oxidação, as reações de iniciação e conversão de radicais são catalisadas por ação da temperatura, de resíduos metálicos e de outros contaminantes, e por calor gerado pelo cisalhamento durante o processamento, sendo em geral muito lentas na ausência desses agentes (AGNELLI, 1991).

Um aspecto fundamental da degradação oxidativa é a dependência da concentração de oxigênio. Embora em filmes (com espessura de até 50 μm) a cinética de degradação seja geralmente controlada pela velocidade de reação, pois existe abundância de oxigênio, em materiais mais espessos as reações oxidativas podem ficar restritas às camadas superficiais do produto. Isto ocorre

porque o oxigênio é consumido rapidamente durante a sua difusão para o interior da peça. O perfil de degradação, ou seja, a dependência da quantidade da degradação com a espessura do produto, é um aspecto muito importante na definição do comportamento mecânico e do mecanismo de fratura dos polímeros degradados (RABELLO & WHITE, 1997b).

2.1.3 - Degradação Foto-oxidativa

Um dos principais fatores que conduz às reações de degradação de polímeros é a radiação ultravioleta (comprimento de onda entre 100 e 400 nm) a qual corresponde aproximadamente cerca de 5% da radiação solar. Determinada quantidade desta radiação é filtrada quando da passagem da mesma através da camada de ozônio e outros constituintes da atmosfera de forma que o comprimento de onda mínimo de radiação ultravioleta (radiação UV) que atinge a superfície terrestre é de 290nm. A absorção desta radiação por alguns grupos específicos do polímero provoca um aumento na excitação eletrônica, o que pode resultar em cisão molecular. Daí, quando se tem a presença de oxigênio, ocorrem reações progressivas de deterioração, as quais apresentam mecanismos característicos, semelhantes à degradação termo-oxidativa, diferenciando fundamentalmente na etapa de iniciação (RABELLO & WHITE, 1997a).

O mecanismo de foto-degradação de polímeros envolve essencialmente a absorção da radiação ultravioleta seguida de reações oxidativas em processo autocatílico, seguindo as etapas mostradas na Figura 2.1:

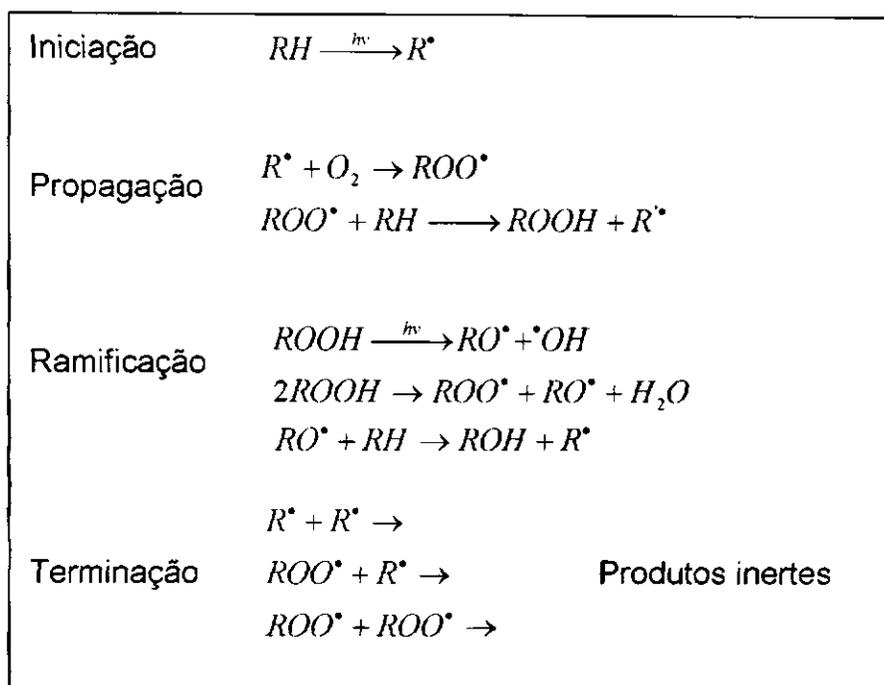


Figura 2.1 - Mecanismo geral de foto-degradação.

Todos os polímeros orgânicos que não tenham sido submetidos a algum tipo de estabilização sofrem reações degradativas quando expostos à luz solar terrestre na presença de oxigênio. Entretanto, as taxas de deterioração foto-oxidativas variam de formas significativas com a estrutura e história de processamento do polímero.

Em função de sua estrutura química cada polímero apresenta uma sensibilidade espectral diferente, o que significa que cada material absorve radiação ultravioleta com comprimento de onda específico. Assim existem polímeros que apresentam um tempo de vida útil de apenas poucos meses, quando exposto ao ar livre, enquanto outros apresentam tempo de vida extensamente prolongado quando submetidos às mesmas condições de uso (RABELLO & WHITE, 1997b; CARLSSON, 1976).

Embora a foto-degradação e a foto-estabilização de poliolefinas tenha sido extensivamente estudados desde sua introdução comercial, só recentemente as etapas de fotodegradação têm sido firmemente estabelecidas, e assim alguns progressos tem se atingido na sistemática que desvenda os modos de ação dos foto-estabilizantes.

Sabendo que os mecanismos de degradação e estabilização estão diretamente ligados à estrutura do polímero bem como com sua história de processamento, numerosos mecanismos de degradação e estabilização podem ocorrer. Então faz-se necessário o conhecimento de tais mecanismos para que se faça uma escolha adequada de um sistema de estabilização (GUGUMUS, 1991).

Em geral, os efeitos das reações foto-oxidativas na estrutura molecular de polímeros são: (i) cisão de cadeia, a qual provoca a diminuição do peso molecular; e (ii) reticulação, que conduz a um aumento na viscosidade. No polipropileno a cisão de cadeias é predominante, enquanto que a reticulação raramente é observada (RAMOS, 1994; RABELLO 1998).

Para que as reações foto-degradativas sejam iniciadas é necessário que a radiação UV seja absorvida pelo polímero, e tal energia seja suficiente para romper as ligações químicas do mesmo. É sabido que o polipropileno não absorve radiação a valores superiores a ~180nm, e a radiação solar na superfície terrestre possui comprimento de onda superiores a 290nm, portanto o processo de fotodegradação do polipropileno é atribuído à absorção da radiação UV pelas impurezas foto-iniciantes, as quais são denominadas "cromóforos"(RABELLO, 1997).

Os possíveis foto-iniciantes do polipropileno são (AGNELL, 1991):

- ◆ peróxidos e hidroperóxidos resultantes da termo-oxidação durante o processamento, síntese e/ou armazenamento;
- ◆ resíduos catalíticos;
- ◆ compostos aromáticos polinucleares;
- ◆ insaturações;
- ◆ grupos carbonila;
- ◆ impurezas e aditivos (pigmentos, cargas e metais de transição).

No polipropileno a fotoiniciação é causada principalmente por fotólise de hidroperóxidos terciários e tem-se predominância de cisão de cadeias sobre ligações cruzadas podendo isso ser atribuído à formação dos radicais alcóxi formados durante a degradação os quais são a principal fonte de radicais livres. Desta forma, tem-se redução do peso molecular do polímero (GUGUMUS, 1993; KNIGHT, 1985; GIROIS, 1996).

A fotooxidação do polipropileno leva a uma mistura de vários produtos, onde muitos deles já estão bem definidos e identificados. A maior parte destes produtos está ligado quimicamente às cadeias poliméricas (produtos de cadeia) enquanto que outras substâncias de baixo peso molecular são formadas a partir das múltiplas cisões das cadeias atadoras (produtos moleculares). A formação de produtos de cadeia é facilmente identificada por análise de infravermelho na mistura polimérica, enquanto que produtos de baixo peso molecular (produtos moleculares), são identificados por métodos de cromatografia ou por análise de espectroscopia de massa (PHILIPPART et al., 1999).

O desenvolvimento sistemático de estabilizantes UV para o polipropileno requer um conhecimento detalhado da natureza e importância das reações de foto-iniciação e reações intermediárias da foto-oxidação que ocorrem no mesmo. Para tanto se faz necessário a familiarização com as etapas do processo foto-degradativo e seu mecanismo de atuação, que serão apresentadas a seguir nas Figuras 2.2, 2.3 e 2.4 (CARLSSON & WILES, 1976).

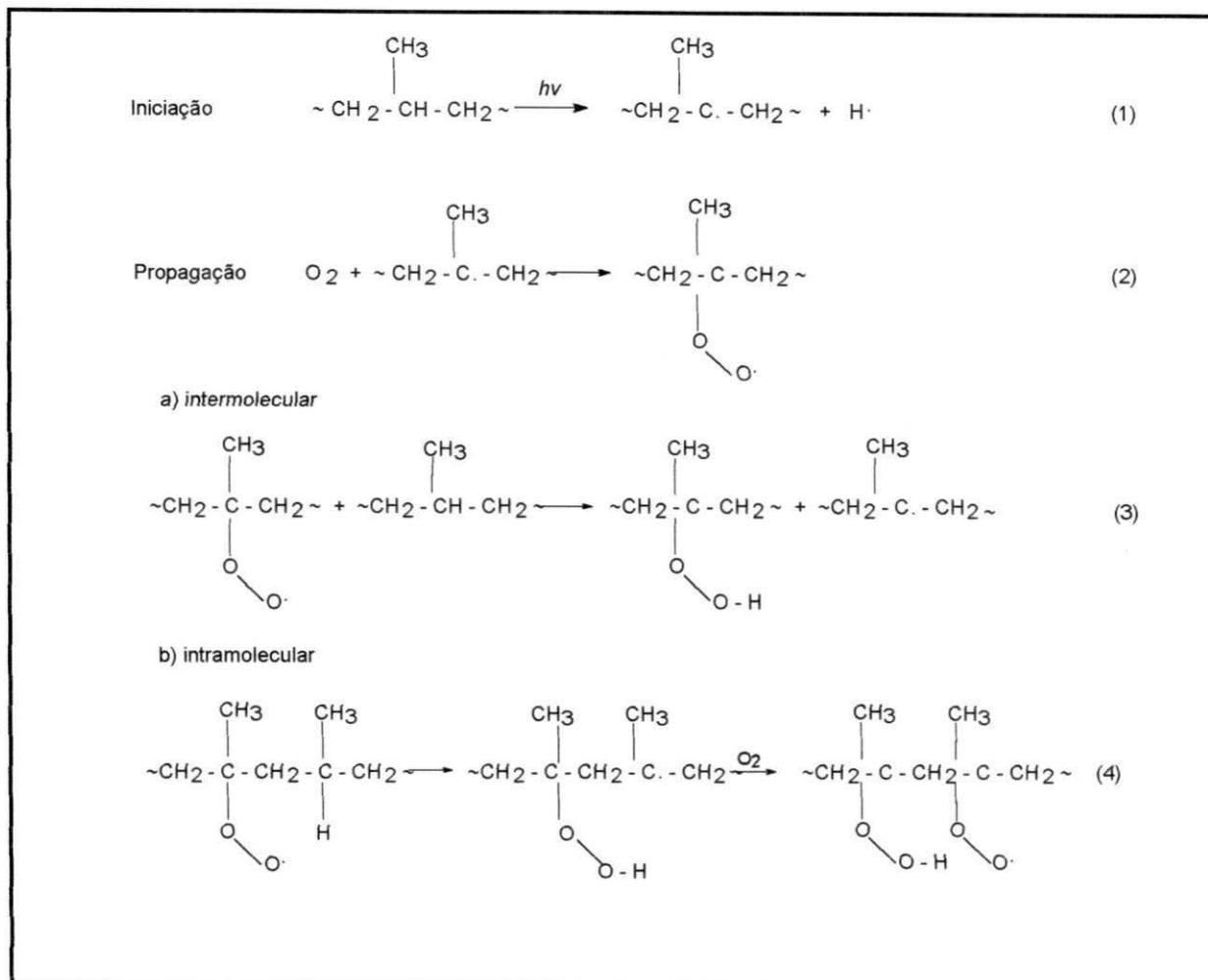


Figura 2.2 - processos de iniciação e propagação de fotodegradação do polipropileno.

O local preferencial para as reações de fotodegradação do polipropileno é o carbono terciário, por ser o hidrogênio de fácil abstração. Durante o processo foto-degradativo do polipropileno também ocorre formação de grupos carbonila, os quais são fortes absorvedores de radiação UV, porém os radicais sempre se recombinam antes da total dissociação, ao contrário dos hidroperóxidos que geram radicais livres, propagando as reações em cadeia. A formação dos grupos carbonila ocorre devido a β -cisão de radicais alcóxi, conforme mostrado nas reações 5 e 6 da Figura 2.3. Reações do tipo Norrish I (reação 7) e II (reação 8), conduzem à modificações de grupos carbonilas através de cisões de cadeias. A reação Norrish I é considerada de baixa eficiência, pois os macroradicaís formados possuem baixa mobilidade e podem se recombinar antes da completa dissociação (RABELLO, 1996).

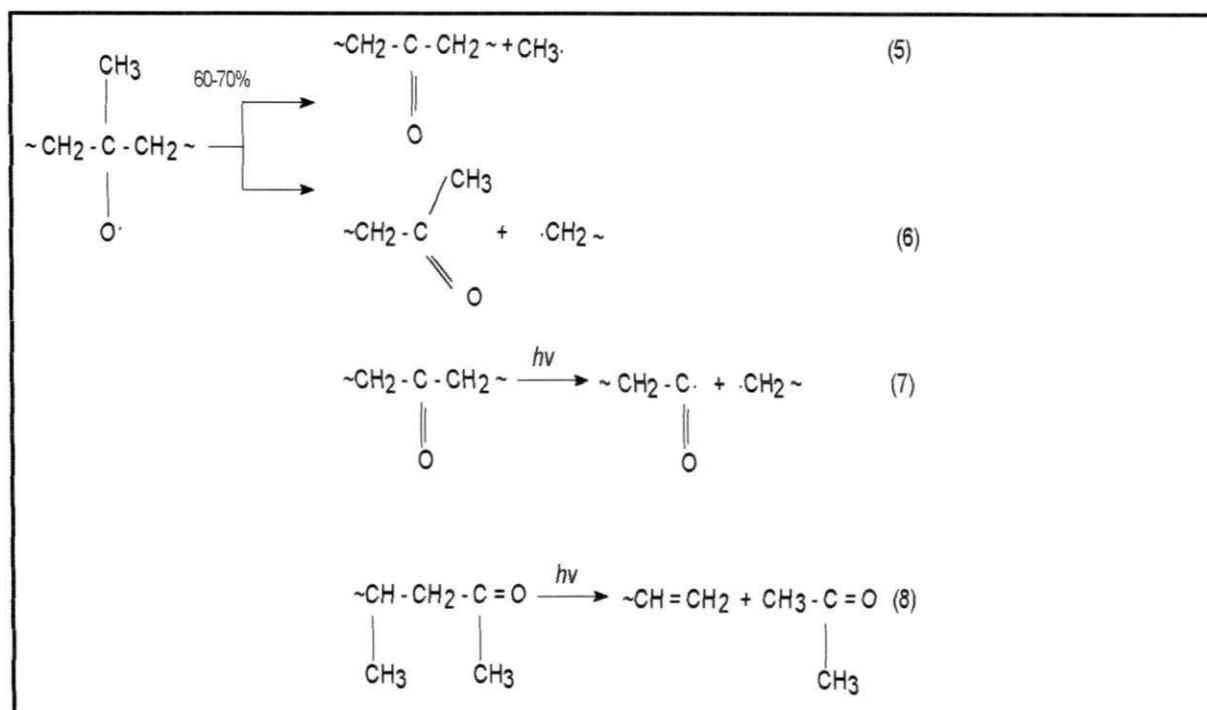


Figura 2.3 - Formação de grupos carbonila (5 e 6) e reações Norrish (7 e 8).

As reações de terminação podem ocorrer de três maneiras, sendo duas entre radicais terciários (reações 9 e 10, Figura 2.4), e a outra através de terminação cruzada (reação 11, Figura 2.4). A reação 9 gera radicais muito fotosensíveis, sendo esta terminação dita temporária (CARLSSON & WILES 1976).

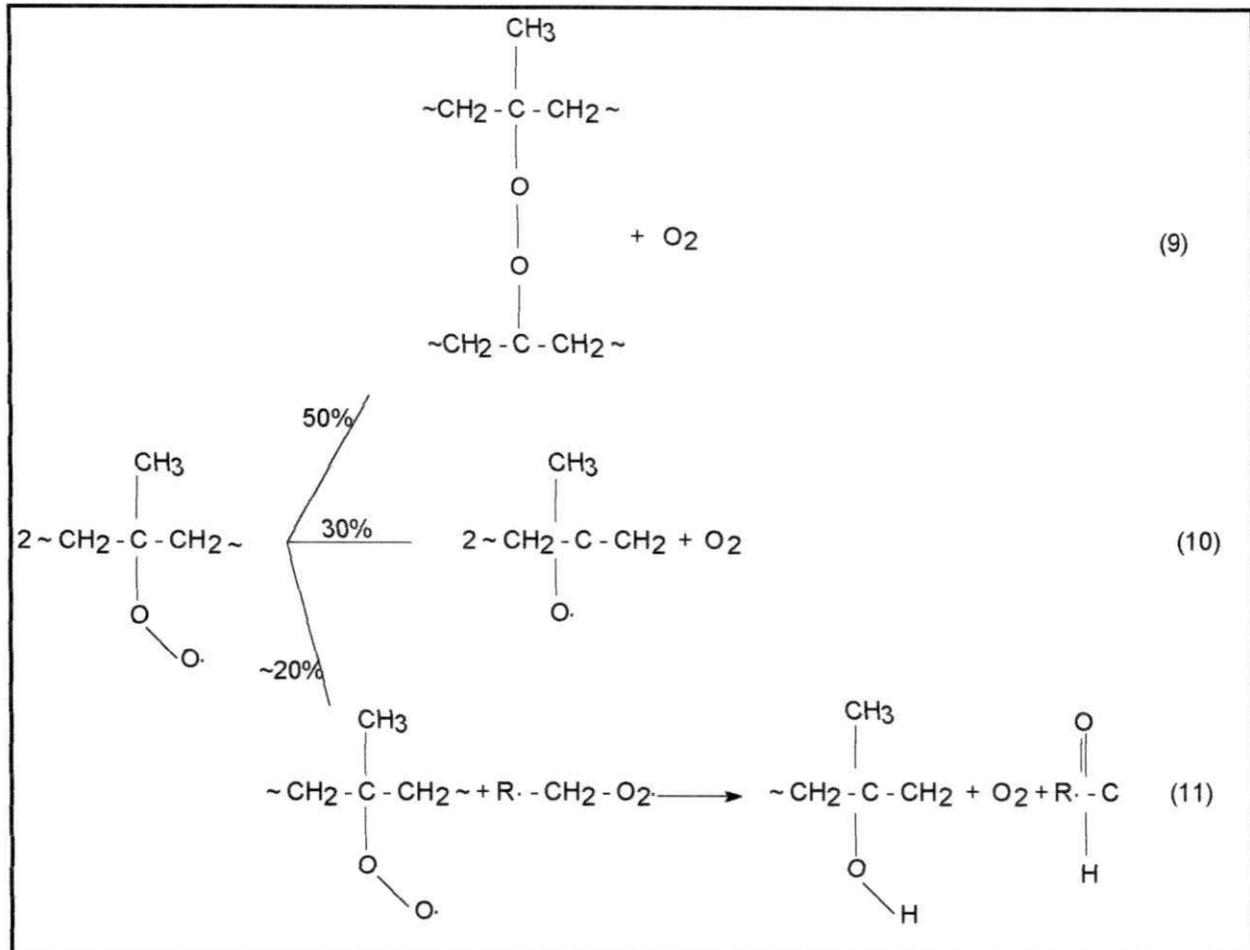


Figura 2.4 - Mecanismos de terminação da fotodegradação do PP.

A estrutura física do polipropileno tem um grande influência na susceptibilidade à degradação por uma série de motivos, dentre eles: (1) Diferentes permeabilidades do oxigênio através das regiões amorfas e cristalinas. (2) Segregação de grupos cromóforos durante o crescimento esferulítico, com conseqüente deposição de impurezas (e aditivos) nas regiões interlamelares e interesferulíticas (RABELLO & WHITE, 1997b). Na formação dessa estrutura semi-cristalina, tem-se o crescimento dos cristais, após a nucleação, a formação dos esferulitos que se conectam entre si através de moléculas atadoras que são responsáveis pelas propriedades de resistência e tenacidade dos polímeros. Assim, as propriedades finais dependem das condições de cristalização, afetando diretamente a morfologia adquirida (RABELLO & WHITE, 1997a). Havendo

ruptura das conexões inter-esferulíticas durante a foto-degradação, haverá uma grande depreciação nas propriedades mecânicas.

Exposição de filmes, fibras e outros artigos moldados de polipropileno à luz solar com comprimento de onda ($\lambda > 290$) na presença de oxigênio resulta na rápida deterioração das propriedades mecânicas destes artigos. Filmes e fibras, após pequeno período de exposição, tornam-se extremamente frágeis, como mostrado na literatura, pela diminuição no alongamento e diminuição significativa da resistência à tração (CARLSSON, 1976).

Baumhardt-Neto & De Paoli (1993) estudaram a fotooxidação de filmes de polipropileno isotático (altamente e ligeiramente orientados) sob ação simultânea de luz e tensão mecânica e os resultados obtidos mostraram que a taxa de fotooxidação é fortemente dependente da morfologia adquirida pelo polímero, isto é, depende da história de processamento e, das condições experimentais usadas tais como: da carga mecânica e da intensidade da luz. Todas as amostras irradiadas sob carregamento romperam em tempos menores que aquelas submetidas apenas a carregamento. Ficou evidente também a diminuição no índice de carbonila com o aumento da carga aplicada durante o tempo de indução, em polipropileno não orientado, podendo isso ser atribuído ao aumento da cristalinidade, induzido pela carga mecânica, a qual restringe a difusão de oxigênio no polímero.

Schoolenberg & Vink (1991) investigaram a formação e a consequência de uma camada superficial fragilizada durante exposição à radiação ultravioleta de amostras de polipropileno puro e estabilizadas com tinuvin 326 por compressão e injeção. Após inspeção visual das amostras degradadas, os autores constataram que passado algum tempo de exposição as superfícies se mostraram com um número elevado de trincas, que crescem espontaneamente durante a exposição. Observaram também que em amostras injetadas, as trincas são perpendiculares à direção do fluxo, enquanto que nas moldadas por compressão, as trincas apresentam direção não uniformes, porém na grande maioria são perpendiculares à direção da tensão aplicada. O perfil de degradação foi obtido determinando o índice de carbonila após investigação de uma fina camada superficial. Os autores constataram que a degradação está concentrada nas camadas superficiais devido a limitação de passagem do oxigênio para o interior das amostras. Amostras injetadas e por compressão apresentaram essencialmente o mesmo perfil,

embora o material injetado tendeu degradar mais lentamente e com camada degradada de menor profundidade quando comparada ao confeccionado por compressão. Isto foi atribuído à maior orientação molecular e portanto maior dificuldade de difusão do oxigênio na amostra. A presença do absorvedor de UV Tinuvin 326 produziu amostras com diferenças relativamente pequenas na forma e profundidade do perfil de degradação .

Em outro trabalho Schoolenberg & Meijer (1991), investigou o efeito do aparecimento dessa camada degradada nas propriedades mecânicas do PP. Para tanto utilizou medidas de energia de fratura através de testes de impacto e os resultados mostraram que, dependendo das condições da superfície degradada e das condições de realização dos testes, a queda nas propriedades do material degradado passa por três estágios (I, II, III). Durante tempos curtos de degradação nenhum efeito é observado (I). Para tempos intermediários a energia de fratura diminuiu porque tem-se a formação de defeitos (trincas) na superfície degradada (II). Após longos tempos de degradação a regeneração da energia pode acontecer devido à multiplicação das trincas na superfície degradada fazendo com que essa camada degradada passe a ser protetora impedindo que as trincas se propaguem para o material não degradado.

Ogier et al. (1995) estudaram a influência da morfologia e da modificação de superfície (através de remoção de camadas superficiais com diferentes espessuras) de amostras de polipropileno injetadas e envelhecidas artificialmente. Os resultados mostraram que as marcas deixadas pela máquina que removeu a camada superficial de algumas amostras têm influência significativa na formação das trincas na camada fragilizada. Isto indica que algum tipo de degradação pode ter acontecido nas amostras durante a remoção da camada. Por outro lado, as amostras que tiveram superfície removida e posteriormente polidas mostraram um desempenho mecânico superior àquelas citadas anteriormente. Porém após período de exposição prolongado os efeitos deixados pela máquina parecem ser reduzidos e possivelmente desprezíveis, atribuíram isso ao aumento da espessura da camada fragilizada onde pode ser considerado mínimo a transferência de tensões para o interior das amostras. Observaram também que a deterioração das propriedades mecânicas se mostrou mais acentuada nas amostras onde foi removido camadas de maior espessura, nas quais o material do interior, com cristais maiores, foi exposto, isto foi atribuído à morfologia do

interior com esferulitos maiores apresentando portanto menor número de molécula atadoras, daí a cisão destas moléculas se torna mais prejudicial onde as mesmas se apresentam em menor quantidade.

Rabello & White (1997b) analisaram a importância da estrutura física e morfologia no comportamento fotodegradativo do polipropileno isotático. Para isto examinaram amostras de polipropileno confeccionadas por injeção e compressão sob diferentes condições de processamento. Os resultados indicaram que a fração cristalina é o parâmetro estrutural principal que controla a taxa de degradação de polipropileno. Amostras com elevada cristalinidade exibiram menor extensão de degradação química, a qual só tornou significativa com tempos de exposição mais prolongados. Nenhuma correlação foi encontrada entre a orientação da superfície e a taxa de degradação.

Rabello & White (1997b) também enfatizaram que a tendência observada para o efeito de estrutura na extensão de degradação química, nem sempre é refletida no comportamento mecânico. Isto porque as propriedades mecânicas do polipropileno foto-degradado não dependem apenas da extensão de degradação química mas também da estrutura física do polímero, tais como presença de trincas superficiais, densidade das espécimes e especialmente do tamanho dos esferulitos. Por exemplo, amostras moldadas por compressão resfriadas lentamente, mostraram propriedades mecânicas inferiores àquelas resfriadas mais rapidamente depois de curto período de exposições sendo isso atribuído ao número de moléculas atadoras por volume de amostra diminuírem com o aumento no tamanho de esferulito, então, quando a cisão delas acontece devido a foto-oxidação, as propriedades mecânicas diminuem muito mais significativamente. A maioria das amostras mostraram uma recuperação parcial em propriedades mecânicas depois de 6-9 semanas de exposição, que provavelmente é devido ao desenvolvimento de uma camada degradada incapaz de transmitir tensão para o interior não danificado confirmando assim o entendimento de Schoolenberg (1991). Os autores enfatizaram que um conhecimento das mudanças na degradação química (peso molecular, índice de carbonila, etc.) pode não ser suficiente para prever a deterioração correspondente nas propriedades mecânicas.

Rabello & White (1997b) também observaram a formação espontânea de trincas superficiais depois de 9 semanas de exposição UV e o padrão e

concentração destas trincas mostrou ser dependente do tipo e condições de processamento. Em amostras injetadas as trincas de superfície eram em forma de arcos circulares que irradiam do ponto de injeção e eles foram correlatados com as linhas de fluxo geradas durante a moldagem

2.2 - Considerações Gerais de Estabilização de Polímeros

A estabilização de um material polimérico contra os agentes potencialmente nocivos à sua estrutura molecular, tem como objetivo a manutenção das características previstas para seu desempenho adequado. Assegura-se desta forma uma maior vida útil ao material polimérico, de acordo com os requisitos de suas várias aplicações.

O cumprimento da finalidade da estabilização de um polímero é conseguido pela prevenção e/ou controle dos processos responsáveis pela degradação, que pode ocorrer durante a síntese, composição, processamento ou uso final deste polímero (AGNELLI, 1991).

Os métodos possíveis para se retardar ou evitar a degradação dos materiais poliméricos podem ser resumidos da seguinte forma:

1. Modificar estruturalmente o polímero, como exemplo, fazendo uma copolimerização com um monômero de oxidação mais lenta;
2. Reagir os grupos terminais gerando um derivado estável;
3. Aumentar a pureza dos materiais poliméricos, eliminando a presença de resíduos de polimerização como peróxidos e hidroperóxidos, solventes e outros tipos de impurezas;
4. Controlar a micro-estrutura, desta forma visando minimizar a taxa de difusão de oxigênio;
5. Adicionar aditivos estabilizantes.

Com o aumento do uso de polímeros em aplicações externas, tem-se necessidade de excelentes estabilizantes UV. Objetivando minimizar os efeitos fotodegradativos vários tipos de estabilizantes têm sido desenvolvidos e são hoje usados em inúmeras aplicações (KIKKAWA, 1995).

Os estabilizantes são provavelmente os aditivos mais importantes para os polímeros os quais são incorporados quase que obrigatoriamente para a maior

parte dos polímeros comerciais. Geralmente agem de forma eficaz em pequenas quantidades, o que é muito positivo, pois afeta muito pouco as outras propriedades do material.

De forma resumida pode-se ter as seguintes formas de atuação dos estabilizantes:

- Prevenção: desativadores de metais, absorvedores de ultravioleta e antiozonantes;
- Redução de velocidade de iniciação: desativadores de estados excitados ("quenchers");
- Desativação de hidroperóxidos: antioxidantes secundários;
- Reação com radicais livres: antioxidantes primários.

É bastante comum o uso de sistemas de dois ou mais estabilizantes com a finalidade de se ter efeitos sinérgicos (RABELLO, 1997).

2.2.1 - Foto-estabilizantes

Para iniciar o processo foto-degradativo, a radiação ultravioleta tem que atingir um grupo fotoiniciador (grupo cromóforo) no polímero, este atingirá um estado energético excitado, levando à formação de radicais livres. Então, alguma forma de estabilização é essencial para os polímeros se protegerem adequadamente contra os efeitos destrutivos desta radiação. Isto pode ser conseguido utilizando-se um aditivo capaz de conter estes estados excitados, (RAMOS, 1994; ALLEN, 1998).

A fotoestabilização de polímeros sensíveis à luz envolve o retardamento ou eliminação do vários processos fotofísicos e fotoquímicos que acontecem durante a fotooxidação e podem ser alcançados em muitas formas dependendo do tipo de estabilizador e do mecanismo de degradação que são operativos no polímero. A eficácia de um estabilizador pode ser medida de vários modos que dependem da aplicação do polímero. Isto pode envolver medidas de propriedades físicas e mecânicas tais como resistência à tração, ou mudanças químicas que envolvem produtos de oxidação como grupos carbonila ou hidróxila (ALLEN, 1998).

Para se encontrar meios convenientes de intervenção no processo fotodegradativo de um polímero, utilizando-se um estabilizante ou de um sistema de estabilizantes, é necessário examinar as etapas das reações oxidativas que ocorrem no mesmo. Daí, a primeira possibilidade de interação com o processo de fotodegradação está na redução da taxa de iniciação. Isso pode ser conseguido com o uso de bloqueadores de UV ou com os absorvedores de UV que absorvem preferencialmente a radiação UV prejudicial.

A segunda possibilidade de interação também concerne na etapa de iniciação, a qual consiste na desativação de estados excitados dos cromóforos em polímeros antes que eles se decomponham fotocataliticamente para produzirem radicais livres. Isso pode ser conseguido com os desativadores de estados excitados. Um outro caminho de intervenção pode ser pela análise das etapas de propagação/terminação de cadeia. Se na cadeia em propagação o radical peróxi for capturado antes de abstrair o átomo de hidrogênio do polímero, a estabilização ocorre. Isto é acompanhado pela captura de radicais livres (GUGUMUS, 1991).

Em resumo, os principais grupos de foto-estabilizantes são:

- ◆ Absorvedores de UV, atuam absorvendo preferencialmente a radiação na faixa do ultravioleta, não permitindo que o polímero ou suas impurezas o façam. Estes aditivos transformam a energia da radiação incidente em energia calorífica inofensiva, agindo como um filtro. Os principais exemplos que fazem parte dessa classe são as benzofenonas e benzotriazolas. A ação de uma benzotriazola está mostrada na Figura 2.5, onde é possível observar que a radiação absorvida é convertida em calor. Nesta reação nota-se que a molécula do estabilizante não é consumida durante a exposição, um aspecto positivo da estabilização.

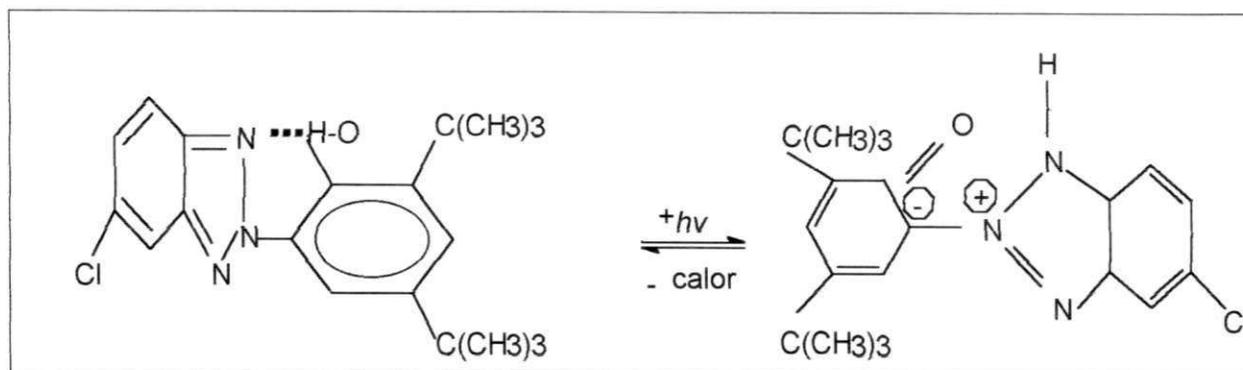


Figura: 2.5 - Absorção de radiação UV pelo 2(2-hidroxi-3,5-ditercbutilfenil)-5-cloro-benzotriazol (Tinuvin 327).

Como os absorvedores de ultravioleta sejam específicos para cada tipo de polímero, a produção industrial de um absorvedor ideal para cada polímero ainda está difícil de se encontrar devido aos parâmetros exigidos, como citados anteriormente. No caso das poliolefinas, a grande causa da não idealidade é, por exemplo, a baixa solubilidade deles no polímero, devido ao caráter apolar do mesmo (GUGUMUS, 1995).

♦ Bloqueadores de UV, atuam basicamente na superfície do material refletindo ou absorvendo a radiação ultravioleta, desta forma, impedem a transmissão da radiação para o interior da peça. São basicamente os pigmentos e as cargas. Embora os bloqueadores de ultravioleta sejam eficientes para evitar a deterioração nas propriedades mecânicas, muitas vezes eles não impedem a ocorrência de degradação superficial. Nestes casos a aparência do produto pode revelar uma redução na vida útil.

♦ Antioxidantes primários, são também chamados de bloqueadores de radicais livres e estão representados pelas amins estericamente bloqueadas (HALS). Os HALS protegem polímeros através de mecanismos combinados onde sua principal atividade é de suprimir radicais livres. Desde a introdução dos HALS no mercado de estabilizantes UV, em particular para poliolefinas, o mesmo tem conseguido melhoras extraordinárias em seu desempenho.

O mecanismo de atuação dos HALS ainda não está completamente estabelecido, mas acredita-se que as reações mostradas na Figura 2.6 possam ocorrer.

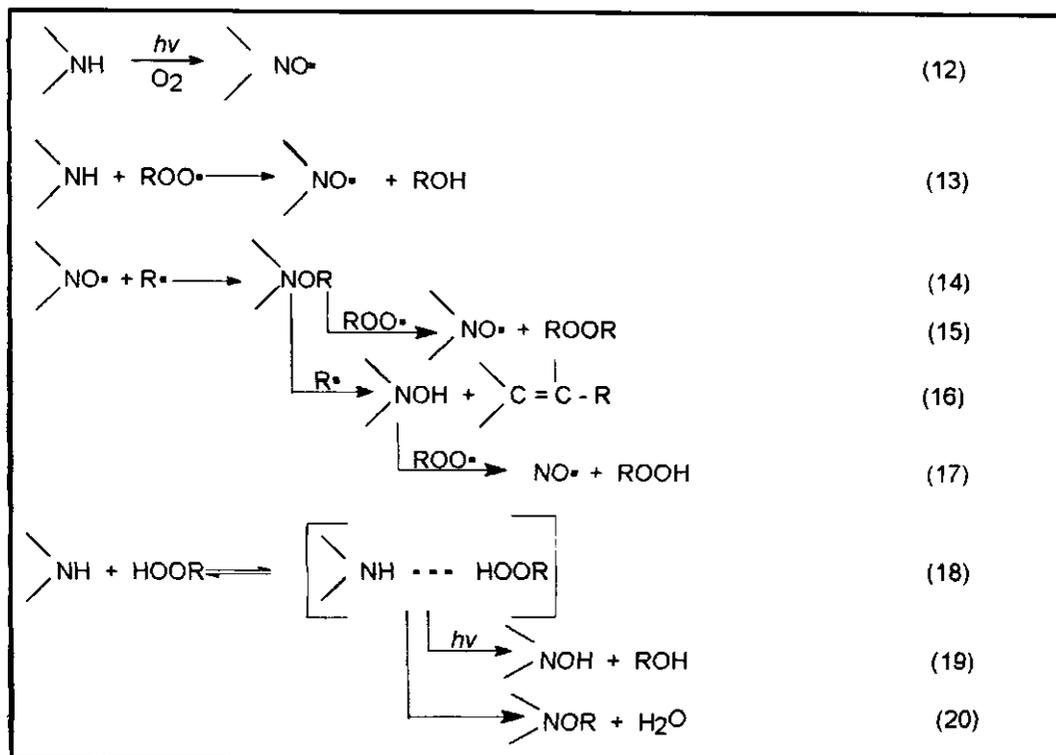


Figura 2.6 - Possível mecanismo de atuação dos HALS (GUGUMUS, 1993; KIKKAWA, 1995 apud (RABELLO 1997c)

Os grupos nitróxi (NO^\bullet) são os mais reativos com os radicais livres poliméricos e são formados diretamente por reações foto-oxidativas (reação 12) ou por reação com os radicais peróxi (reação 13). Note que na Figura 2.6 o grupo nitróxi é regenerado através de vários tipos de reações, e que alguns produtos de reação também atuam como antioxidantes primários (reações 15-17). Isto aumenta bastante a eficiência deste tipo de estabilizante que, inclusive, também atua como estabilizante térmico. Observa-se pelas reações 18-20 que os HALS também agem como antioxidantes secundários, desativando os hidroperóxidos existentes.

♦ Antioxidantes secundários ou decompositores de hidroperóxidos, destroem os hidroperóxidos, que são os principais iniciantes de oxidação. Podem atuar como retardadores de oxidação, reagindo mais lentamente com os radicais livres e introduzindo novas reações de propagação, dessa forma, prolongando a vida útil do material. São os mesmos utilizados na estabilização de processos termo-oxidativos.

♦ Supressores de estado excitado (quenchers), absorvem a radiação captada pelo fotoiniciante e, esta energia absorvida é liberado na forma de calor ou outro tipo de energia de forma que as moléculas deste estabilizante não são consumidas. Por outro lado a desativação de estado excitado por quebra de ligação ou por transferência de energia gera radicais livres oxidáveis. Estão representados pelos agentes quelantes contendo níquel e grupos aromáticos (RABELLO, 1997a; DE PAOLI, 1995).

Durante a foto-oxidação de um polímero estabilizado ocorre perda dos efeitos do foto-estabilizante. O esgotamento do estabilizante é devido a sua consumação química nas reações de estabilização, e também devido à perda física do estabilizante pelo polímero através de, por exemplo, migração, extração, volatilização, etc. Daí deve-se considerar propriedades físicas e químicas dos mesmos, como a, mobilidade do estabilizante na matriz polimérica e a compatibilidade do mesmo com o polímero. Um aspecto igualmente importante é a resistência do estabilizante à decomposição química e as reações laterais com o polímero em degradação. Estes parâmetros estão associados com as características moleculares do aditivo (peso molecular, polaridade, etc.) bem como com as características molecular e supermolecular do polímero (polaridade, cristalinidade, transição vítrea, etc.) (MALIK et al., 1998; CARLSSON, 1978).

O polipropileno é o exemplo mais típico de um polímero comercial que nunca teria alcançado qualquer uso prático sem o desenvolvimento de sistemas de estabilização adequados. O polipropileno precisa de proteção em todas as fases de seu ciclo de vida. Começa com armazenamento, imediatamente depois da síntese. Nesta fase uma quantidade pequena de um antioxidante fenólico normalmente dá proteção suficiente. Durante o processamento a estabilização adequada é uma condição prévia para minimizar a degradação no estado fundido em temperaturas entre 200 e 250°C. Finalmente, este polímero requer uma estabilização satisfatória para a aplicação prevista. Esta só é uma estabilização contra oxidação térmica, se o polipropileno não for exposto a luz solar, pois neste caso faz-se necessário uma fotoestabilização para tal aplicação (GUGUMUS, 1995).

Santos (1995) estudou o efeito da incorporação de diferentes estabilizantes (Tinuvin 327, Tinuvin 791-FF e uma combinação (1:1) 327/791-FF) nas propriedades térmicas, mecânicas e termomecânicas do PP e de compósitos

PP/atalpugita, os quais foram submetidas a um envelhecimento térmico e natural. O autor concluiu que o estabilizante ultravioleta (tinuvin 327) não foi capaz de fornecer uma estabilização termo-oxidativa significativa, enquanto que a presença do tinuvin 791-FF, por ser um antioxidante térmico, contribuiu significativamente para a estabilização do material estudado.

Quando o polipropileno é sujeito a diferentes condições de processamento e extrusões sucessivas sua resistência às intempéries são diminuídas principalmente quando esse processamento se dá na presença de O₂, de forma que propriedades de materiais poliméricos dependem fortemente das condições de processamento (LA MANTIA, 1986). Por outro lado SEVERINI et. al (1988) concluíram que quando o polipropileno é estabilizado adequadamente, há uma forte redução de sua oxidação quando exposto ao intemperismo e suas propriedades mecânicas começam a decrescer após 700 e 1000 horas de exposição, quando a formação dos radicais carbonil é acelerada.

Girois et. al. (1997) estudaram a cinética de fotoestabilização de filmes de polipropileno com um absorvedor de UV (Tinuvin 326) em várias temperaturas de exposição. Concluíram que a baixas temperaturas (40^oC) predomina uma destruição do estabilizante através de reações químicas (oxidação), resultado presumivelmente do processo de quebra de cadeias unido ao impedimento funcional do fenol no absorvedor UV. A elevadas temperaturas (70^oC) a perda de estabilizante é essencialmente governada por um processo físico de evaporação/difusão. Estes resultados indicam que, para o estabilizante e espessura do filme estudados, o envelhecimento acelerado a 70^oC não seriam bem representativos quando comparados ao envelhecimento natural com temperatura inferior a 55^oC.

Gugumus (1993) fez uma reavaliação dos mecanismos de estabilização de várias classes de fotoestabilizantes em poliolefinas (polietileno e polipropileno), dentre eles absorvedores de UV, estabilizantes à base de Ni e hidroxibenzoatos. Dos resultados encontrados verificou que praticamente todos os estabilizantes testados apresentaram proteção eficiente para o polipropileno, enquanto que somente alguns foram eficientes na proteção do polietileno. Os estabilizantes úteis na proteção do polipropileno mas não em polietileno foram essencialmente aqueles que agem de acordo com o mecanismo de captura de radical livres, pois para polietileno o mecanismo mais importante concerne em desativar os

complexos de polímero-oxigênio excitados os quais são os principais responsáveis para foto-iniciação do mesmo.

Em outro trabalho Gugumus (1995) comparou o desempenho de diferentes classes de fotoestabilizantes em poliolefinas sob diferentes condições de envelhecimento artificial acelerado e natural. Concluiu que uma combinação de estabilizantes resulta em maior proteção às poliolefinas. Assim uma combinação de HALS com absorvedor de UV deram resultados excelentes, principalmente em peças espessas. Combinação de HALS de baixo e alto pesos moleculares gerou efeitos sinérgicos pronunciados e o mais importante é que este efeito não depende da espessura da amostra podendo ser observado tanto em peças espessas quanto em finas.

CAPÍTULO III

Experimental

3.1 - Polímero e elementos aditivos

O polímero utilizado na preparação das amostras foi o polipropileno isotático sob o código KM 6100 cedido pela POLIBRASIL S. A., apresentando um índice de fluidez de 3,5g/10min. Foram utilizados dois tipos de foto-estabilizantes isoladamente:

- (i) um absorvedor de ultra-violeta (Tinuvin 327) pertencente ao grupo dos benzotriazóis substituído que conferem proteção aos polímeros. É designado 2(2-hidroxi-3,5-ditercbutilfenil)-5-cloro-benzotriazol, sua estrutura química está representada pela Figura 3.1 e o mesmo apresenta as seguintes propriedades: peso molecular de 358 g/mol aspecto de pó levemente amarelado: ponto de fusão de 154 a 158 °C e peso específico de 1,26 g/cm³ a 20 °C (Divisão de Aditivos, Ciba Geigy Química S/A, 1994).

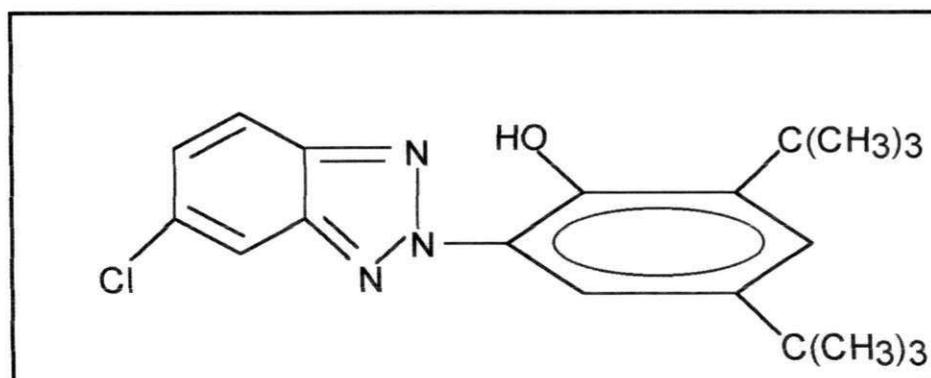


Figura 3.1 - Estrutura química do Tinuvin 327.

- (ii) um antioxidante primário (Tinuvin 791) também fornecido pela Ciba Geigy, é uma mistura sinérgica de estabilizantes de luz UV pertencentes a classe das aminas estericamente bloqueadas (HALS) cuja composição química é resultado de uma mistura de Poli- $\{[6-[(1,1,3,3\text{-tetrametilbutil})\text{-imino}]\text{-}1,3,5\text{-triazina-}2,4\text{-diil}]\text{ [}2\text{-}(2,2,6,6\text{-tetrametil-piperidil})\text{-imino}]\}$ e BIS(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) sebacato, isto é, o Tinuvin791-FF representa uma mistura física dos produtos CHIMASSORB 944 e TINUVIN 770 (numa proporção de 50% de cada um), apresentando pesos moleculares de $[602]_n$, $n=4\text{-}6$ e 481 g/mol , respectivamente. Suas estruturas químicas estão representadas nas Figuras 3.2 e 3.3. Outras propriedades apresentadas por este estabilizante são: aspecto de grânulos brancos a levemente amarelados; temperatura de início de fusão de $55\text{ }^\circ\text{C}$ e peso específico de $1\text{ a }1,2\text{ g/cm}^3$ a $20\text{ }^\circ\text{C}$.

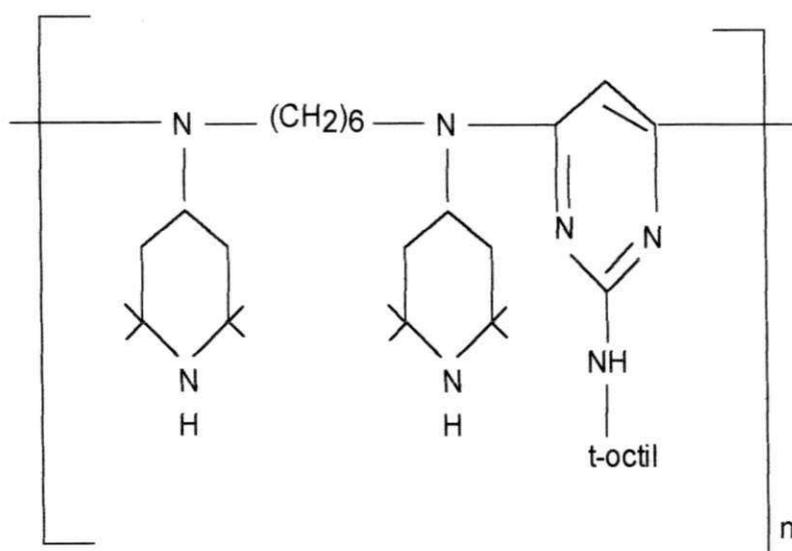


Figura 3.2 - Estrutura química do CHIMASSORB 944.

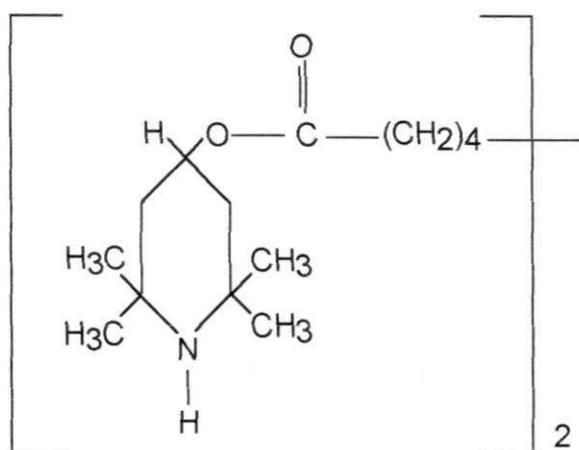


Figura 3.3 - Estrutura química do TINUVIN 770

3.2 - Preparação das Amostras

Os materiais foram inicialmente pesados individualmente nas proporções descritas na tabela 3.1. A incorporação dos aditivos ao PP foi feita através de uma mistura a frio, por tamboreamento durante 5 min, seguida por mistura intensiva em reômetro de torque HAAKE RHEOCORD 90 com acessório extrusora dupla rosca ($L/D=25$), operando a uma velocidade de 70rpm e com perfil de temperatura de 150, 160, 170, 180 e 180°C nas zonas 1, 2, 3, 4 e 5 respectivamente. O material misturado foi resfriado e posteriormente triturado em moinho de facas visando facilitar a moldagem dos corpos de prova.

3.3 - Moldagem dos corpos de prova

Os corpos de prova foram confeccionados por compressão utilizando-se uma prensa hidráulica uniaxial aquecida a uma temperatura de 180°C e uma força de 12ton, durante 9min. A compressão constou de uma pré-prensagem de 4min sob força de 5ton seguida de uma prensagem nominal de 12ton durante 5min. Foram utilizados moldes vazados com formato de placas com espessuras de 0,5 e ~3mm as quais foram isoladas por folhas de alumínio recobertas com uma

quantidade mínima de desmoldante a base de silicone. Foram confeccionados amostras utilizando 3 diferentes condições de resfriamento: (a) Resfriamento moderado, onde as placas foram retiradas da prensa e dispostas nas bancadas sob condições de temperatura ambiente (28°C) e após 10min as placas foram desmoldadas. (b) Resfriamento brusco, neste caso as amostras retiradas da prensa foram imediatamente mergulhadas em um banho de água gelada com temperatura variando de 2 a 5°C e imediatamente desmoldadas. (c) Resfriamento lento, na própria prensa (após desligá-la), após o ciclo completo de moldagem a prensa foi desligada e, após 40min fez-se a desmoldagem.

Foram preparadas amostras nas proporções mostradas na tabela 3.1:

Tabela 3.1 - Concentração de estabilizantes (Tinuvin 327, Tinuvin 791) adicionados ao PP na preparação das amostras em análise.

PARTE I	PARTE II
PP puro	
PP + 0,05%de Tinuvin791	PP + 0,05%de Tinuvin 327
PP + 0,1%de Tinuvin 791	PP + 0,1% de Tinuvin 327
PP + 0,5% de Tinuvin 791	PP + 0,5% de Tinuvin 327

Todas as amostras foram confeccionadas sob as mesmas condições de processamento, exceto as condições de resfriamento. Para as amostras que apresentam espessura de 3mm foram resfriadas sob três tipos de resfriamento, à temperatura ambiente, na prensa e em água gelada, enquanto que as de espessura de 0,5mm foram usadas apenas os dois primeiros tipos de resfriamento.

As placas produzidas por prensagem foram cortadas utilizando-se estilete para amostras de 0,5mm e uma cerra de disco para espessura 3mm. Os corpos de prova foram cortados na forma de lâminas de 12x100mm e acondicionados separadamente em local protegido da luz solar, à temperatura ambiente por no mínimo 3 semanas e posteriormente expostas em uma câmara de envelhecimento por tempos variados.

3.4 - Exposição

As amostras foram expostas utilizando-se um dispositivo simples de exposição artificial em laboratório, o qual foi confeccionado utilizando-se duas lâmpadas fluorescentes Phillips, cuja radiação se assemelha bem ao espectro solar na superfície da terra (Figura 3.4). Interligado a este dispositivo foi usado um controlador de tempo o qual fazia com que as lâmpadas ficassem acesas em períodos alternados de 12 horas, simulando dia e noite. A exposição foi feita em intervalos de tempo variado com um máximo de até 70 dias, (variação dependendo do tipo de amostra) e temperatura de 22°C.

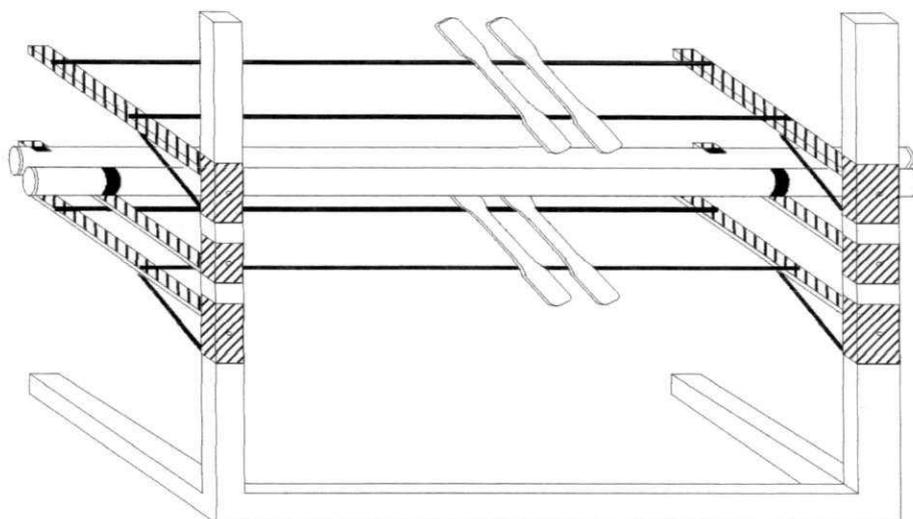


Figura 3.4 - Dispositivo utilizado para exposição à radiação ultravioleta em laboratório, com capacidade para aproximadamente 90 corpos de prova.

3.5 - Caracterização das amostras

3.5.1 - Ensaio mecânicos

Durante o processo fotodegradativo do polipropileno ocorrem mudanças físicas e químicas em sua estrutura e, essas mudanças refletem de forma significativa em suas propriedades mecânicas, alongamento e resistência à tração. A caracterização mecânica foi feita por testes de resistência à tração (RT) conduzidos em uma máquina universal de ensaio tipo Testometric Micro 350, operando com uma velocidade de carregamento de 50mm/min, seguindo a norma ASTM D – 638–87b. As análises foram realizadas em um ambiente com temperatura de ~22°C.

3.5.2 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é uma ferramenta poderosa no estudo da degradação de polímeros, pois este tipo de análise permite qualificar e quantificar os grupos funcionais gerados, devido às modificações na estrutura química, durante a degradação. Sabe-se, pela literatura citada anteriormente, que em se tratando da fotodegradação do polipropileno tem-se formação de dois grupos funcionais principais os hidroperóxidos (- O - O - H) e grupos carbonila (C = O) podendo os mesmos serem detectados por FTIR. Grupos carbonila podem ser facilmente encontrados na faixa de comprimento de onda entre 1700 - 1800 cm^{-1} e hidroperóxidos na faixa de 3300 -3600 cm^{-1} (GUERRICA et al., 1996; GIROIS et al., 1996; RABELLO & WHITE, 1997b; PHILIPPART et al., 1999). Os corpos de provas de maior espessura passaram por um processo de remoção de uma camada com espessura de 200 μm através de uma fresa mecânica e em seguida prensado sem aquecimento e levados ao porta-amostra para análise. Para os filmes de menor espessura a análise foi feita

diretamente, sem nenhum tipo de preparação prévia. As análises foram feitas em Espectrofotômetro BOMEM MICHELSON - MB -120, numa faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} e os espectros foram obtidos através do acúmulo de 10 varreduras.

Para o cálculo do índice de carbonila (IC), utilizou-se a área do pico de referência a 2720 cm^{-1} e a área do pico de carbonila situado entre 1700 - 1800 cm^{-1} seguindo a equação 1:

$$IC = \frac{\text{área do pico de carbonila}}{\text{área do pico referência}} \quad (1)$$

3.5.3 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Cisões ou reticulações moleculares ocorridas no polímero durante a exposição podem ter um reflexo direto sobre as propriedades térmicas do mesmo, portanto é importante o monitoramento destas propriedades durante a exposição, o que é feito por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Neste trabalho, utilizou-se o DSC para determinar a fusão cristalina e o grau de cristalinidade das amostras expostas e não expostas de PP puro.

As curvas de DSC foram obtidas através de um calorímetro DSC - 50 da marca SHIMADZU, onde as amostras foram pesadas numa faixa de 5,5 a 9,8mg, com o equipamento operando com uma velocidade de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ com aplicação de limites de temperatura de 35 a 200 $^{\circ}\text{C}$.

O grau de cristalinidade foi calculado de acordo com a Equação.2 descrita abaixo:

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{\mu}} \quad (2)$$

onde:

X_c = grau de cristalinidade do polímero em %;

ΔH = entalpia de fusão da amostra;

ΔH_{μ} = entalpia de fusão para o mesmo polímero 100% cristalino, sendo que para o PP em estudo foi utilizado o valor padrão 209 cal/g.

3.6 – Microscopia ótica de luz polarizada

Para a análise da morfologia através de microscopia ótica de luz polarizada utilizou-se um Microscópio LEITZ HM-POL (10/025P) utilizando-se placas de polipropileno com espessura de 0,13mm, resfriadas sob três diferentes condições.

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussões

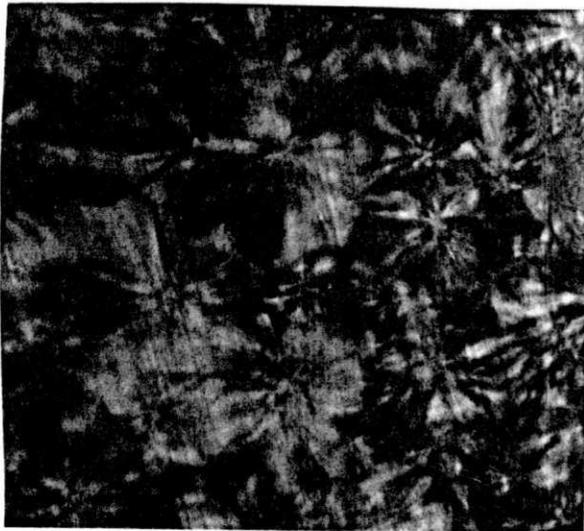
Este capítulo do trabalho de dissertação visa apresentar e analisar os resultados obtidos durante a fase experimental. Para melhor compreensão, o capítulo está dividido em três partes: foto-degradação do polipropileno puro, polipropileno estabilizado com o absorvedor de ultravioleta Tinuvin 327 e polipropileno estabilizado com o antioxidante primário Tinuvin 791. Desta forma, em cada subdivisão os resultados estão apresentados de acordo com as propriedades analisadas por todo período de exposição. Foram feitas relações das propriedades entre as composições, entre os tipos de resfriamento, tipos de estabilizantes e variação de espessura.

As propriedades monitoradas durante o tempo de exposição foram: propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento), modificação na estrutura química do polímero por FTIR e propriedades térmicas (T_m e ΔH).

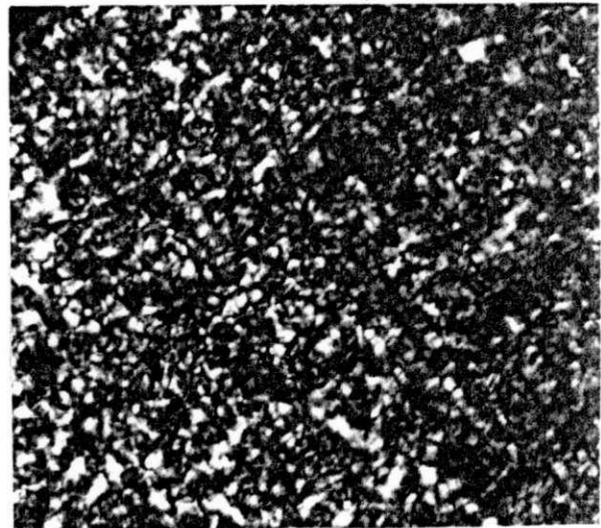
4.1 – Mudanças na morfologia do polipropileno

Através de micrografias obtidas em microscópio ótico de luz polarizada é possível observar que o polipropileno resfriado lentamente (Figura 4.1a) adquiriu estrutura formada com esferulitos consideravelmente maiores e mais perfeitos que aquele resfriado de forma mais rápida (resfriamento moderado) Figura 4.1b. Vale ressaltar que amostras resfriadas bruscamente apresentaram morfologia com grande quantidade de esferulitos, mas de tamanhos muito pequenos, não sendo possível ilustrar através do equipamento usado. Acredita-se que a formação dessa estrutura tem relevante significado na foto-degradação do

polipropileno, principalmente no que diz respeito às propriedades mecânicas do mesmo, pois as propriedades mecânicas estão diretamente ligadas à cisão das moléculas atadoras e o número destas moléculas diminui com o aumento do tamanho dos esferulitos (BASSETT, 1981). Além disso, o início das reações degradativas ocorre a partir dos cromóforos que no caso de resfriamento lento com maior tempo de cristalização devem estar em maior quantidade nos contornos dos esferulitos.



(a)



(b)

Figura 4.1 – Microscopia ótica de luz polarizada de amostras de polipropileno puro resfriado lentamente (a) e moderadamente (b).

4.2 – Foto-degradação do Polipropileno Puro

4.2.1 - Caracterização Mecânica

As propriedades mecânicas analisadas neste trabalho foram resistência à tração (RT) e alongamento máximo na ruptura para amostras de polipropileno puro e polipropileno estabilizado com Tinuvin 327 e Tinuvin 791 nas proporções citadas anteriormente. Não foi feita medidas de módulo elástico, pois de acordo com a literatura usado, essa propriedade não mostrou sensibilidade significativa

com os procedimentos utilizados no desenvolver deste trabalho. Além do que o equipamento que proporcionou a medida das demais propriedades mecânicas se encontrava impossibilitada de fornecer dados capaz de efetuar, de forma segura, cálculos de módulo elástico.

Os efeitos do tempo de exposição, da variação de espessura e das condições de resfriamento nestas propriedades estão mostradas nas figuras a seguir.

4.2.1a - Resistência à tração

A resistência à tração assim como o alongamento máximo na ruptura, são diretamente dependentes da estrutura semi-cristalina do polipropileno. A cisão das moléculas atadoras e emaranhados durante a foto-degradação é a causa principal da diminuição destas propriedades (RABELLO, 1997a).

A Figura 4.2 mostra a influência do tempo de exposição e das condições de resfriamento na resistência à tração de amostras de polipropileno puro com espessura de 3mm. Observa-se uma redução nesta propriedade com o decorrer do tempo de exposição. Este comportamento tem sido reportado por alguns autores dentre eles Ogier et.al. (1995), Rabello & White, (1997b) e Fachine, (1998). A explicação está baseada na cisão de cadeias, principalmente na região das moléculas atadoras, que juntamente com a formação de fissuras superficiais fazem com que haja uma queda nos valores de resistência à tração. Observa-se também que a redução desta propriedade no polipropileno resfriado na prensa (resfriamento lento) foi relativamente maior que em amostras resfriadas à temperatura ambiente (resfriamento moderado). Amostras resfriadas em água gelada (resfriamento brusco) apresentaram a menor perda de propriedades mecânicas. Isto aconteceu apesar das amostras resfriadas lentamente apresentarem degradação química menos significativa (ver Tabela 4.2 posteriormente). A diferença no comportamento mecânico destes três tipos de resfriamento pode ser atribuído à morfologia adquirida por estes materiais, uma vez que quanto maior o tamanho do esferulitos maior a depreciação das propriedades (RABELLO & WHITE, 1997b).

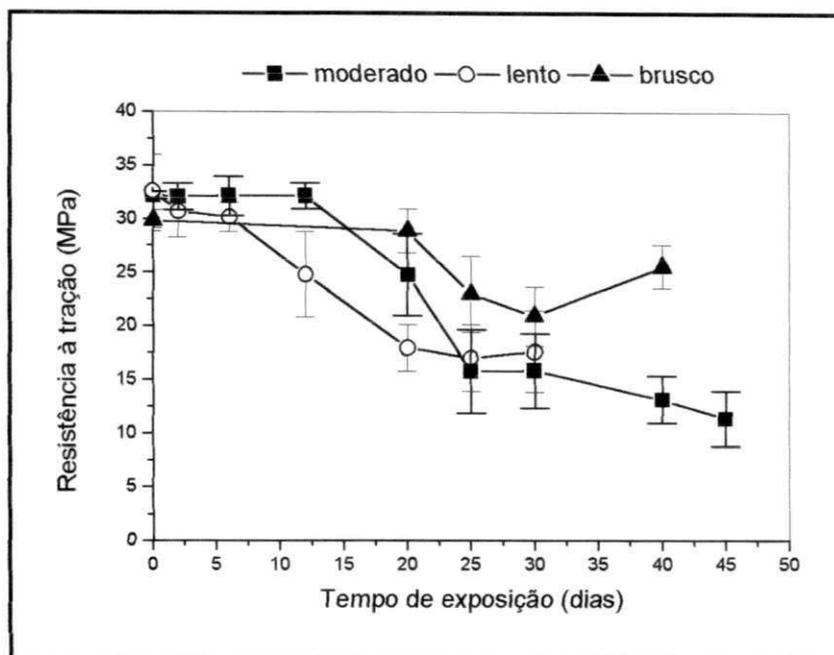


Figura 4.2 – Influência do tempo de exposição e das condições de resfriamento na resistência à tração de amostras de polipropileno puro com espessura de 3mm.

A perda de propriedades físicas e mecânicas no polipropileno é uma consequência da redução drástica do seu peso molecular durante a degradação. Esta redução pode ocorrer através da β -cisão dos macrorradicais alcóxi, gerados pela decomposição de hidroperóxidos. É possível encontrar também na degradação do polipropileno reações que resultam na cisão das cadeias poliméricas e reações que promovem a formação de ligações cruzadas, atuando de forma competitiva, porém o impedimento estérico imposto pelo grupo metila associado a alta temperatura desloca o equilíbrio, favorecendo a cisão. Além deste efeito direto de cisão pode ocorrer o fenômeno de *quemi-cristalização*, onde tem-se um aumento no grau de cristalinidade do polímero durante a exposição como resultado de cisões de segmentos moleculares nas regiões amorfas que não cristalizaram durante o processamento e podem então se rearranjar durante a foto-degradação aumentando a cristalinidade do polímero. A *quemi-cristalização* causa fissuras superficiais, que também contribuem para a redução nas propriedades mecânicas (RABELLO, 1997a).

Foi mostrado anteriormente que o polipropileno resfriado lentamente adquiriu estrutura formada com esferulitos consideravelmente maiores e mais

perfeitos, mas provavelmente, com uma menor quantidade de moléculas atadoras. Tendo maior tempo de cristalização, podem expulsar do seu interior grande quantidade de grupos cromóforos para o contorno dos esferulitos. Para o polipropileno resfriado à temperatura ambiente (resfriamento moderado) tem-se a formação de esferulitos menores que o caso anterior, porém maior número de moléculas atadoras e menor rejeição de cromóforos. No caso do polipropileno resfriado em água gelada (resfriamento brusco) a morfologia adquirida apresenta esferulitos muito pequenos, o que resulta em grande quantidade de moléculas atadoras e pequena rejeição de cromóforos. Como a resistência à tração está diretamente ligada à cisão das moléculas atadoras e o número destas moléculas diminui com o aumento do tamanho do esferulito (BASSETT, 1981), acredita-se que essas cisões sejam mais prejudiciais nas amostras resfriadas lentamente. Além disso, o início das reações degradativas ocorre a partir dos cromóforos que neste caso devem estar em maior quantidade nos contornos dos esferulitos. Este comportamento pode ser confirmado na Figura 4.3 para amostras com espessuras de 0,5mm que apresentam a mesma tendência.

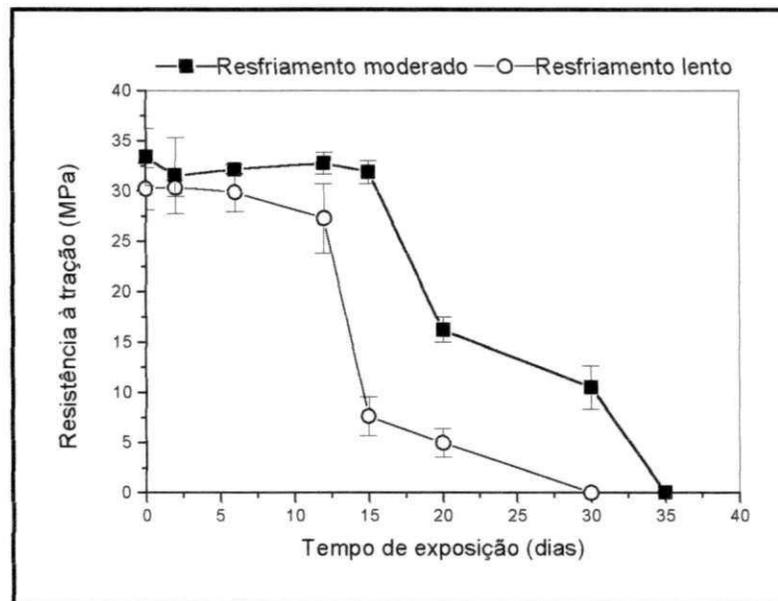
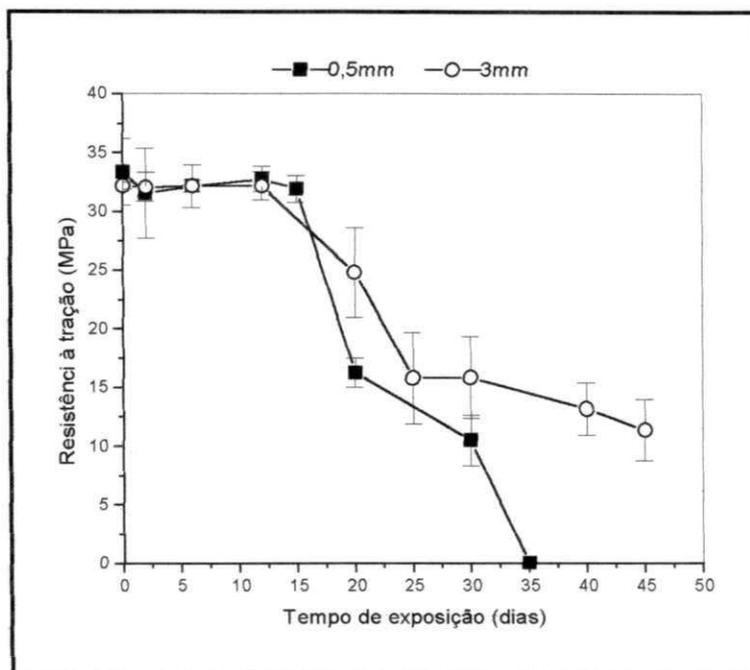


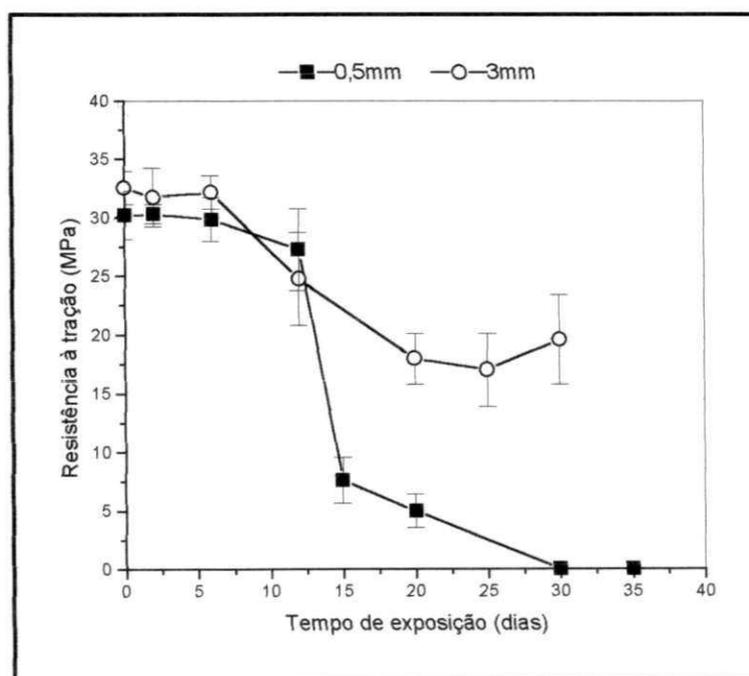
Figura 4.3 – Influência do tempo de exposição e das condições de resfriamento na resistência à tração de amostras de polipropileno puro com espessura de 0,5mm.

Comparando o comportamento dos valores de resistência à tração para as duas espessuras do polipropileno puro resfriado moderadamente fica evidente

pela Figuras 4.4a que as amostras de maior espessura, apresentaram resistência à tração superior às de menor espessura. Isso foi observado também para o resfriamento lento como pode ser visto pela Figura 4.4b.



(a)



(b)

Figura 4.4 – Influência do tempo de exposição e da espessura das amostras na resistência à tração de amostras de polipropileno puro resfriado moderadamente (a) e resfriado lentamente (b).

Como as amostras tiveram as mesmas condições de resfriamento (daí, mesma estrutura cristalina na superfície exposta) e exposição, a variação de comportamento pode ser atribuído apenas às diferenças de espessura. A superioridade das amostras mais espessas pode ser explicada pelo fato de que geralmente as camadas superficiais são mais oxidadas que o interior do corpo de prova (SCHOOLENBERG & VINK, 1991; SCHOOLENBERG, 1991; OLGIER et al., 1995), podendo as mesmas serem representadas pela Figura 4.5, onde a parte cinza representa material degradado e a branca representa o material intacto. Observa-se que nas amostras de 3mm tem-se uma área maior constituída de material intacto o que leva à melhores propriedades mecânicas.



Figura 4.5- Corpo de prova, vista perpendicular, com espessura de 0,5mm (a) e Corpo de prova, vista perpendicular, com espessura de 3mm (b).

4.2.1b – Alongamento

O alongamento máximo na ruptura, de forma semelhante à resistência à tração, está diretamente ligado à estrutura semi-cristalina do polipropileno. Onde cisão das moléculas atadoras e emaranhados durante a foto-degradação levam a uma redução nas propriedades (RABELLO, 1997a).

A Tabela 4.1 mostra o comportamento do alongamento máximo em relação às condições de resfriamento, onde se comprova a superioridade dos valores das propriedades mecânicas para as amostras resfriadas mais rapidamente, de forma semelhante às mostradas anteriormente na Figura 4.2. Este comportamento se explica pela morfologia adquirida durante o resfriamento. As amostras resfriadas bruscamente além de apresentarem esferulitos muito pequenos, grande quantidade de moléculas atadoras e pequena rejeição de cromóforos, apresentam cristalinidade mais baixa (Figura 4.10), o que garante maior alongamento. O resultado para os primeiros 12 dias de exposição das amostras resfriadas moderadamente apresentam valores elevados, causado pelo fenômeno de estrição onde tem-se uma redução na espessura e largura do corpo de prova (formação de um pescoço) seguido de grande deformação, porém a carga permanece constante até a ruptura da amostra.

Tabela 4.1 – Influência do tempo de exposição e das condições de resfriamento no alongamento de amostras de polipropileno puro com espessura de 3mm.

Tempo de exposição (dias)	PP puro Resfriamento lento	PP puro Resfriamento moderado	PP puro Resfriamento brusco
0	6,12 ± 3,57	51,47 ± 55,68	29,85 ± 1,02
2	6,94 ± 1,65	15,94 ± 7,06	
6	11,34 ± 5,89	18,11 ± 11,02	
12	3,95 ± 0,88	41,70 ± 33,15	
20	2,40 ± 0,50	5,53 ± 2,04	28,86 ± 2,09
25	3,11 ± 2,07	2,17 ± 0,78	22,94 ± 3,54
30	3,61 ± 1,26	2,44 ± 0,61	20,87 ± 2,74
40			25,53 ± 2,01

O comportamento citado anteriormente pode ser confirmado pela Figura 4.6 para amostras com espessuras de 0,5mm a qual apresenta a mesma tendência. Da mesma forma, os desvios maiores nas amostras resfriadas moderadamente estão relacionados ao fenômeno de estrição.

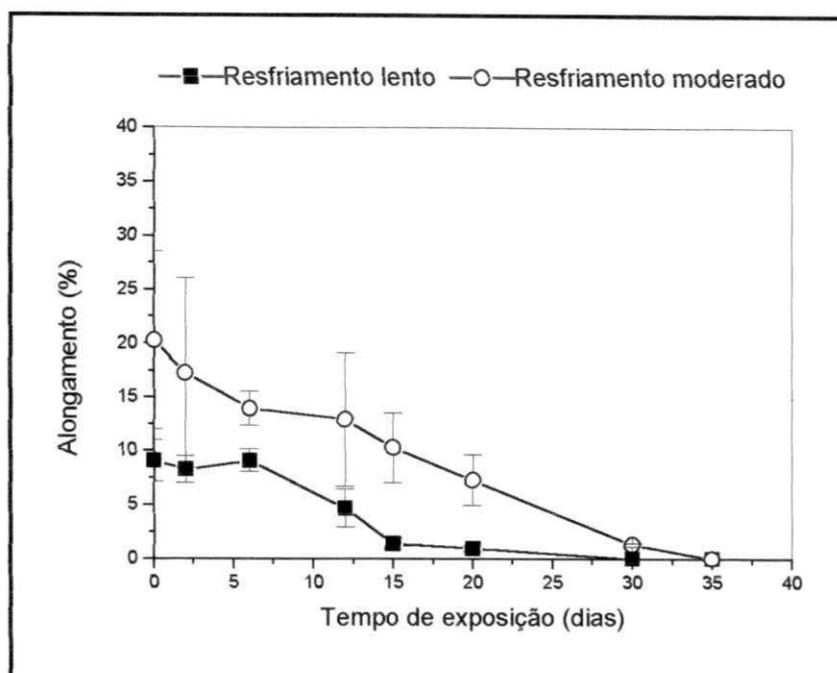


Figura 4.6 – Influência do tempo de exposição e das condições de resfriamento no alongamento de amostras de polipropileno puro com espessura de 0,5mm.

4.2.2 – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier permite qualificar e quantificar os grupos funcionais gerados, causados pelas modificações na estrutura química, durante a degradação. A Tabela 4.2 mostra a variação do índice de carbonila em relação ao tempo de exposição e as condições de resfriamento das amostras de polipropileno puro com espessura de 3mm. É possível observar que ocorreram muitas variações com o tempo de exposição para todas as formas de resfriamento, e que se tem um aumento desses valores com o tempo o que pode se relacionar com a queda nos valores de resistência à tração. Essa relação também foi mostrada por Fachine (1998). Ficou evidente que amostras resfriadas sob condições de resfriamento mais acelerado apresentaram maior quantidade de grupos carbonila o que contraria o resultado das propriedades mecânicas, onde essas amostras apresentam melhores propriedades. Isso pode ser explicado relacionando à morfologia destes

materiais, onde amostras resfriadas lentamente resultam em baixa concentração de conexões inter-esferulíticas e extensa segregação de grupos cromóforos, daí essas amostras possuem pequena quantidade de moléculas atadoras, então a cisão de parte dessas moléculas resulta em redução significativa das propriedades mecânicas, isso está de acordo com estudos de Rabello (1997a). O maior índice de carbonila destas amostras é provavelmente consequência da menor cristalinidade.

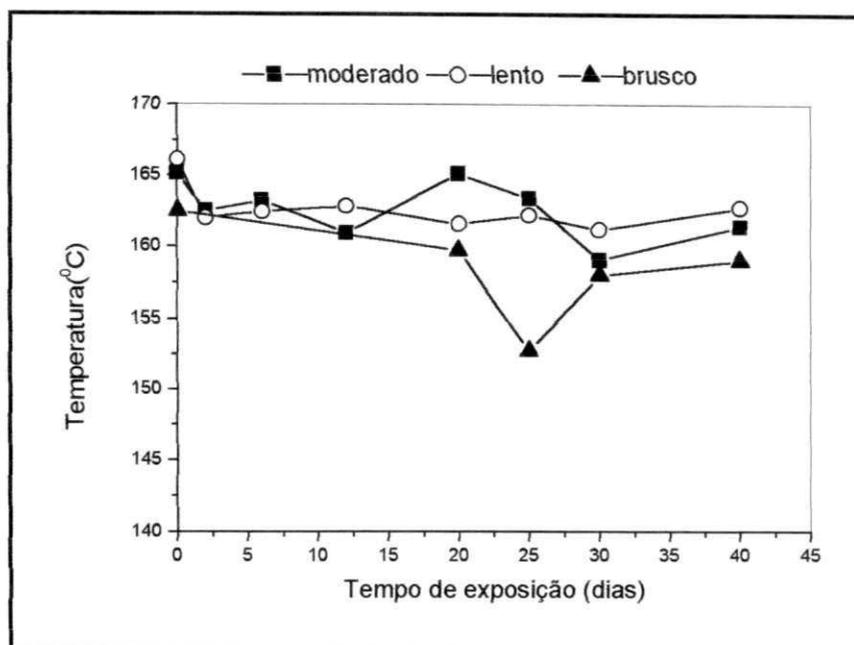
Tabela 4.2 – Índice de carbonila para vários tempos de exposição de amostras de PP com espessura de 3mm e resfriadas sob diferentes condições.

Tempo de exposição (dias)	PP puro Resfriamento lento	PP puro Resfriamento moderado	PP puro Resfriamento brusco
0	0,37	0,80	0,39
2	0,92	0,61	–
6	0,49	0,59	–
12	0,69	1,50	–
20	1,32	1,51	1,46
25		1,60	2,12
30		2,05	2,03
40	1,42	2,12	3,44

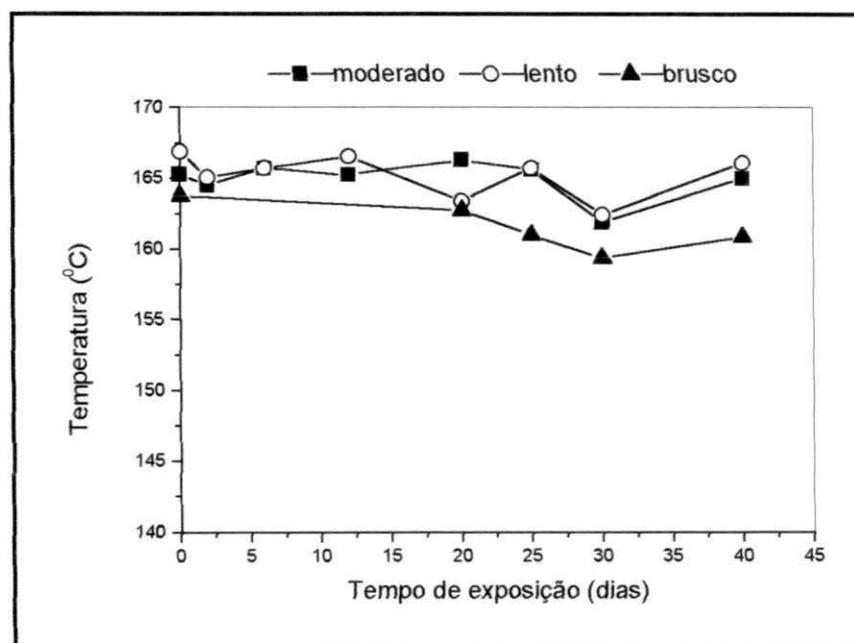
A interpretação do teor de hidroxila não foi avaliada, pois, não só a banda de absorção deste grupo é muito larga, como há a interferência de outros grupos que absorvem na mesma faixa, como grupos hidroxila na forma de álcool e pela presença de ligações hidrogênio entre as hidroxilas (SCHEIRS et al., 1995)

4.2.3 – Análise térmica – DSC

Com a finalidade de se fazer uma correlação entre as mudanças físicas ocorridas no polipropileno puro durante a foto-degradação foi utilizado análise térmica de DSC. As Figuras 4.7a e b mostram a influência do tempo de exposição e das condições de resfriamento na temperatura de fusão durante a primeira e segunda etapa de fusão, T_{m1} e T_{m2} , respectivamente.



(a)



(b)

Figura 4.7 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV e das condições de resfriamento na T_{m1} (a) e T_{m2} (b) de amostras de polipropileno puro.

É possível observar variações nos valores da temperatura de fusão durante o tempo de exposição. Porém fica evidente pelas Figuras 4.7a e b que de uma forma geral tanto T_{m2} quanto T_{m1} seguem uma ordem crescente quando

comparados os tipos de resfriamento: T_m de amostras resfriadas bruscamente < T_m de amostras resfriadas moderadamente < T_m de amostras resfriadas lentamente. Isso é explicado pela morfologia adquirida. Cada tipo de amostra de polímero semi-cristalino é dependente das condições de resfriamento. Amostras resfriadas lentamente têm tempo para formar cristais maiores e mais perfeitos, enquanto que em amostras resfriadas bruscamente formam cristais menores e menos perfeitos.

Dos resultados obtidos verifica-se que existe uma tendência à diminuição nos valores de T_m com o decorrer do tempo de exposição (Figura 4.8). A queda nestes valores pode ser explicada pelo fato que, durante o processo degradativo, ocorrem cisões de cadeias. Além da diminuição é possível notar que os picos endotérmicos de fusão alarguescem com o tempo de exposição, o que pode ser explicado pelo fenômeno de quemi-cristalização, onde com a cisão de emaranhados na fase amorfa é seguida por um rearranjo dos segmentos moleculares o que leva ao aumento da cristalinidade consequentemente um aumento na entalpia de fusão (RABELLO & WHITE 1997b; FECHINE, 1998).

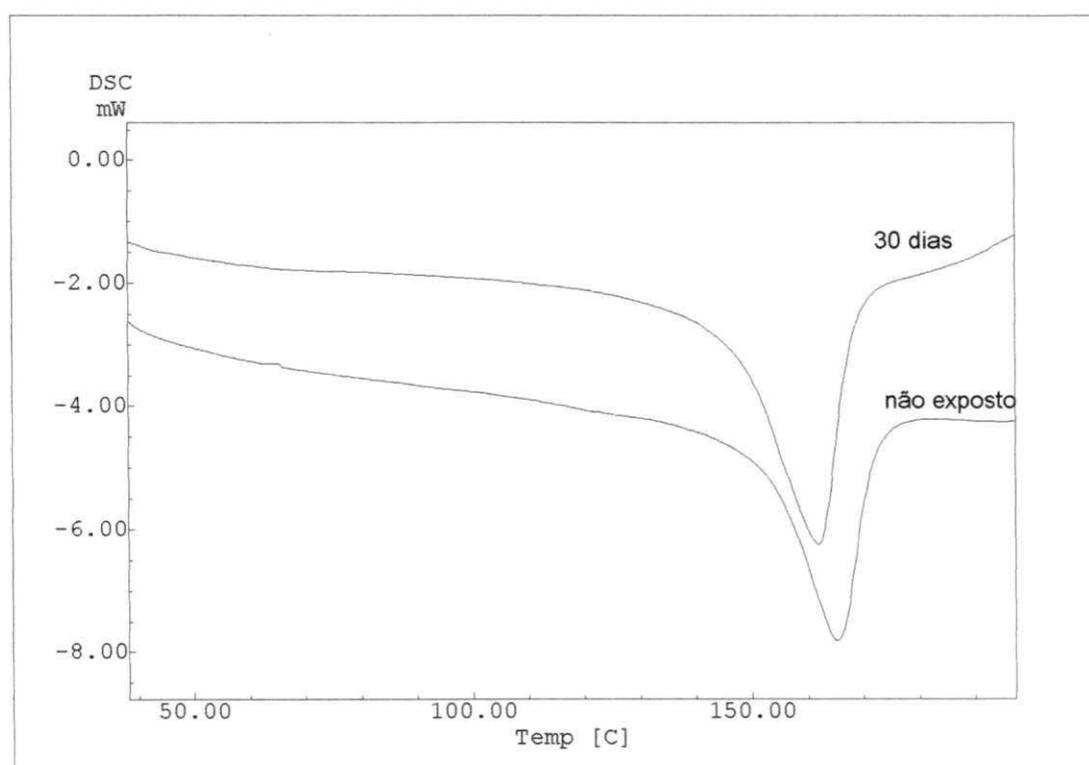


Figura 4.8 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na T_m de amostras de PP puro resfriadas moderadamente.

É possível observar que os valores de T_{m2} apresentam-se sempre abaixo dos de T_{m1} como está mostrado na Figura 4.9 para amostras resfriadas moderadamente. Uma possível explicação desse comportamento é que na segunda fusão as imperfeições, como os grupos carbonila e hidroperóxidos, estarem incluídos no interior dos cristais, os quais participaram da primeira fusão, com isso os mesmos se tornam menos perfeitos, apresentando T_m inferior (RABELLO & WHITE 1997b; FECHINE, 1998;).

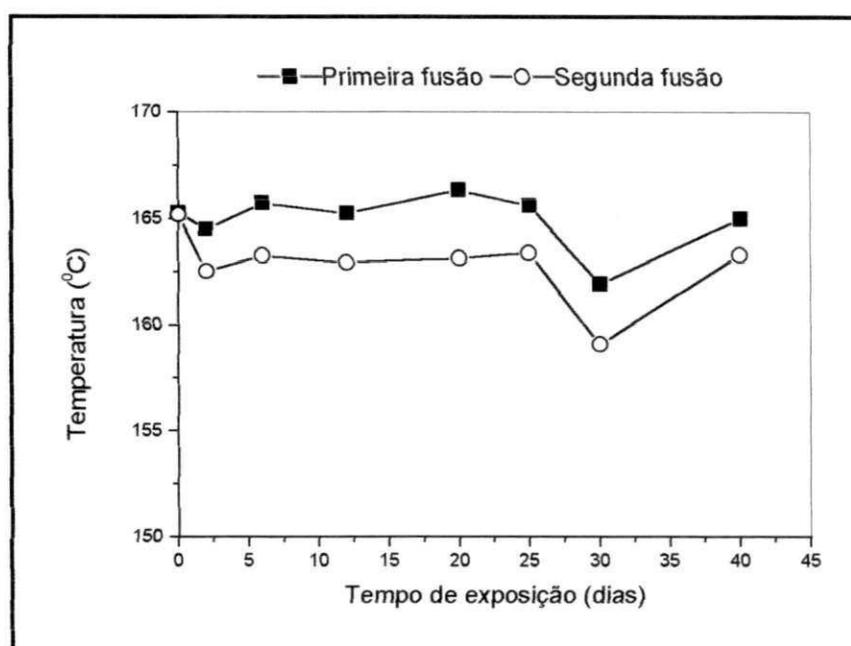


Figura 4.9 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na T_m de amostras de PP puro resfriadas moderadamente.

A Figura 4.10 mostra a influência do tempo de exposição e das condições de resfriamento no grau de cristalinidade de PP puro. Pode-se observar que em amostras resfriadas bruscamente após 30 dias de exposição o grau de cristalinidade se tornou superior às demais formas de resfriamento, isso devido ao fenômeno de quemi-cristalização, pois nas amostras resfriadas bruscamente tem-se maior mobilidade dos fragmentos devido a maior quantidade de regiões amorfas.

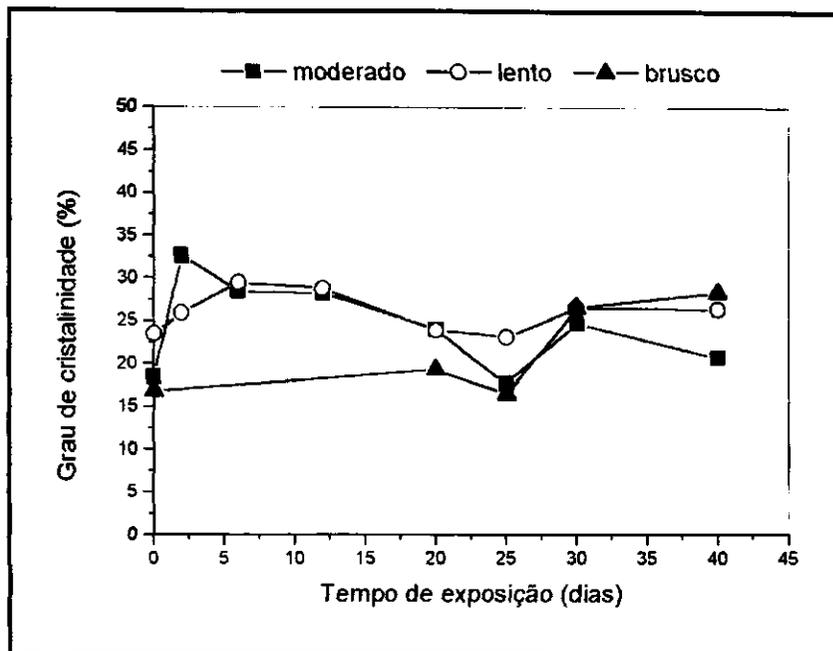


Figura 4.10 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV e das condições de resfriamento grau de cristalinidade de amostras de PP puro com espessura de 3mm.

4.3 – Foto-degradação do polipropileno contendo o absorvedor de ultravioleta Tinuvin 327

4.3.1 - Caracterização Mecânica

4.3.1a - Resistência à tração

Dados de resistência à tração referentes às amostras contendo o estabilizante Tinuvin 327 resfriadas à temperatura ambiente com espessura de 3mm estão plotados na Figura 4.11, onde é possível observar que para todas as composições obteve-se resultados de resistência à tração semelhantes e satisfatórios, os quais se mantiveram praticamente constante durante todo o período de exposição. Houve apenas uma pequena superioridade seguindo o teor crescente deste estabilizante.

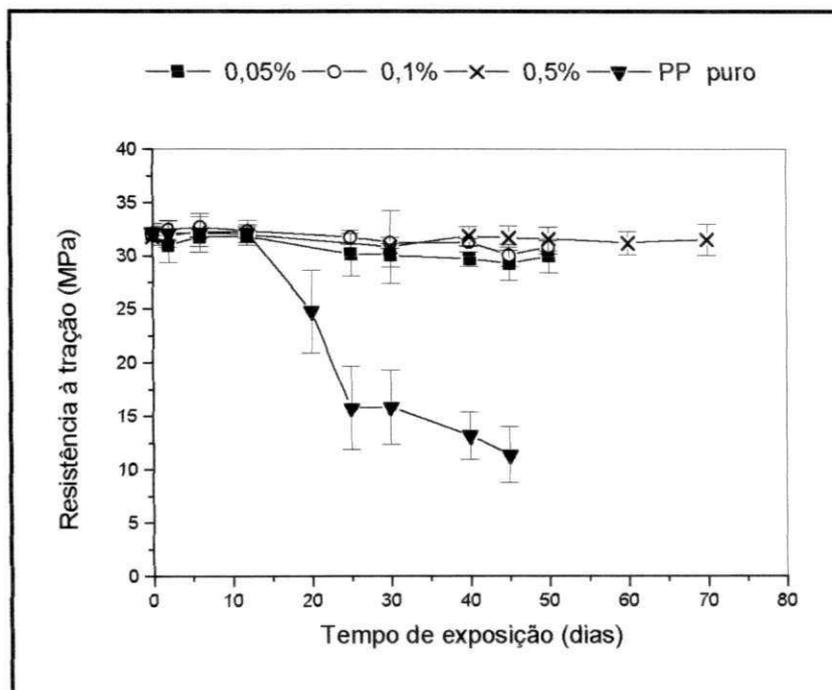


Figura 4.11 - Efeito do tempo de exposição na resistência à tração do PP, resfriado à temperatura ambiente, com espessura de 3mm e estabilizadas com Tinuvin 327.

Este comportamento se repetiu para os demais tipos de resfriamento como pode ser visto nas Tabela 4.3 e 4.4. Comparando-se ao Polipropileno puro é visível a proteção desta propriedade por este estabilizante, pois o polipropileno puro, após 20 dias de exposição, mostra elevado desgaste nas propriedades mecânicas. Enquanto que em amostras contendo o estabilizante as reações de oxidação, que levam ao desgaste, têm sua iniciação impedida ou retardada fazendo com que se tenha material mais resistente.

Tabela 4.3 – Resistência à tração de polipropileno estabilizado com tinuvin 327, espessura de 3mm e resfriado bruscamente.

Tempo de exposição (dias)	Polipropileno puro	PP/0,05% tinuvin327	PP/0,10% tinuvin327	PP/0,50% tinuvin327
0	29,85 ± 1,02	29,68 ± 1,42	29,59 ± 0,80	30,29 ± 1,02
12		26,04 ± 3,83	17,70 ± 1,74	30,60 ± 1,11
20	28,86 ± 2,09			
25	22,94 ± 3,54	26,96 ± 2,34	29,45 ± 1,08	
30	20,87 ± 2,74	27,70 ± 1,37	26,88 ± 1,85	28,94 ± 1,24
40	25,53 ± 2,01			
50		27,56 ± 0,36	27,76 ± 0,23	28,47 ± 1,56
60				29,12 ± 1,02
70				30,65 ± 1,08

Tabela 4.4 – Resistência à tração do polipropileno estabilizado com tinuvin 327, espessura de 3mm e resfriado lentamente.

Tempo de exposição (dias)	Polipropileno puro	PP/0,05% tinuvin791	PP/0,10% tinuvin791	PP/0,50% tinuvin791
0	28,57 ± 3,43	32,70 ± 0,83	33,29 ± 0,87	32,56 ± 3,54
2	30,74 ± 2,53	32,93 ± 1,18	31,61 ± 2,38	32,46 ± 0,50
6	32,18 ± 1,40	30,76 ± 1,12	31,04 ± 2,39	32,37 ± 2,54
12	24,78 ± 3,97	32,87 ± 0,64	32,52 ± 2,13	31,54 ± 1,54
20	17,97 ± 2,17	16,86 ± 0,83	29,79 ± 1,94	
25	17,02 ± 3,11	15,42 ± 4,30	25,79 ± 7,44	
30	19,61 ± 3,80	26,97 ± 1,08	21,29 ± 6,12	31,66 ± 0,32
50				32,47 ± 1,79
60				31,88 ± 0,27
70				33,95 ± 1,16

Para as amostras de espessura 0,5mm, representadas na Figura 4.12, é notório a maior variação nos valores desta propriedade, em relação aos teores do estabilizante, durante o período de exposição observado. Nota-se um decréscimo na propriedade após 30 dias de exposição principalmente para as composições 0,05% e 0,1%, as quais se comportaram de forma semelhante, porém menos acentuada, ao comportamento do polipropileno puro após 12 dias de exposição. Como visto no gráfico anterior, a superioridade do maior teor prevaleceu.

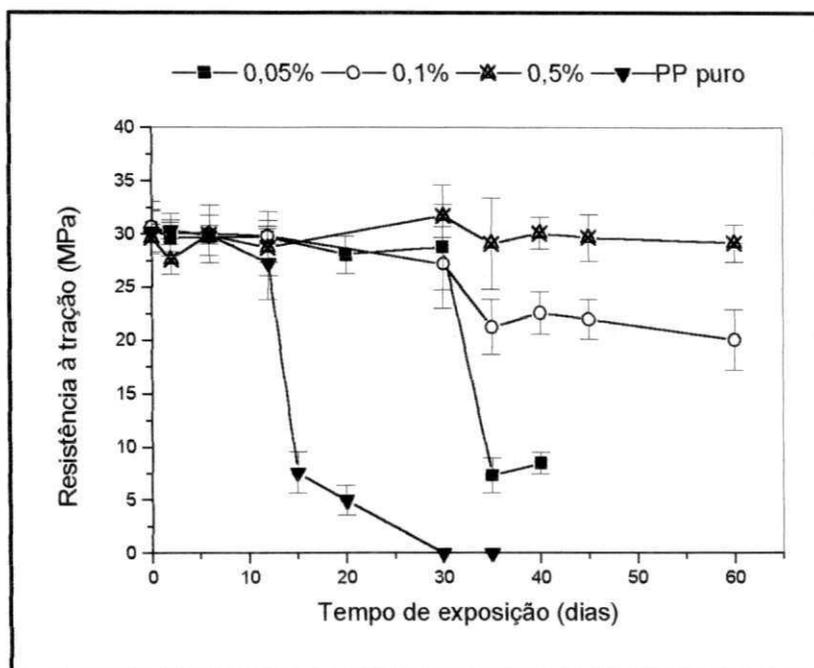


Figura 4.12 - Efeito do tempo de exposição na resistência à tração do polipropileno resfriado lentamente com espessura de 0,5mm e estabilizadas com Tinuvin 327.

Observando os resultados mostrados anteriormente verifica-se uma diferença entre os valores de RT para as duas espessuras usadas, isso fica mais claro na Figura 4.13, onde faz-se uma comparação entre as proporções de material a diferentes espessuras.

Essa diferença pode ser explicada pelo fato de que em amostras de menor espessura se tem maior proporção de material degradado, como já mostrado para o polipropileno puro (Figuras 4.4 e 4.5). Além disso, em amostras estabilizadas e de maior espessura têm-se maior disponibilidade de estabilizante para difusão deste para superfície, isso resulta em maior resistência.

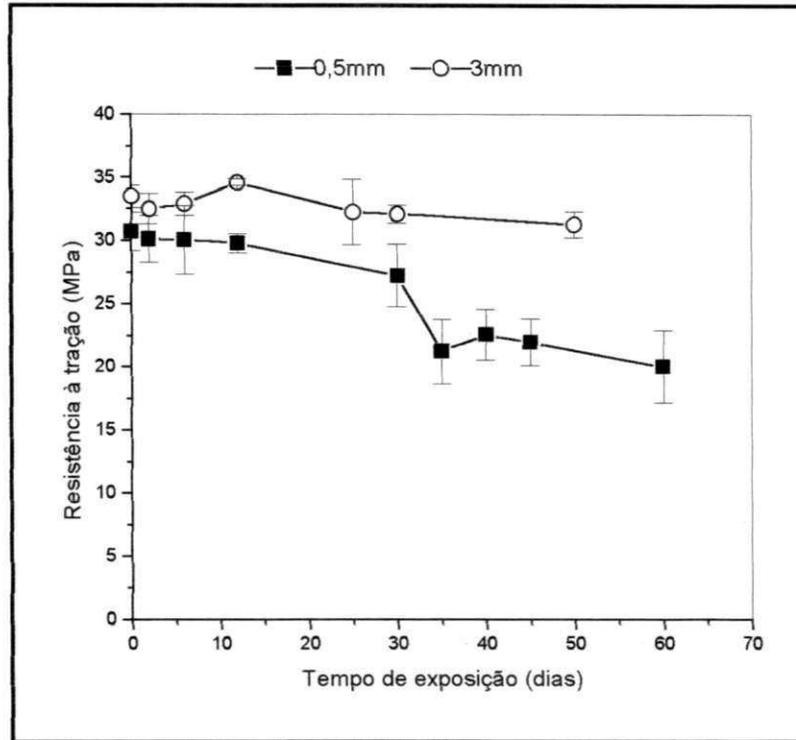


Figura 4.13 – Influência do tempo de exposição e da espessura na resistência à tração em amostras de polipropileno estabilizadas com 0,1% de tinuvin 327 resfriadas lentamente.

A Figura 4.14 representa o efeito das condições de resfriamento em amostras de polipropileno com espessura 3mm contendo em sua composição 0,5% do estabilizante tinuvin 327. Por esta figura é possível observar que nestas amostras o resfriamento lento, de forma contrária para amostras de polipropileno puro, os valores de TR estão sempre acima dos relacionados aos demais tipos de resfriamento. Isso pode ser atribuído à morfologia adquirida e à rejeição de estabilizantes, durante a cristalização, pois sabe-se que um efeito prejudicial ao comportamento mecânico é a cisão de moléculas atadoras presentes na região inter-esferulítica, que ocorre devido a grande quantidade de cromóforos que se agrupam nessa região. Ressaltando que, quando estiverem presentes, aditivos estabilizantes também são expulsos pelos esferulitos em crescimento e, portanto atuam impedindo e/ou retardando o início das reações oxidativas nestes locais. Tal fenômeno tem sido reportado por Rabello (1997a) e Keith & Padden (1964).

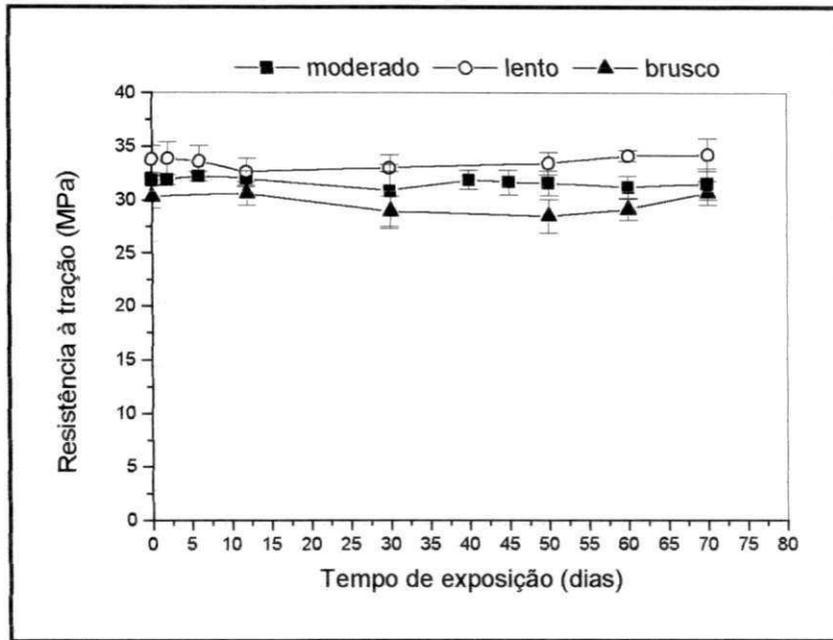


Figura 4.14 – Efeito de tempo de exposição e condições de resfriamento na fotodegradação de amostras de polipropileno com espessura de 3mm estabilizadas com 0,5% de tinuvin 327.

4.3.1b – Alongamento

De forma semelhante ao que se descreveu para o polipropileno puro, o alongamento está diretamente associado à morfologia do produto final. O fenômeno de estrição ocorreu praticamente em todos os tipos de resfriamento, sendo mais acentuado em amostras resfriadas de forma mais rápida, devido a maior quantidade de regiões amorfas existente nas mesmas. Este comportamento está mostrado nas Tabelas 4.5; 4.6 e 4.7 para resfriamento lento, moderado e brusco, respectivamente.

De um modo geral, observa-se um decréscimo nos valores do alongamento com o tempo de exposição.

Tabela 4.5 – Alongamento do polipropileno puro e estabilizado com tinuvin 327, espessura de 3mm resfriado lentamente.

Tempo de exposição (dias)	Polipropileno puro	PP/0,05% tinuvin327	PP/0,10% tinuvin327	PP/0,50% tinuvin327
0	6,12 ± 3,57	20,70 ± 8,12	21,12 ± 12,98	14,89 ± 1,46
2	6,94 ± 1,65	21,99 ± 7,88	20,77 ± 2,22	15,06 ± 3,34
6	11,34 ± 5,89	20,48 ± 5,50	16,42 ± 2,81	11,46 ± 4,08
12	3,95 ± 0,88	13,02 ± 4,48	20,05 ± 12,71	8,45 ± 2,41
20	2,40 ± 0,50			
25	3,11 ± 2,07	12,42 ± 2,62	14,23 ± 6,06	
30	3,61 ± 1,26	11,58 ± 2,56	12,76 ± 3,70	18,11 ± 6,69
50		11,11 ± 1,58	9,84 ± 1,62	22,66 ± 3,99
60				18,40 ± 6,23
70				16,64 ± 7,72

Tabela 4.6 – Alongamento do polipropileno puro e estabilizado com tinuvin 327, espessura de 3mm e resfriado moderadamente.

Tempo de exposição (dias)	Polipropileno puro	PP/0,05% Tinuvin327	PP/0,10% Tinuvin327	PP/0,50% Tinuvin327
0	51,47 ± 55,68	71,58 ± 35,07	78,19 ± 58,88	67,67 ± 49,12
2	15,94 ± 7,06	64,54 ± 29,48	93,25 ± 64,45	77,18 ± 39,46
6	18,11 ± 11,02	71,07 ± 33,55	77,55 ± 38,28	25,40 ± 11,06
12	41,70 ± 33,15	37,43 ± 31,92	27,95 ± 11,64	43,57 ± 16,29
20	5,53 ± 2,04			
25	2,17 ± 0,78			
30	2,44 ± 0,61	11,93 ± 2,19	17,68 ± 1,93	41,76 ± 17,21
35		14,19 ± 1,17	16,14 ± 7,17	

Tabela 4.7 – Alongamento do polipropileno estabilizada com tinuvin 327, espessura de 3mm resfriado bruscamente.

Tempo de exposição(dias)	Polipropileno puro	PP/0,05% tinuvin327	PP/0,10%t tinuvin 327	PP/0,50% tinuvin 327
0	21,52 ± 3,82	457,3 ± 259,0	358,3 ± 253,2	139,4 ± 178,7
12	14,34 ± 2,56	359,0 ± 292,5	419,9 ± 314,6	152,2 ± 116,1
20	8,86 ± 2,29			
25	4,29 ± 1,78	493,3 ± 228,7	234,0 ± 219,0	
30	6,52 ± 4,23	21,4 ± 2,7	24,4 ± 1,0	23,7 ± 2,8
40	6,74 ± 1,24		322,8 ± 183,2	
50		24,1 ± 2,4	25,8 ± 5,2	28,5 ± 1,6
60				170,9 ± 140,1
70				17,2 ± 6,7

4.4 - Foto-degradação do polipropileno contendo o antioxidante primário Tinuvin 791

4.4.1 - Caracterização Mecânica

4.4.1a - Resistência à tração

A Figura 4.15 representa os resultados de resistência à tração de amostras de polipropileno com espessura de 3mm contendo o estabilizante Tinuvin 791. Essa Figura mostra que, para as composições de 0,1 e 0,5% do estabilizante a resistência à tração permaneceu praticamente constante durante todo período analisado evidenciando a foto-estabilização das amostras. Porém a composição contendo 0,05%, apresenta o decaimento do valor desta propriedade a partir de 12 dias de exposição, de forma semelhante ao polipropileno puro. Este comportamento foi muito semelhante para os demais tipos de resfriamento como pode ser visto nas Tabelas 4.8 e 4.9 Desta forma, nota-se a necessidade de teores mais elevados para a obtenção de amostras foto-estáveis, isso em comparação ao tinuvin 327, o qual se mostrou eficiente mesmo em composições do baixo teor.

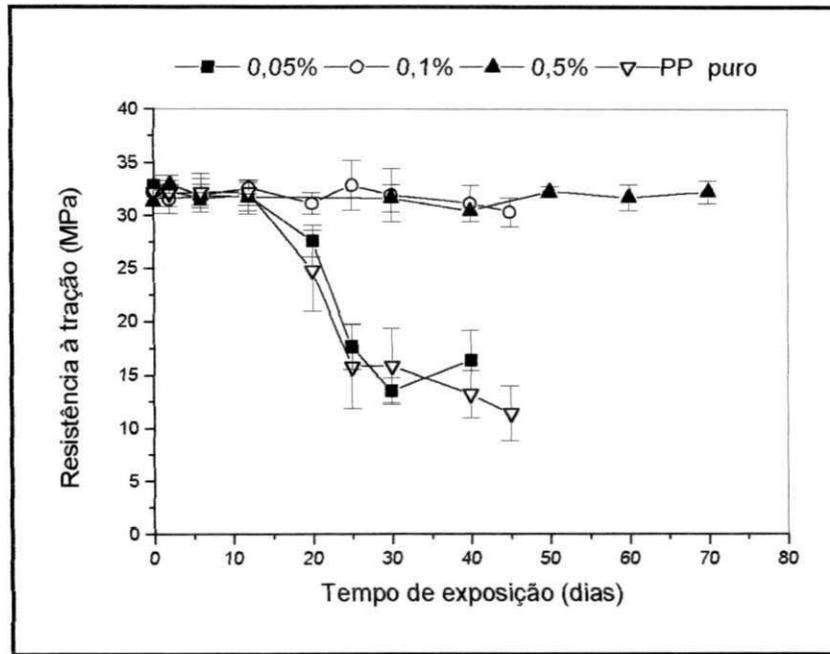


Figura 4.15 - Efeito do tempo de exposição na resistência à tração em amostras de PP, resfriadas moderadamente, com espessura de 3mm e estabilizadas com Tinuvin 791.

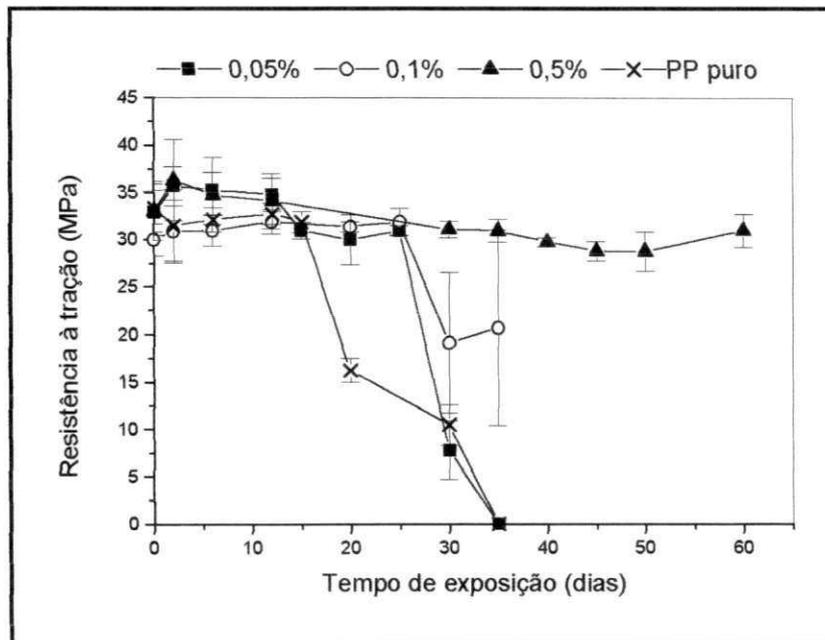
Tabela 4.8 – Resistência à tração do polipropileno puro e estabilizado com tinuvin 791, espessura de 3mm e resfriado lentamente

Tempo de exposição (dias)	Polipropileno puro	PP/0,05% tinuvin327	PP/0,10% tinuvin327	PP/0,50% tinuvin327
0	28,57 ± 3,43	32,29 ± 1,09	33,47 ± 0,89	33,82 ± 1,28
2	30,74 ± 2,53	32,66 ± 1,50	32,47 ± 1,20	33,90 ± 1,53
6	32,18 ± 1,40	33,44 ± 0,76	32,86 ± 0,92	33,60 ± 1,49
12	24,78 ± 3,97	32,86 ± 0,78	34,59 ± 0,25	32,60 ± 1,29
20	17,97 ± 2,17			
25	17,02 ± 3,11	32,47 ± 1,37	32,23 ± 2,59	
30	19,61 ± 3,80	29,91 ± 1,35	32,07 ± 0,72	32,98 ± 0,34
50		30,72 ± 0,88	31,22 ± 1,03	33,43 ± 1,05
60				34,13 ± 0,49
70				34,25 ± 1,53

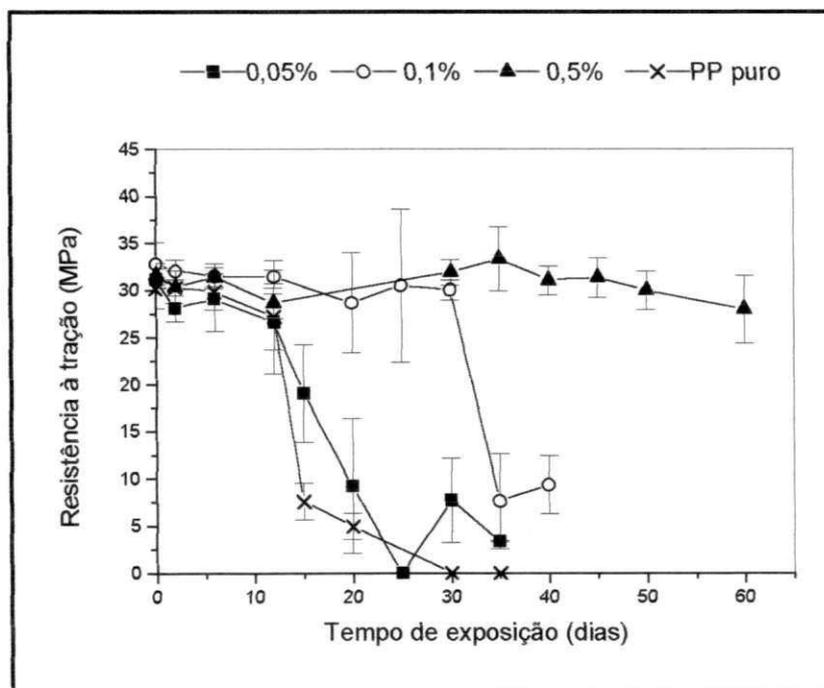
Tabela 4.9 – Resistência à tração do polipropileno estabilizada com tinuvin 791, espessura de 3mm e resfriado bruscamente.

Tempo de exposição (dias)	Polipropileno puro	PP/0,05% Tinuvin791	PP/0,10% tinuvin791	PP/0,50% tinuvin791
0	29,85 ± 1,02	27,31 ± 1,41	27,41 ± 1,49	27,72 ± 0,81
12		23,08 ± 1,28	27,42 ± 1,25	28,65 ± 1,72
20	28,86 ± 2,09		28,74 ± 1,77	
25	22,94 ± 3,54	24,59 ± 3,01	28,88 ± 1,11	
30	20,87 ± 2,74	21,47 ± 3,68	28,30 ± 1,06	28,27 ± 1,32
35		19,39 ± 6,31		
40	25,53 ± 2,01			
50				26,85 ± 1,21
60				26,68 ± 2,51
70				29,12 ± 1,49

Para as amostras com espessura de 0,5mm (Figuras 4.16a e b), nota-se que o comportamento de RT mostrou-se basicamente igual ao apresentado para espessura de 3mm, porém um desgaste maior, comparado ao caso anterior, para a composição de 0,1%. Vale ressaltar que de forma semelhante ao polipropileno puro e estabilizado com o tinuvin 327 as amostras de maior espessura se mostraram com resistência à tração superior às de espessura menor.



(a)



(b)

Figura 4.16 – Efeito do tempo de exposição e teor de estabilizante na resistência à tração em amostras de polipropileno resfriado moderadamente (a) e resfriado lentamente (b), com espessura de 0,5mm e estabilizada com tinuvin 791.

A Figura 17 mostra que apesar do resfriamento lento ser mais sensível à degradação, o oposto foi observado com este estabilizante. É possível que a segregação deste estabilizante para os contornos dos esferulitos tenha sido mais

eficiente neste tipo de resfriamento daí resultados melhores para a propriedade em estudo. Isso é atribuído à estrutura química do estabilizante, pois nota-se que as estruturas químicas do Chimassorb 944 e do Tinuvin 770 são muito grandes, dificultando a difusão nos outros tipos de resfriamento.

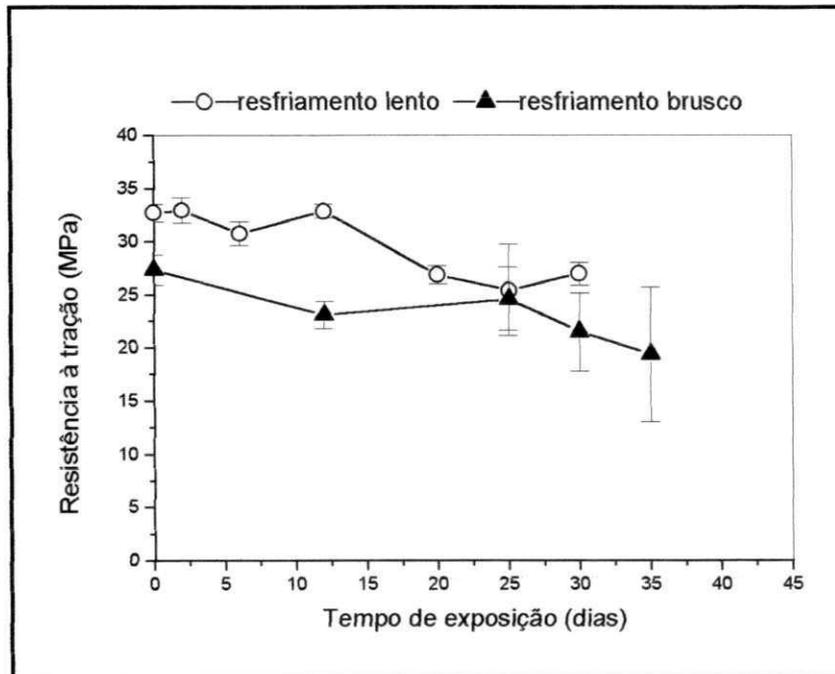


Figura 4.17 – Efeito de tempo de exposição e condições de resfriamento na foto-degradação de amostras de polipropileno com espessura de 3mm estabilizadas com 0,05% de tinuvin 791.

A Figura 4.18, mostra curvas representativas do comportamento das amostras de polipropileno estabilizadas com 0,5% tinuvin 791 e espessura de 3mm em relação aos tipos de resfriamento, onde todas as amostras se mostraram estáveis, porém de forma semelhante às curvas mostrada na Figura 4.14 e 4.17 o resfriamento lento possibilita a obtenção de amostras mais resistentes ao desgaste foto-degradativo. Isso reforça a hipótese do fenômeno de segregação de impurezas, juntamente com aditivos, para região inter-esferulítica onde se tem as moléculas atadoras, portanto região crítica onde as reações oxidativas são iniciadas, daí com a presença e ação do estabilizante é possível gerar material de melhores propriedades mecânicas.

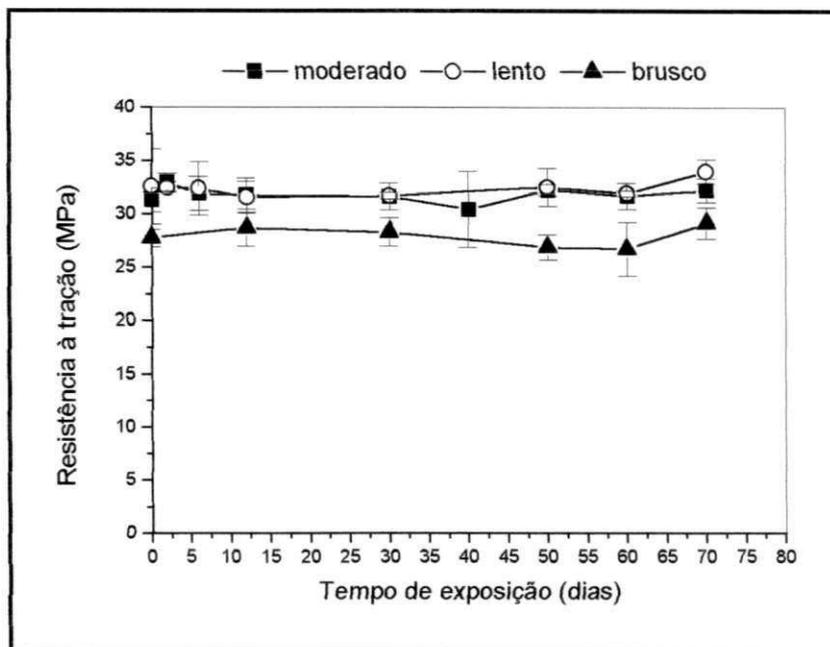
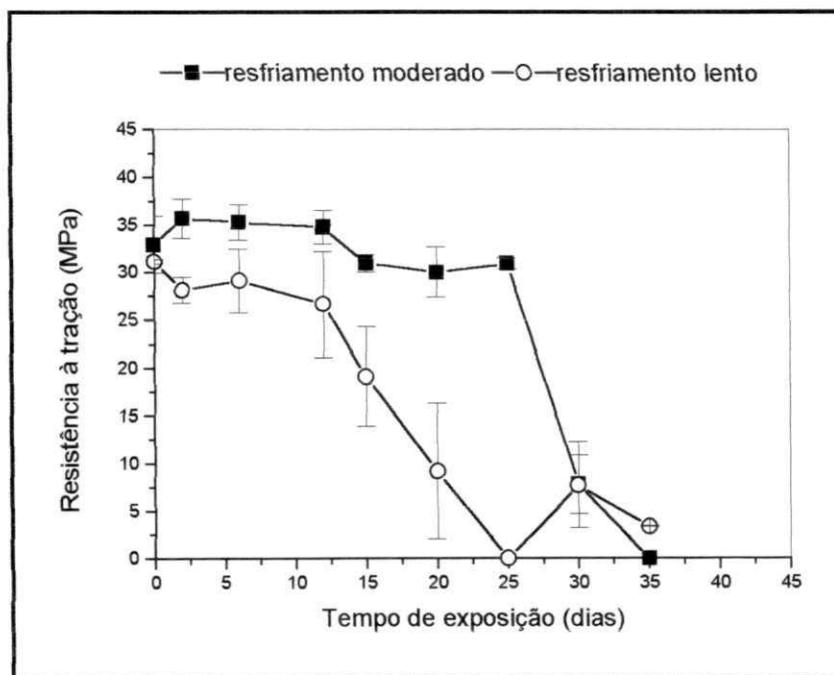
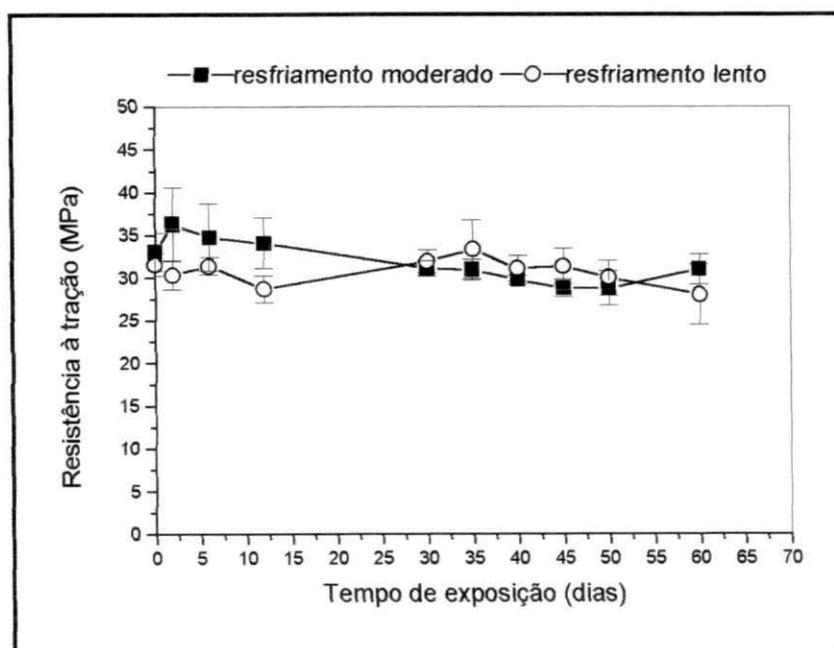


Figura 4.18 – Efeito de tempo de exposição e condições de resfriamento na fotodegradação de amostras de polipropileno com espessura de 3mm estabilizadas com 0,5% de tinuvin 791.

Analisando as composições com espessura de 0,5mm tem-se a confirmação do fato explicado anteriormente, onde apenas amostras contendo maior teor de estabilizantes (Figura 4.19b) foram protegidas do efeito degradativo, apresentando pequenas variações com o tipo de resfriamento. Aquelas com baixo teor de estabilizante comportaram-se de forma praticamente igual ao polipropileno puro (como mostrado nas Figuras 4.19a) com uma redução das propriedades em pouco tempo de exposição. A presença da pequena quantidade de estabilizante foi incapaz de protegê-las do desgaste oxidativo.



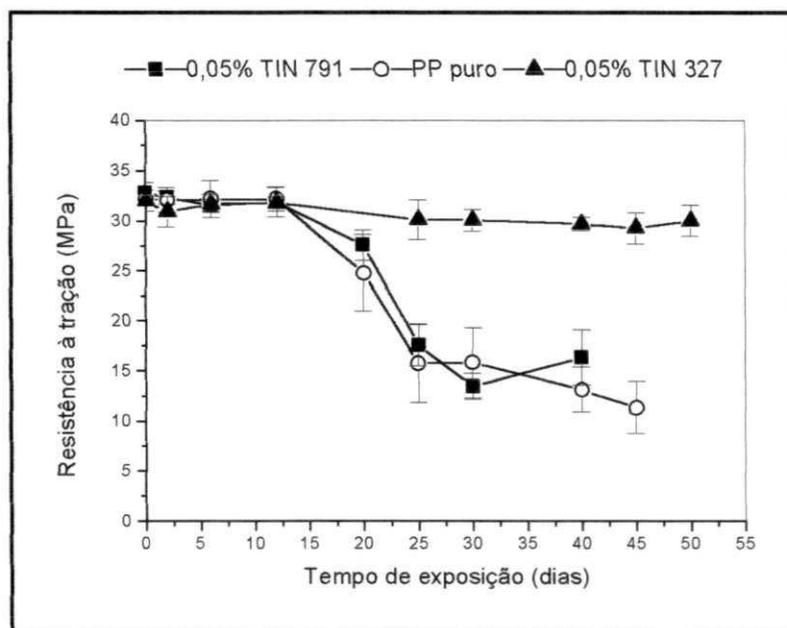
(a)



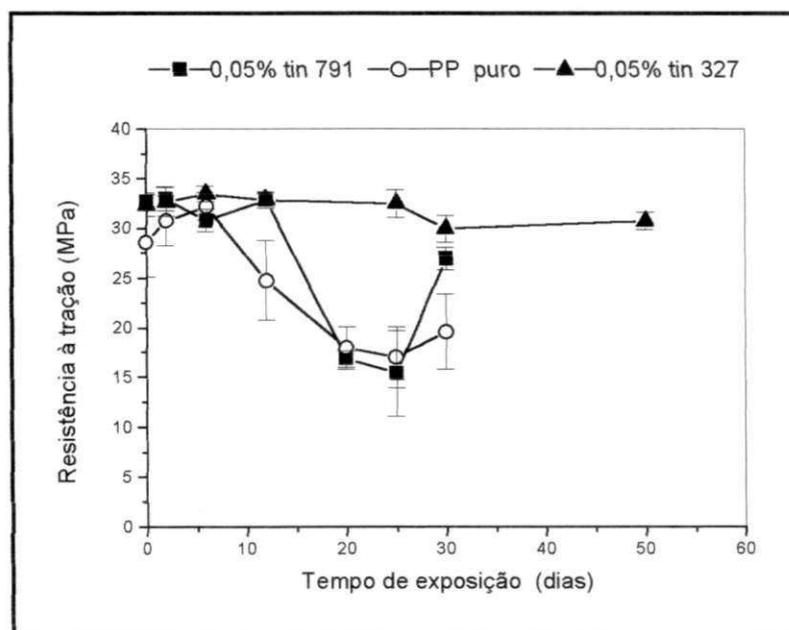
(b)

Figura 4.19 – Efeito do tempo de exposição e condições de resfriamento em amostras de polipropileno com espessuras de 0,5mm estabilizadas com 0,05% (a) e 0,5% (b) de tinuvin 791.

Comparando-se as duas classes distintas de estabilizantes, é notório pela Figura 4.20a e b, que o absorvedor de UV do tipo benzotriazola, tinuvin 327, mostrou-se mais eficiente que o HALS, tinuvin 791, na proteção do polipropileno, no que diz respeito à resistência à tração.



(a)



(b)

Figura 4.20 - Efeito do tempo de exposição e tipo de estabilizante na resistência à tração em amostras de PP, resfriadas moderadamente (a), resfriadas lentamente (b) com espessura de 3mm e estabilizadas com Tinuvin 791 e Tinuvin 327 na proporção de 0,05% em peso.

A maior eficiência do tinuvin 327 na proteção da propriedade mostrada acima é observada para maioria das composições deste estabilizante com exceção das composições contendo 0,5%, do tinuvin 791 a qual contribuiu de forma semelhante ao tinuvin 327. Vale ressaltar que resultados semelhantes foram alcançados com concentrações bem menores do tinuvin 327. Observa-se também, pela Figura 4.20a que amostras contendo tinuvin 791 nas proporções de 0,05% não contribuíram na preservação das propriedades mecânicas do PP, isso após 12 dias de exposição, as quais apresentaram um desempenho igual e até inferior quando comparado à amostra padrão (PP puro). Esse comportamento se repetiu para o resfriamento lento.

A Figura 4.21 mostra o comportamento da resistência à tração de amostras com espessura de 0,5mm em relação aos tipos de estabilizantes usados, observa-se que essa propriedade repetiu o comportamento citado anteriormente para amostras com maior espessura.

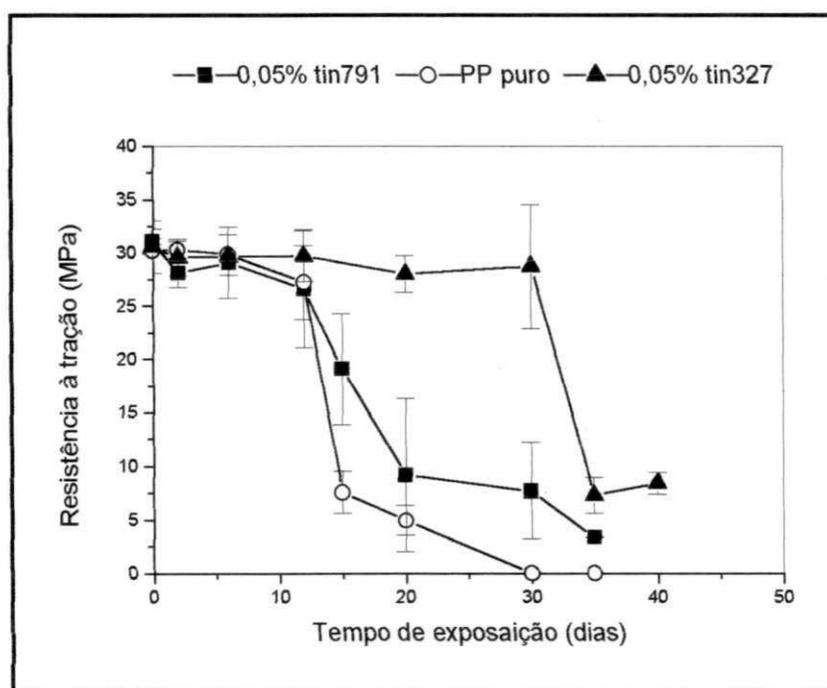


Figura 4.21 - Efeito do tempo de exposição e tipo de estabilizante na resistência à tração em amostras de PP, resfriadas moderadamente, com espessura de 0,5mm e estabilizadas com Tinuvin 791 e Tinuvin 327 na proporção de 0,05% em peso.

4.4.1b – Alongamento

O comportamento desta propriedade em amostras contendo o tinuvin 791 também apresenta grandes variações com o decorrer do tempo de exposição, sendo isso atribuído, de forma semelhante aos casos anteriores, ao fenômeno de estrição. Verifica-se também que geralmente tem-se uma redução desta propriedade com o decorrer do tempo, principalmente em composições de menor teor, as quais se assemelham muito bem ao polipropileno puro. Em comparação ao tinuvin 327 (Tabelas 4.10; 4.11 e 4.12) observa-se a superioridade das amostras contendo esse último, comprovando a maior eficiência do mesmo na proteção das amostras. Fica claro também pelas tabelas a seguir que amostras resfriadas de forma mais rápida apresentaram maiores valores de alongamento e também o fenômeno de estrição se mostra mais marcante nestes casos, isso é atribuído à maior quantidade de regiões amorfas nessas amostras.

Tabela 4.10 – Alongamento do polipropileno estabilizada com tinuvin 791, espessura de 3mm resfriadas lentamente

Tempo de exposição (dias)	Polipropileno puro	PP/0,05% tinuvin791	PP/0,10% tinuvin791	PP/0,50% tinuvin791
0	6,12 ± 3,57	19,18 ± 5,07	19,22 ± 0,32	12,76 ± 5,25
2	6,94 ± 1,65	17,56 ± 5,59	13,59 ± 8,38	15,36 ± 2,68
6	11,34 ± 5,89	8,60 ± 0,96	11,38 ± 5,82	15,39 ± 6,81
12	3,95 ± 0,88	10,34 ± 3,17	11,51 ± 4,82	9,14 ± 2,83
20	2,40 ± 0,50	2,38 ± 0,14	7,97 ± 2,24	
25	3,11 ± 2,07	2,20 ± 1,01	5,85 ± 3,38	
30	3,61 ± 1,26	6,62 ± 1,37	3,91 ± 1,85	13,36 ± 4,96
50				10,61 ± 4,31
60				11,34 ± 2,57
70				13,47 ± 2,58

Tabela 4.11 – Alongamento do polipropileno estabilizada com tinuvin, espessura de 3mm resfriadas moderadamente.

Tempo de exposição (dias)	Polipropileno puro	PP/0,05% tinuvin791	PP/0,10% tinuvin791	PP/0,50% tinuvin791
0	51,47 ± 55,68	23,30 ± 7,02	56,45 ± 28,29	37,57 ± 33,49
2	15,94 ± 7,06	33,05 ± 20,20	33,47 ± 24,44	38,89 ± 36,93
6	18,11 ± 11,02	31,73 ± 10,7	103,55 ± 53,07	59,97 ± 63,21
12	41,70 ± 33,15	15,37 ± 3,18	17,04 ± 3,21	13,16 ± 4,65
20	5,53 ± 2,04	7,01 ± 1,12	15,21 ± 6,47	
25	2,17 ± 0,78	2,90 ± 1,32	28,96 ± 26,68	
30	2,44 ± 0,61	1,97 ± 0,31	2,48 ± 0,52	30,27 ± 28,24
35		5,33 ± 1,84	4,53 ± 3,21	
40				16,93 ± 9,77

Tabela 4.12 – Alongamento do polipropileno estabilizada com tinuvin791, espessura de 3mm resfriadas bruscamente.

Tempo de exposição (dias)	Polipropileno puro	PP/0,05% tinuvin 791	PP/0,10% tinuvin 791	PP/0,50% tinuvin 791
0	21,52 ± 3,82	22,71 ± 5,61	20,07 ± 0,41	23,75 ± 5,95
12	14,34 ± 2,56	40,27 ± 43,30	19,68 ± 9,00	60,98 ± 99,48
20	8,86 ± 2,29		224,25 ± 129,7	
25	4,29 ± 1,78	7,15 ± 3,21	443,02 ± 290,7	
30	6,52 ± 4,23	6,54 ± 2,28	18,54 ± 2,524	33,47 ± 3,17
35		5,00 ± 3,97		
40	6,740 ± 1,24			
50				24,66 ± 4,42
60				267,97 ± 379,1
70				22,56 ± 3,79

Quanto à aparência superficial as amostras contendo o Tinuvin 791 se mostraram com uma coloração amarelada logo nos 6 primeiros dias de exposição, o que tem se intensificado para os dias seguintes. Valendo ressaltar que as mesmas se apresentaram com uma coloração mais acentuada que a amostra padrão (PP puro) expostas durante o mesmo período de tempo (Figura 4.22).

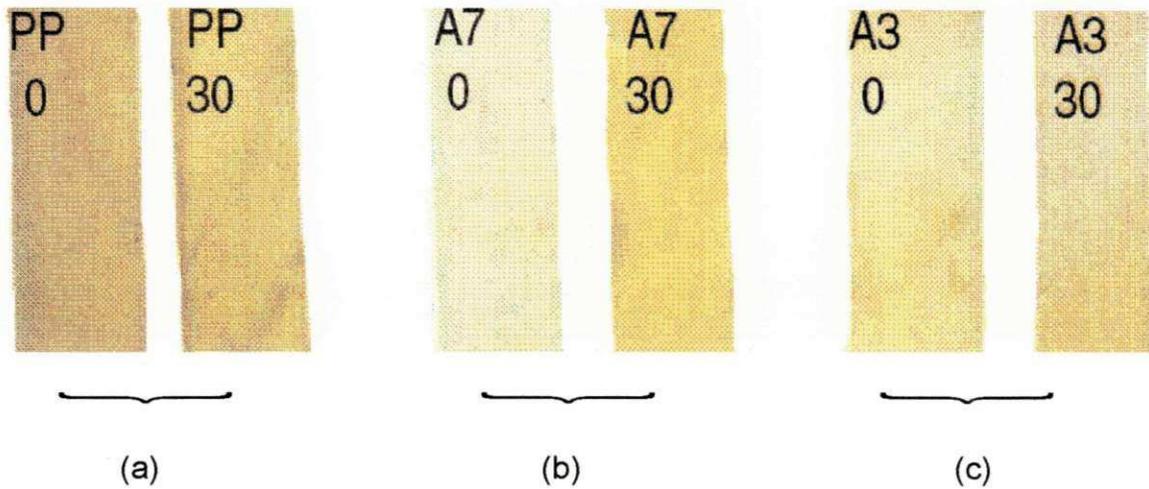


Figura 4.22 – Amostras com espessura de 3mm e resfriadas moderadamente polipropileno puro (a) [PP-0 não exposto e PP-30 exposto durante 30 dias], polipropileno estabilizado com 0,05% tinuvin 791 (b) [A7-0 não exposto e A7- 30 exposto durante 30 dias] e polipropileno estabilizado com 0,05% tinuvin 327 (c) [A3-0 não exposto e A3- 30 exposto durante 30 dias].

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Variando-se as condições de resfriamento durante a moldagem do polipropileno, obteve-se esferulitos de tamanhos diferenciados com consequência na foto-degradação deste polímero, afetando principalmente as propriedades mecânicas. Estas propriedades são diretamente dependentes da cisão das moléculas atadoras, que diminuem com o aumento do tamanho dos esferulitos. Para o polipropileno puro o efeito foto-degradativo foi mais significativo em amostras resfriadas de forma mais lenta, que apresentaram esferulitos grandes e provavelmente maior segregação de cromóforos, mesmo apresentando em sua estrutura uma menor quantidade de grupos carbonila.

A presença de um estabilizante proporcionou a obtenção de amostras mais resistentes ao desgaste foto-degradativo principalmente quando foi utilizado um resfriamento lento, onde, como efeito do processo de cristalização, ocorreu provavelmente a rejeição de grupos cromóforos juntamente com o aditivo para as regiões inter-lamelar e inter-esferulíticas. Neste caso a presença do estabilizante impede (ou retarda) o início das reações degradativas.

Amostras estabilizadas com o absorvedor de UV do tipo benzotriazola, tinuvin 327 resfriadas de forma mais rápida apresentaram melhores propriedades mecânicas que aquelas estabilizadas com o HALS, tinuvin 791, possivelmente pelo fato de que o tinuvin 791 apresenta estrutura química muito grande, dificultando a sua difusão nos outros tipos de resfriamento.

Como a fotodegradação restringe-se às camadas superficiais, amostras com maior espessura apresentaram melhores propriedades mecânicas, uma vez que nestas amostras a quantidade de material intacto é maior.

CAPÍTULO VI

Sugestões para trabalhos futuros

1. Fazer estudo comparativo utilizando polipropileno com diferentes pesos moleculares.
2. Fazer uma correlação entre o comportamento do PP sob condições de envelhecimento natural e artificial, levando em consideração os mesmos procedimentos usados neste trabalho.
3. Utilizar outras técnicas de análise, como UV-visível, Ressonância Magnética Nuclear - NMR, Índice de Fluidez – MFI, com o objetivo de se ter um estudo mais detalhado das modificações estruturais ocorridas no polímero durante a fotodegradação.
4. Estudar a incorporação de outros estabilizantes ao polipropileno sujeito às mesmas condições realizadas no presente trabalho.
5. Avaliar de forma mais detalhada a influência do efeito térmico, nas propriedades aqui monitoradas, que pode ter ocorrido durante o resfriamento lento.
6. Prolongar o período de exposição, principalmente para amostras de maior espessura e estabilizadas com o tinuvin 327, a fim de se observar mudanças que não foram reportadas num período de 70 dias.

Referências Bibliográficas

- AGNELLI, J. A .M., **Apostila do curso degradação e estabilização de polímeros** , São Carlos, Associação Brasileira de Polímeros - ABPol, 115p 1991.
- AGNELLI, J. A .M. & CHINELATTO, M. A. **Degradação de polipropileno: aspecto teórico e recentes avanços em sua estabilização.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos, Jul/Set, 1992.
- ALLEN, N. S. **Sunlight induced degradation of polymer**, Engineering Plastics, n 8, 247-286, 1995.
- BAUMHARDT-NETO, R. & De PAOLI, M. ,A., **Photo-oxidation of polypropylene under load**, Polymer Degradation and Stability **40** 53-58,1993.
- BASSETT, D. C., **Principles of polymer morphology**, Cambridge University Press, Cambridge, 1981.
- CARLSSON, D. J. & WILES, D. M., **The photooxidative degradation of polypropylene. part i. photooxidation and photoinitiation processes**, J. Macromol. Sci., Ver. Macromol. Chem., C14, 65-106, 1976.
- CARLSSON, D. J., GRATTAN, D. W., SUPRUNCHUK,T., WILES, D. M. **The photodegradation of polypropylene. IV. UV stabilizer decomposition.** Journal of Applied Polymer Science. Vol. 22, 2217-2228, 1978.
- DE PAOLI, M. A. **Polímeros: degradação e estabilização.** Instituto de Química, UNICAMP, Campinas-Sp, 1995.
- FECHINE G. J. M., **Fotodegradação de termoplásticos semi-cristalinos**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, UFPB, 1998.

- GIROIS, S., AUDOUIN, L., VERDU, J., DELPRAT, P. & MAROT, G., **Molecular weight changes during the photooxidation of isotactic polypropylene**, *Polym. Degrad. Stab.*, **51**, 125-132, 1996.
- GIROIS, S., DELPRAT, P., AUDOUIN, L & VERDU, J., **Oxidation thickness profiles during photooxidation of non-photostabilizer polypropylene**, *Polym. Degrad. Stab.*, **56**, 169-177, 1997.
- GUERRICA-ECHEVARRÍA, G., EGUIAZÁBAL, J. I. & NAZÁBAL, J., **Effects of reprocessing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene**, *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 1-8, 1996.
- GUGUMUS, F., **Re-evaluation of the stabilization mechanisms of various light stabilizer classes**, *Polymer Degradation and Stability*, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel, Switzerland, 1991.
- GUGUMUS, F., **The performance of light stabilizers in accelerated and natural weathering**, *Polymer Degradation and Stability*, Ciba-Geigy AG, Basel, Switzerland, 1995.
- KIKKAWA, K., **New developments in polymer photostabilization**, *Polymer Degradation and Stability*, **49**, 135-143, 1995.
- KELEN, T., **Polymer degradation**, New York, Van Nostrand Reinhold Company, 211p, 1983.
- KNIGHT, J. B., CALVERT, P. D. & BILLINGHAM, N. C., **Localization of oxidation in polypropylene**, *Polymer*, Vol 26, October, 1985.
- LA MANTIA, F. P. **Influence of processing conditions on the photo-degradation of polypropylene films**. *Polymer Degradation and Stability*, **15**, 283-290, 1986.

McTIGUE F. H. & BLUMBERG M., **Factors affecting light resistance of polypropylene**, Appl. Pol. 4, 175-188, 1967.

OGIER, L., RABELLO, M. S., WHITE, J. R. **Influence of morphology and surface preparation on the weatherability of polypropylene**. Journal of Materials Science **30**, 2364-2376, 1995.

PHILIPPART, J. L., SINTUREL, C., ARNAUD, R., GARDETTE, J.L., **Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxidation of polypropylene**, Polym. Degrad. Stab., **64**, 213 - 225, 1999.

QAYYUM, M. M. & WHITE, J. R., **Effect of stabilizers on failure mechanisms in weathered polypropylene**, Polymer Degradation and Stability, **41**, 163-172, 1993.

RABELLO, M. S., **Estrutura supermolecular de polímeros**, Centro de Ciências e Tecnologia, DEMa, Campina Grande, 1995.

RABELLO, M. S., **The Properties and crystallization behaviour of photodegraded polypropylene**, PhD Thesis, University of Newcastle upon Tyne, 1996.

RABELLO, M. S. & WHITE, J. R., **Fotodegradação do polipropileno. um processo. essencialmente heterogêneo**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1997a.

RABELLO, M. S. & WHITE, J. R., **The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene**, Polym. Degrad. Stab., **56**, 55 - 73, 1997b.

RABELLO, M. S. **Aditivação de polímeros**, Centro de Ciências e Tecnologia, DEMa, Campina Grande, 1997.

- RABELLO, M. S. **Physical aspects of polypropylene photodegradation**, Recent Res. Devel. In Macromol. Res., 3, 1998.
- RAMOS, S. M. L. S., **Efeito da atapulgita no envelhecimento de compósitos à base de polipropileno moldados por injeção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, UFPB, 1994.
- REICH, L. & STIVA, S. S., **Elements of Polymer Degradation**, New York, McGraw-Will Book Company, 361 p, 1971.
- SANTOS, F. A. M., **Influência de estabilizantes no envelhecimento de compósitos de polipropileno/atapulgita**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, UFPB, 1995.
- SCHEIRS, J. CARLSSON, D. J. BIGGER, S. W., **A review of the methods detecting and characterizing hydroperoxide groups in oxidized polyolefins**, Polym. Plast. Technol. Eng., **34** (1), 97-116, 1995.
- SCHOOLENBRG, G. E. & VINK, P. **Ultra-violet degradation of polypropylene: 1. degradation profile and thickness of the embrittled surface layer**, Polymer, volume 32, number 3, p 432-437, 1991.
- SCHOOLENBRG, G. E. & MEIJER, H. D. F., **Ultra-violet degradation of polypropylene: 2. residual strength and failure mode in relation to the degraded surface layer**, Polymer, volume 32, number 3, p 439-444, 1991.
- SEVERINI, F., GALLO, R. & IPSALE, S., **Environmental degradation of polypropylene**, Polymer Degradation and Stability, **41**, 185-194, 1988.