

FOTODEGRADAÇÃO DE TERMOPLÁSTICOS SEMI-CRISTALINOS

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: TEC. DE MATERIAIS NÃO-METÁLICOS

ORIENTADOR: PROF. MARCELO SILVEIRA RABELLO

CAMPINA GRANDE / PB

Setembro / 1998

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

***FOTODEGRADAÇÃO DE TERMOPLÁSTICOS
SEMI-CRISTALINOS***

GUILHERMINO JOSÉ MACÊDO FECHINE

CAMPINA GRANDE / PB

setembro /1998



R114f Fechine, Guilhermino José Macêdo.
 Fotodegradação de termoplásticos semi-cristalinos /
 Guilhermino José Macêdo Fechine. - Campina Grande, 1998.
 93 f.

 Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -
 Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e
 Tecnologia, 1998.
 "Orientação : Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello".
 Referências.

 1. Plástico. 2. Termoplásticos. 3. Fotodegradação. 4.
 Envelhecimento Natural. 5. Polímeros. 6. Dissertação -
 Engenharia Química. I. Rabello, Marcelo Silveira. II.
 Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). III.
 Título

CDU 678.5(043)

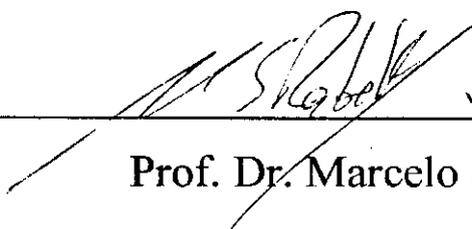
FOTODEGRADAÇÃO DE TERMOPLÁSTICOS

SEMI-CRISTALINOS

Guilhermino José Macêdo Fachine

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 15 / 09/ 1998

BANCA EXAMINADORA



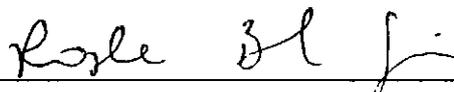
Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello

Orientador



Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho

Examinadora



Profa. Rosângela Balaban Garcia

Examinadora

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xii

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO.....	1
-----------------	---

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Procedimentos de Exposição.....	4
2.2 Degradação de Polímeros.....	7
2.2.1 Processos Degradativos.....	8
2.2.2 Métodos de Investigação da Degradação de Polímeros.....	11
2.2.3 Fatores que afetam a Fotodegradação de Polímeros.....	15
2.3 Mecanismo de Fotodegradação dos Termoplásticos utilizados neste trabalho.....	16
2.3.1 Fotodegradação do Polipropileno.....	16
2.3.2 Fotodegradação do Polietileno.....	23
2.3.3 Fotodegradação do Poli (etileno tereftalato).....	30

CAPÍTULO 3

ETAPA EXPERIMENTAL.....	37
3.1 Materiais.....	37

3.2 Confeção dos corpos de prova.....	38
3.3 Exposição dos corpos de prova à radiação UV.....	40
3.3.1 Dados ambientais durante o período de exposição.....	41
3.4 Ensaio Mecânicos.....	43
3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC.....	43
3.6 Medida de Índice de Fluidez - MFI.....	45
3.7 Espectroscopia no Infravermelho com Transf. de Fourier - FTIR.....	45
3.8 Espectroscopia no Ultravioleta e Luz Visível - UV/VIS.....	46
3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	47
3.10 Difração de Raios-X – DRX	47

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1 Fotodegradação do Polipropileno.....	49
4.1.1 Medida de Índice de Fluidez - MFI.....	49
4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho - FTIR.....	50
4.1.3 Propriedades Mecânicas.....	51
4.1.4 Análise Térmica - DSC.....	53
4.2 Fotodegradação do Polietileno.....	57
4.2.1 Medida de Índice de Fluidez - MFI.....	57
4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho - FTIR.....	58
4.2.3 Propriedades Mecânicas.....	59
4.2.4 Análise Térmica - DSC.....	64
4.3 Fotodegradação do Poli (etileno tereftalato).....	67
4.3.1 Medida de Índice de Fluidez - MFI.....	67
4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho - FTIR.....	68
4.3.3 UV - Visível - UV/VIS.....	69
4.3.4 Propriedades Mecânicas.....	70

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	73
4.3.6 Análise Térmica - DSC.....	77

CAPÍTULO 5

DISCUSSÕES GERAIS.....	79
------------------------	----

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES.....	83
-----------------	----

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
---------------------------------------	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
--	-----------

AGRADECIMENTOS

Muitos são os que me ensinaram como adquirir disciplina e perseverança para seguir com o presente estudo. A todos o meu agradecimento e a certeza de que não falaram inutilmente, sabendo que o verdadeiro agradecimento consiste no reconhecimento daqueles que contribuem para o sucesso de outros, ainda que involuntariamente.

Em especial agradeço a DEUS, pela Força Infinita.

Aos meus pais, José Fachine Neto e Ana Ildaiza Macêdo Fachine, meus incentivadores constantes no desenvolvimento profissional.

A meus irmãos Vicente, Geovane e Joseana pelo incentivo direcionado a minha vida acadêmica.

A Marcelo Silveira Rabello, pela severidade e detalhismo na orientação deste trabalho, que muito me enriqueceu intelectualmente.

A Eduardo, pela contribuição indispensável durante a etapa experimental.

Aos engenheiros Roselene, Wilton e Keila, e ao funcionário Marcos pela atenção quando solicitados à orientação no laboratório de Eng. de Materiais.

Aos amigos Luciana, Francinaldo, Izolda e Wilma, pelo incentivo dado durante todo o período de elaboração desta dissertação.

E, particularmente, a todos do Departamento de Eng. Química e de Materiais, os quais me receberam muito bem, contribuindo para o êxito desta pesquisa.

A RHODIA, Polibrasil e Polialden pela doação dos polímeros utilizados na etapa experimental desta dissertação.

Ao Laboratório de Termoquímica do Campus I - UFPB, por ter cedido o aparelho de InfraVermelho para as análises de espectroscopia.

A EMBRAPA, por ter fornecido dados de radiação UV e dados meteorológicos da cidade de Campina Grande.

A Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE, por ter cedido o aparelho de UV/VIS para as análises.

Ao Professor José Roberto, da UFRJ, pelas microscopias eletrônicas de varredura.

À professora Suédina, pelos difratogramas feitos no IMA – RJ.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para realização desta pesquisa.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

PP - polipropileno

PE - polietileno

PEAD - polietileno de alta densidade

PEBD - polietileno de baixa densidade

PET - poli (tereftalato de etileno)

PETCRIS - PET semi-cristalino

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

FTIR-ATR - FTIR com Reflectância Total Atenuada

IC - Índice de Carbonila

IV - Índice de Vinila

ICT - Índice Carboxílicos Terminais

GPC - Cromatografia de Permeação em Gel

MM - Massa Molar

MFI - Medida de Índice de Fluidez

RT - Resistência à Tração

$\epsilon_{\text{máx}}$ - Alongamento na ruptura

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DRX - Difração de Raios-X

T_m - temperatura de fusão cristalina

T_{m1} - T_m , obtida na primeira fusão

T_{m2} - T_m , obtida na segunda fusão

T_c - temperatura de cristalização

T_g - temperatura de transição vítrea

T_{ox} - temperatura de oxidação ao ar

ΔH_m - entalpia de fusão

ΔH_0 - entalpia de fusão do polímero completamente cristalino

X_c - grau de cristalinidade

PNA - Componente aromático Polinuclear

DO - densidade óptica

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Mecanismo geral de fotodegradação.....	9
Figura 2.2 – Processos de iniciação e propagação da fotodegradação do PP.....	19
Figura 2.3 – Formação de grupos carbonila (5 e 6) e reações Norrish (7 e 8).....	20
Figura 2.4 – Mecanismo de terminação da fotodegradação do PP.....	22
Figura 2.5 – Reações de formação de grupos vinílicos que podem ocorrer durante a foto-oxidação do PE.....	25
Figura 2.6 – Reações de radicais alquil durante a fotodegradação do PE.....	26
Figura 2.7 – Mecanismo de cisão de cadeias durante a fotodegradação do PET.....	32
Figura 2.8 – Produção de CO e CO ₂ durante a fotodegradação do PET.....	32
Figura 2.9 – Formação de grupos terminais hidroxila e carboxílicos durante a fotodegradação do PET.....	33
Figura 3.1 – Curva de análise térmica do PET, para obtenção da temperatura de cristalização à frio.....	39
Figura 3.2 – Difractogramas do PET e PETCRIS não-expostos.....	39
Figura 3.3 – Estante utilizada para as exposições ambientais.....	40
Figura 3.4 – Nível de radiação global em Campina Grande durante todo o período de exposição.....	41
Figura 3.5 – Temperaturas máxima, mínima e média durante todo o período de exposição.....	41
Figura 3.6 – Umidade relativa do ar durante todo o período de exposição.....	42
Figura 3.7 – Precipitação pluviométrica durante todo o período de exposição.....	42
Figura 3.8 – Espectro de absorção do PEBD no IV exposto por 38 semanas.....	47
Figura 4.1 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV no MFI do PP.....	50

Figura 4.2 – Efeito do tempo de exposição à radiação UV no Índice de Carbonila do PP.....	50
Figura 4.3 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na RT do PP.....	51
Figura 4.4 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na $\epsilon_{\text{máx}}$ do PP.....	52
Figura 4.5 - Curva tensão x deformação do PP virgem e degradado.....	53
Figura 4.6 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na T_m das amostras de PP.....	54
Figura 4.7 – Curvas de análise térmica de fusão (primeira fusão) do PP.....	55
Figura 4.8 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na T_c das amostras de PP.....	56
Figura 4.9 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na T_{ox} das amostras de PP.....	56
Figura 4.10 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV no MFI dos PE's.....	57
Figura 4.11 – Efeito do tempo de exposição à radiação UV no Índice de Vinila dos PE's.....	58
Figura 4.12 – Efeito do tempo de exposição à radiação UV no Índice de Carbonila do PEBD.....	59
Figura 4.13 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na RT do PEAD.....	60
Figura 4.14 - Efeito do tempo de exposição a radiação UV na RT do PEBD.....	60
Figura 4.15 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na $\epsilon_{\text{máx}}$ do PEBD.....	61
Figura 4.16 - Curva tensão x deformação do PEAD virgem e degradado.....	63
Figura 4.17 - Curva tensão x deformação do PEBD virgem e degradado.....	63
Figura 4.18 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV nas T_m das amostras de PEAD.....	64
Figura 4.19 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV nas T_m das amostras de PEBD.....	65

Figura 4.20 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na T_c das amostras de PEAD e PEBD.....	66
Figura 4.21 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na T_{ox} das amostras de PEAD.....	66
Figura 4.22 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na T_{ox} das amostras de PEBD.....	67
Figura 4.23 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV no MFI do PET.....	67
Figura 4.24 – Espectros de absorção no IV do PET não-exposto e exposto a radiação UV por 38 semanas.....	68
Figura 4.25 – Espectros de absorção no IV do PETCRIS não-exposto e exposto a radiação UV por 38 semanas.....	69
Figura 4.26 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV, no índice de amarelamento (a), e nos espectros de absorção (b) do PET.....	70
Figura 4.27 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na RT do PET.....	71
Figura 4.28 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na RT do PETCRIS.....	72
Figura 4.29 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na $\epsilon_{m\acute{a}x}$ do PET.....	72
Figura 4.30 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na $\epsilon_{m\acute{a}x}$ do PETCRIS.....	73
Figura 4.31 - Fissuras das superfícies não-exposta (a) e exposta à radiação UV por 20 semanas (b) do PETCRIS.....	74
Figura 4.32 - Superfície de fratura do PETCRIS exposto à radiação UV por 15 (a) e 38 semanas (b).....	75
Figura 4.33 - Fissuras superficiais do PET (a) e PETCRIS (b) expostos à radiação UV por 38 semanas.....	76

Figura 4.34 - Superfície de fratura do PETCRIS (a) e PET (b) expostos à radiação UV por 38 semanas.....	77
Figura 4.35 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV nas T_m das amostras de PET.....	77
Figura 4.36 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV nas T_m das amostras de PETCRIS.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades típicas do PP e PEAD utilizados.....	37
Tabela 4.1 - Efeito do tempo de exposição a radiação UV na $\epsilon_{\text{máx}}$ do PEAD.....	61

UFPB/CCT/DEQ**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO - SETEMBRO/1998****TÍTULO: Fotodegradação de Termoplásticos Semi-cristalinos**

Quando submetidos às intempéries naturais, os polímeros sofrem grandes alterações estruturais que resultam em deterioração no comportamento mecânico e em modificações na aparência superficial, frequentemente com a formação de fissuras e amarelamento. De acordo com a estrutura química do polímero e sua morfologia, a sensibilidade ao envelhecimento natural é bastante variada, ocorrendo modificações em suas propriedades desde poucos meses até a alguns anos. A absorção da radiação ultra-violeta está diretamente ligada com a estrutura química do polímero e das impurezas presentes, e esta energia absorvida pode resultar em cisão molecular, iniciando a degradação foto-oxidativa, reduzindo a vida útil do material.

Este trabalho descreve os efeitos ambientais na degradabilidade de três poliolefinas: polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade (PEBD), e de um poliéster, o poli(tereftalato de etileno) (PET), sendo que este em estados cristalinos distintos, um amorfo (PET), e outro semi-cristalino (PETCRIS). Os corpos de prova foram expostos às intempéries em Campina Grande (PB) por um período de 38 semanas. Durante todo o período de exposição foram coletados diariamente dados de temperatura, precipitação, pluviometria, radiação solar e umidade. A caracterização das amostras foi feita através de modificações em propriedades mecânicas e térmicas, extensão da degradação química, índice de fluidez e análise de superfície de fratura.

TITLE: Photodegradation of semi-crystalline thermoplastis**ABSTRACT**

When polymer products are exposed to the natural weathering, some structural changes occur in the molecules resulting in deterioration in mechanical properties and modification in surface appearance like yellowness and formation of surface cracks. The weatherability of polymer varies widely and depends on a number of factors like the polymer chemical structure and the presence of impurities, plays major role during photodegradation because it controls the initiation step which ultimately results in chain scission.

This work will describe the effects of natural photodegradation on the chemical structure and physical properties of three types of polyolefins (polypropylene, high density polyethylene and low density polyethylene) and two types of polyethylene terephthalate (amorphous and semi-crystalline). Samples were exposed to natural weathering in Campina Grande (PB) for periods of up to 38 weeks. At selected intervals they were analysed for mechanical and thermal properties, melt flow index, extent of chemical degradation and fracture surface.

By comparing the results obtained for the three types of polyolefines it was observed that polypropylene was the most sensitive one showing changes in maximum elongation after only three weeks exposure whereas high density polyethylene did not show any sign of chemical degradation even after 38 weeks. On the other hand, low density polyethylene showed an intermediate behaviour and some evidence that crosslinking reactions were formed during exposure. In the case of polyesters, the semicrystalline sample was the most sensitive to the photodegradation.

KEYWORDS: photodegradation, weathering, polymers.

CAPÍTULO 1

Introdução

Como os materiais poliméricos estão muitas vezes expostos à radiação solar durante o uso, é imprescindível se analisar o comportamento dos mesmos quando submetidos as intempéries. Fenômenos como amarelamento, fissuramento e fragilização, são consequências da degradação ambiental, causando redução na vida útil dos produtos devido a fatores como:

- a) desconhecimento por parte das indústrias dos mecanismos de deteriorização ambiental dos polímeros;
- b) seleção inadequada do tipo de polímero;
- c) ausência de aditivos específicos para retardar a degradação.

A fotodegradação envolve um mecanismo de absorção de radiação ultravioleta e subsequentes reações oxidativas em processos auto-catalíticos [Carlsson & Wiles, 1976]. Todos os polímeros orgânicos não estabilizados são degradados sob exposição à luz solar na presença de oxigênio. Entretanto, as taxas de degradação fotooxidativa dependem do tipo de polímero, com a vida útil variando desde poucos meses para o polipropileno, até alguns anos para o poli (tereftalato de etileno) (PET), poli (metacrilato de metila) (PMMA) e o poli (tetrafluoretileno) [Carlsson & Wiles, 1976; Allen, 1995]. Os problemas da fotodegradação têm aumentado com o crescente uso de polímeros em aplicações externas. Sem restrição ao tipo de aplicação, as taxas de fotodeteriorização de materiais poliméricos variam enormemente com a estrutura do polímero e a natureza do ambiente [Allen, 1995].

Durante o processo degradativo ocorrem mudanças físicas e químicas no polímero, levando a descoloração, fissuramento, perda de brilho e queda da

resistência mecânica. Tais fenômenos estão quase sempre associados a processos de cisão de cadeia e, em alguns casos, também de reticulações [Allen, 1995]. A cisão das cadeias em regiões amorfas do polímero pode resultar em reestruturação molecular, aumentando a cristalinidade, tal fenômeno é denominado “quemi-cristalização” [Bhateja et al, 1983; Rabello, 1996; Allen et al, 1996; Ballara e Verdu, 1989]. Como consequência deste fenômeno observa-se o fissuramento superficial em peças espessas.

Várias são as técnicas de expor os materiais à radiação UV, uma delas é a utilização de artificios, tais como: lâmpadas fluorescentes, arco de carbono, arco de xenônio e lâmpadas de vapor de mercúrio, todos considerados “exposição artificial”. Outra maneira é expor o material à radiação solar, a qual tem uma porção do espectro com radiação UV, “exposição natural”. Vantagens e desvantagens sobre estes métodos serão descritos no Capítulo 2 deste trabalho.

Embora os procedimentos de exposição sejam amplamente aplicados em estudos de degradação de polímeros, existem relativamente poucos trabalhos envolvendo exposições naturais. Isto, em parte, é devido ao fato de que este tipo de exposição não possa ser reproduzida em outras épocas do ano nem em locais diferentes, e também por ser um procedimento de longa duração. Entretanto, a exposição natural é a única técnica que submete as amostras em situação real de uso, ao contrário das exposições em laboratório, que tentam **simular** as condições ambientais. A precariedade na literatura também está ligada ao estudo da fotodegradação de poliésteres, mais especificamente, o poli(tereftalato de etileno) – PET. Os artigos mais completos sobre este assunto foram produzidos no início da década de 70, pelos pesquisadores Day, Wiles e Blais, através de sua exposição artificial. Embora o PET seja amplamente utilizado em aplicações externas, praticamente não existem estudos específicos envolvendo a degradação natural deste tipo de polímero. Da mesma forma, não foram detectados estudos

comparativos entre o PET amorfo e o semi-cristalino. Estes estudos serão abordados neste trabalho. Serão utilizadas também poliolefinas, que são bastante usadas no dia-a-dia, podendo-se retirar várias conclusões sobre o comportamento destes polímeros diante a radiação UV solar.

O objetivo principal deste trabalho é o de investigar o comportamento de polímeros semi-cristalinos (como poliolefinas e poliésteres) quando expostos à radiação ultravioleta em condições naturais. Amostras submetidas a diversos períodos de exposição foram caracterizadas quanto às propriedades térmicas e mecânicas, modificações na estrutura química, através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e no ultravioleta/visível, variação no índice de fluidez e análise de superfície de fratura por microscopia eletrônica de varredura.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Procedimentos de Exposição

Os problemas da fotodegradação têm aumentado com o crescente uso de polímeros expostos às intempéries. Em alguns países, o crescimento do uso de garrafas de poliéster e polietileno podem requerer que elas sejam foto e biodegradáveis, enquanto que em outros países elas deverão ser recicladas [Carlsson & Wiles, 1976]. Vários são os métodos utilizados para se fazer estudos sobre a fotodegradação de polímeros, quer seja por exposição direta do material à luz solar (exposição natural), ou por simulação da radiação solar, utilizando fontes geradoras de radiação UV (exposição artificial).

Para cada procedimento de exposição, se aplica um método mais específico, de acordo com o que se deseja investigar. Vários autores [Gordienko & Dmitriev, 1996; Sánchez & Estrada, 1996; Girois et al., 1996], utilizam o envelhecimento artificial, pois consegue-se de certa forma simular as condições ambientais quando o experimento é conduzido em câmaras climatizadas. A fonte geradora da radiação UV neste caso é um fator determinante para este procedimento. Estas podem ser um arco de carbono, arco de xenônio, lâmpadas fluorescentes e lâmpadas de vapor de mercúrio, tendo cada uma delas suas vantagens e desvantagens. Mesmo sem utilizar câmaras climatizadas, estas fontes podem ser utilizadas num processo denominado de “fotodegradação simples”, onde há apenas a radiação das amostras sem simulação ambiental (dia e noite, chuva, gases, etc.). No caso do arco de carbono há uma desvantagem quanto à vida útil da mesma, pois a sua duração é de 22 horas e, além disso, não possui boa correlação com o espectro solar. O arco de xenônio possui uma melhor correlação com a radiação solar, e este tipo de fonte está disponível sob diversos tipos, além de possuir um tempo de vida útil de cerca de 2000h [Rabek, 1995]. As lâmpadas fluorescentes possuem muitas vantagens, como o baixo

consumo de energia e baixo custo, possibilitam expor um grande número de amostras devido a seu maior tamanho em relação às demais, além de possuir uma boa correlação com o espectro solar. As lâmpadas de vapor de mercúrio são de grande utilidade quando se deseja resultados mais rápidos, pois sua intensidade de radiação é superior à das lâmpadas fluorescentes.

Muitos pesquisadores optam por utilizar o envelhecimento natural [Qayyum & White, 1987; Gallo et al., 1997; Hulme & Mills, 1994], já que este método expõe amostras em situação real. Apesar desta vantagem, precisa-se tomar alguns cuidados durante a exposição, incluindo a escolha correta do local da exposição, pois este deve ser representativo do ambiente de interesse e deve-se evitar sombras a qualquer hora do dia sobre as amostras. Outro cuidado é com a fixação das amostras, a qual deve ser feita em uma estante de exposição, seguindo normas pré-estabelecidas (um exemplo é a norma ASTM D 1435-85 que fornece os detalhes como posicionamento, altura mínima e material da estante). Durante todo o período de exposição deve-se coletar dados meteorológicos, como: temperatura, umidade, intensidade de radiação, etc, os quais fornecerão embasamento para a discussão dos resultados obtidos em análises durante o processo de exposição e permitirão “prever” o comportamento da peça quando exposta em outro ambiente. Outro aspecto muito importante é o planejamento dos intervalos de coleta das amostras; caso não seja bem definido, dados importantes (modificações em propriedades mecânicas, físicas e químicas) podem não ser detectados. Isto pode acontecer caso os intervalos de coleta sejam muito grandes no início da exposição, conseqüentemente o início das modificações ocorridas podem não ser observados.

Há artifícios para acelerar o envelhecimento natural, um deles é a utilização de espelhos colimadores, os quais têm o objetivo de direcionar uma maior quantidade de energia sobre a amostra. Um outro artifício é a utilização de dispositivos móveis acoplados à estante de exposição para que haja um

acompanhamento das amostras junto ao “movimento do sol”; isto é bem explicitado na norma ASTM 4364-84. Uma outra maneira de acelerar o envelhecimento natural é a exposição de amostras tensionadas, onde o tensionamento diminui a energia necessária para que haja a ruptura de ligações da cadeia polimérica [O'Donnell et al., 1994]. A utilização de um spray d'água também é uma forma de acelerar o envelhecimento natural em ambiente desérticos, no sentido de provocar ciclos térmicos nas amostras e/ou degradação por hidrólise.

Ambos os procedimentos de exposição, artificial e natural, possuem vantagens e desvantagens, sendo a escolha de um deles relativa ao interesse do estudo, tempo disponível e infra-estrutura. No caso do envelhecimento artificial, já foram citados alguns problemas com as fontes de radiação UV, porém este método é muito utilizado quando deseja-se resultados rápidos, e um exemplo típico é no estudo de novas formulações em indústrias. Um dos problemas deste método é a difícil correlação com o envelhecimento natural devido a diferença da intensidade e composição espectral da fonte para com a radiação solar. Existem outros problemas que também estão ligados à exposição artificial, como a dificuldade de reproduzir componentes do ambiente, o espaço físico reduzido (limitando a quantidade e tamanho de amostras), e pode também ocorrer uma diminuição da emissão da radiação UV devido ao tempo de vida útil da fonte.

O envelhecimento natural também possui seus problemas, um deles é o tempo de exposição, que geralmente é muito longo, dificultando testes de rotina e de novas formulações em indústrias. Outro problema é a dificuldade em se repetir experimentos e comparar resultados de amostras expostas em diferentes períodos. Porém, tomando os cuidados necessários, citados anteriormente, o envelhecimento natural torna-se extremamente importante, uma vez que os produtos são submetidos às intempéries real. Estudos das consequências da degradação nas propriedades físicas, térmicas, elétricas e outras são realizados de forma representativa com o que acontece com o material nas situações reais.

Um outro procedimento é a exposição de produtos de uso prático (artificial ou natural), o qual é muito pouco difundido, um dos poucos artigos existentes foi publicado por Hulme & Mills [1994] sobre envelhecimento natural de capacetes de polietileno. O que diferencia este tipo de exposição dos demais é que, diferente do “design” simples dos corpos de prova, os produtos de uso prático apresentam cantos vivos, linhas de solda, entalhes, revestimentos, marcas de usinagem, etc, podendo resultar em um comportamento diferenciado do envelhecimento natural em relação a corpos de prova simples.

2.2 Degradação de Polímeros

A degradação de polímeros pode ser definida como qualquer mudança indesejável em suas propriedades, tais como: migração de plastificante, quebra de fibra em compósitos durante o processamento, amarelamento de peças, etc. Entretanto, existem situações em que a degradação pode ser desejada, como o caso da biodegradação, mastigação da borracha, reações de acoplamento em compósitos, etc.

As propriedades da maioria dos polímeros são modificadas durante a degradação, como consequência de algumas reações químicas que ocorrem [Rabello, 1996], tais como:

- cisão da cadeia principal;
- reticulação;
- formação de diferentes grupos químicos proveniente das reações de oxidação, causando assim modificações na coloração do produto;
- degradação ou eliminação de aditivos presentes no polímero.

reticulações, e depende de vários fatores, incluindo a estrutura química e a morfologia do polímero, além das condições de radiação (temperatura, presença de gases, taxa de dosagem, etc.) [Spadaro et al., 1993]. Quando os polímeros são submetidos à radiação de alta energia, suas moléculas interagem através da colisão, entram em um estado excitado, podendo ou não haver a formação de radicais livres, acontecendo simultaneamente a cisão molecular e a reticulação. No caso da reticulação, esta ocorre mais facilmente na ausência de oxigênio [Bhateja et al., 1983]. Apesar da semelhança, existem algumas diferenças entre a fotodegradação e a degradação por radiação de alta energia. Uma delas é que a radiação de alta energia possui uma penetração maior, além do que, a absorção das moléculas é homogênea, diferente da fotodegradação em que cada grupo absorve de forma diferente.

Há mais de 50 anos o estudo de quebra sob tensões ambientais de polímeros vem sendo feito, porque, segundo estatísticas, cerca de 20% de todos os plásticos produzidos falham em serviço [Hough & Wright, 1996]. Os defeitos microscópicos encontrados na superfície do polímero, formados devido a tensões presentes (tensão externa ou de moldagem), facilitam a difusão de fluidos nocivos ao polímero, levando a uma dissolução parcial e, juntamente com a concentração de tensões, faz com que ocorra um fissuramento na peça, tornando-a passiva a uma quebra prematura.

O mecanismo de biodegradação consiste, fundamentalmente, em um processo químico no qual a decomposição do polímero se faz pela ação de enzimas produzidas por microorganismos, tais como fungos e bactérias. A principal forma de ataque enzimático nos polímeros é através de reações hidrolíticas e oxidativas, o que causa o rompimento da cadeia principal e, conseqüentemente, uma redução na massa molar. O processo de degradação biológica só ocorre na presença de oxigênio, nutrientes, umidade, temperatura e pH adequados [Jellinek, 1978].

2.2.2 Métodos de Investigação da Degradação de Polímeros

Existem várias técnicas para investigar a degradação de polímeros, porém cada técnica é direcionada à avaliação de determinadas mudanças ocorridas no polímero durante a exposição. Tais mudanças estão ligadas às modificações na estrutura química, massa molar, propriedades térmicas, elétricas, mecânicas, óticas, etc. Cada método possui características próprias e específicas e, portanto, a utilização de um determinado procedimento deve ser feita mediante uma análise criteriosa. Caso não se tenha este entendimento, a análise dos resultados pode ser confusa levando a conclusões imprecisas. A literatura fornece todo embasamento necessário para o total entendimento sobre as diferentes técnicas empregadas nestes estudos, e muitos autores já publicaram artigos de revisão bibliográfica sobre o tema, como feito por Scheirs et al. [1995], que trata dos métodos para detecção e caracterização de grupos hidroperóxidos em poliolefinas oxidadas.

Modificações na estrutura química do polímero com a formação de grupos funcionais específicos, podem ser qualificadas e quantificadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) [Guerrica et al., 1996; Girois et al., 1996] e espectroscopia no ultravioleta/visível (UV/VIS) [Scheirs & Gardette, 1997]. Os principais grupos químicos resultantes da degradação ocorrida em poliolefinas, por exemplo, são o carbonila e o hidroperóxido, observados facilmente nas faixas de comprimento de onda entre 1700-1800 e 3300-3600 cm^{-1} , respectivamente. A quantificação mais utilizada é chamada de Índice de Carbonila (IC), a qual é feita através da razão entre as áreas do pico referente ao grupo carbonila e de um outro pico de referência, sendo que este último não deve ser afetado pela degradação [Rabello & White, 1997a]. Um outro grupo químico detectado por FTIR para definir o nível de degradação ocorrida em polímeros é o grupo vinil terminal (a 910 cm^{-1}), que ocorre comumente no polietileno [Sánchez e Estrada, 1996]. Existem algumas técnicas que facilitam a identificação de grupos hidroperóxidos nos

espectros de FTIR, que consistem em uma específica preparação de amostra, através da reação desta com outros produtos (SO_2 e NO), aumentando assim a sensibilidade de detecção deste grupo [Scheirs et al., 1995].

Uma ferramenta bastante utilizada para análise de modificações superficiais em polímeros durante a fotodegradação é a FTIR-ATR (FTIR - Reflectância Total Atenuada). Essencialmente, a técnica consiste na obtenção do espectro da superfície da amostra com auxílio de um prisma opticamente denso, mas transparente ao elemento reflectante, o qual é posto em contato com a amostra. A profundidade da penetração do feixe infravermelho na amostra depende da escolha do elemento reflectante (prisma) e do ângulo de incidência do feixe na amostra. Variações nesses parâmetros proporcionam diferentes profundidades de penetração, variando de 0,1 a $2\mu\text{m}$, aproximadamente [Blais et al., 1973, Mirabella Jr., F. M., 1985].

A absorção da radiação ultravioleta e/ou visível pelos polímeros conduz a transições entre os níveis eletrônicos de energia das macromoléculas, resultando num espectro de absorção eletrônico. A maioria dos polímeros contém apenas ligações C-C, C-H, C-O, C-Cl, C-F e C-N, e não se espera absorção de radiação de comprimentos de onda superiores a 200nm. Apenas polímeros que contém grupos cromóforos intra e/ou intermoleculares (estruturas poliênicas, grupos carbonila, anéis fenílicos, etc) mostram absorção numa faixa acima de 350nm. Polímeros que absorvem luz de comprimento de onda entre 400-800nm (luz visível) aparecem coloridos à visão humana. A absorção progressiva a partir de 400nm conduz ao aparecimento de coloração amarela, laranja, vermelho, verde, azul, violeta e preto [Rabek, 1995].

Durante o processo de degradação em polímeros, um dos critérios mais adotados para avaliar o nível de degradação ocorrido é a determinação da massa molar (MM), a qual afeta importantes propriedades como: resistência à tração, alongamento, módulo de elasticidade e a própria capacidade de reprocessamento deste polímero. Um dos métodos mais utilizados para determinação da MM é a

Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC), uma vez que este nos fornece dados não somente de massa molar média (numérico, M_n , e ponderal, M_w), mas também sobre a distribuição de massas molares. Um exemplo da significância desta técnica é o estudo feito por Girois et al. [1996], que verificaram a diminuição na polidispersidade do PP durante a foto-oxidação. Uma precaução tomada por eles foi a utilização de um antioxidante, a fim de evitar degradação térmica durante a análise, que foi realizada a 145°C. Outros autores [Sánchez & Estrada, 1996; Qayyum & White, 1987; O'Donnell et al., 1994; Bulakh e Jog, 1995] também utilizaram o SEC para quantificar e elucidar o mecanismo de degradação ocorrido, quer seja por cisão molecular ou reticulação, como também para verificar e confirmar a natureza heterogênea da degradação do polipropileno [Rabello & White, 1997b]. Um outro procedimento para determinação da MM é a viscosimetria, que tem a vantagem de ser de baixo custo e de simples aparelhagem. Este método fornece apenas um valor médio do MM viscosimétrico (M_v), porém é largamente utilizado pelos pesquisadores [Girois et al., 1996; Fann et al., 1996]. Uma medida indireta da MM é a medida de índice de fluidez (MFI), porém este método possui alguns problemas [Bofira & Beal, 1997] que levam a uma dispersidade de dados relativamente grande, além desta medida ser feita com aplicação de uma força cisalhante no polímero, diferente dos outros métodos. Porém, muitos pesquisadores utilizam este método [Sanchez et al., 1997], pelo fato de ser rápido e simples, além de fornecer dados que estão diretamente ligados ao MM do polímero. Este método também favorece o conhecimento do comportamento do polímero durante o processamento, devido a existência de uma força cisalhante durante a análise.

Os testes mecânicos, em termos de método de avaliação da degradação ocorrida em polímeros, são sensíveis a mudanças de algumas características físicas dos polímeros devido à degradação, tais como: fissuramento, concentração de moléculas atadoras, tamanho de cristais, etc, não necessariamente fornecendo dados que elucidem a degradação a nível químico.

Muitos são os pesquisadores que utilizam esta ferramenta para acompanhar a degradação de polímeros [Guerrica et al., 1996; Fann et al., 1996; Xingzhou, 1997], com determinação da resistência a tração (RT) e alongamento na ruptura (ϵ_{\max}). Alguns autores correlacionam dados de RT e ϵ_{\max} com modificações na cristalinidade do material [Ogier et al., 1995], utilização de estabilizantes de radiação UV [Gordienko & Dmitriev, 1996], como também na comparação do desempenho de corpos de prova moldados com e sem linhas de solda [Rabello e White, 1996a]. Os testes mecânicos quando acompanhados de análise de superfície de fratura através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornecem informações relevantes quanto aos mecanismos de fratura dos polímeros durante o período de exposição [Rabello e White, 1997a; Ogier et al., 1995].

Informações sobre as estruturas físicas e morfológicas podem ser obtidas através de técnicas como: calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios-X (DRX), microscopia ótica e eletrônica. As análises feitas por DSC podem fornecer dados muito importantes, como: temperatura de fusão cristalina (T_m), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de oxidação (T_{ox}) e grau de cristalinidade. Vários pesquisadores utilizam esta técnica [Bhateja et al., 1983; Allen et al., 1996; Gallo et al., 1997; Kacarevic, 1997], pois o equipamento é de fácil manuseio, e necessita-se de apenas poucas miligramas do material em estudo (4 - 20mg). A DRX, também é de muita utilidade para informar sobre as mudanças estruturais ocorridas no polímero. Dados sobre grau de cristalinidade [Rabello & White, 1996b; Ogier et al., 1995] e grau de orientação cristalina [Rabello & White, 1996a] são obtidos com esta técnica. A utilização em conjunto do DSC e DRX também é muito importante, uma vez que são técnicas complementares.

Há outros métodos que também são utilizados para acompanhar a degradação polimérica, como: medidas reológicas [Spadaro et al., 1993], fração

de gel [Sánchez & Estrada, 1996], colorimetria [Fann et al., 1996], detecção de grupos carboxílicos terminais [Pohl, 1954], etc.

2.2.3 Fatores que afetam a fotodegradação de polímeros

O processo de fotodegradação ocorre por ação de dois elementos essenciais: radiação UV e oxigênio. As características da radiação UV, intensidade e comprimento de onda, exerce influência direta na taxa de fotodegradação. A taxa de degradação também está relacionada com a estrutura química e física do polímero [Rabello, 1996], pressão do oxigênio, temperatura, nível de tensão da amostra durante a exposição [Qayyum & White, 1987; O'Donnell et al., 1994], e presença de estabilizantes ou outros aditivos [Gordienko & Dmitriev, 1996; Sánchez & Estrada, 1996].

Existem muitas evidências que o mais importante fator ambiental responsável pela degradação de materiais poliméricos é a radiação solar, mais especificamente, a radiação UV presente no espectro solar [Clark, 1986]. A maior parte da luz emitida pelo Sol (99% da emissão) não possui energia suficiente para romper as ligações químicas e causar degradação fotoquímica. A faixa de radiação solar capaz disto é o UV-B, que corresponde somente a 0,1% da energia total da luz solar (no inverno o UV-B é apenas 0,05% do total e no verão cerca de 0,2%). Por ser muito dispendioso a obtenção de dados correspondentes a radiação UV, especialmente à UV-B, geralmente os dados são obtidos na forma de radiação global [Rosa et al, 1997]. Trabalhos recentes, de Rosa et al, [1997], propuseram o cálculo da radiação UV-B, através da radiação global; os resultados foram satisfatórios, acarretando um erro médio de 12,3%.

As características da radiação influenciam diretamente a energia necessária para que ocorra a cisão molecular, ou seja, a absorção da radiação UV e conseqüente cisão molecular das cadeias poliméricas estão ligadas à quantidade de energia necessária para quebrar uma ligação covalente. Esta energia varia de acordo com a estrutura química do polímero, pois cada

polímero absorve mais facilmente numa região do espectro de ultravioleta. Existem casos em que a radiação não é absorvida pelo próprio polímero, e sim por grupos cromóforos gerados durante o processamento ou tratamentos térmicos, pigmentos e outros aditivos, etc, conforme citado anteriormente.

2.3 Mecanismos de fotodegradação dos termoplásticos utilizados neste trabalho

2.3.1 Fotodegradação do polipropileno

Para que se inicie a fotodegradação se faz necessário que a radiação UV seja absorvida pelo polímero, e esta energia seja suficiente para quebrar as ligações químicas. Porém, sabe-se que o PP não absorve radiação UV a valores superiores a ~180nm, e como a radiação terrestre possui comprimento de onda superiores a 290nm, o processo de fotodegradação é atribuído à absorção da radiação UV por impurezas. Estas impurezas são denominadas “cromóforos”, e os principais tipos são: complexo PP-O₂ C-T (complexo de transferência de carga PP-O₂), resíduos de catálise, hidroperóxido e peróxido, grupos macrocarbonila, espécies de oxigênio ativo, componente aromático polinuclear (PNA) e aditivos e impurezas estranhas [Carlsson & Wiles, 1976].

a) *PP-O₂* : a banda de absorção do C-T, tem sido sugerida como fonte da fotosensibilidade do polipropileno;

b) *Resíduos de catálise*: a estabilidade à UV do PP diminui com o aumento destes resíduos, principalmente Ti e Al (~170pMM TiO₂ causa um aumento da taxa de iniciação da fotoxidação do PP, sob radiação $\lambda > 300\text{nm}$). Além de aumentarem a taxa de iniciação, eles catalisam as reações de fotoxidação, sem que haja o consumo dos mesmos;

c) **Hidroperóxido e peróxido**: o hidroperóxido é um produto primário quer seja pela fotólise de outros cromóforos ou pelo ataque de espécies de oxigênio ativo; deste modo os hidroperóxidos e um menor número de grupos peróxido são cromóforos importantes na fotodegradação do PP. Estes são gerados durante a síntese, o processamento, ou na estocagem, quando o material está sujeito a radiação UV;

d) **Grupos macrocarbonila**: foi sugerido que $>C=O$ são introduzidos em algumas poliolefinas durante a polimerização, devido às impurezas de monóxido de carbono nos monômeros. A análise do grupos carbonila algumas vezes torna-se difícil por pequenas diferenças no comprimento de onda, devido ao efeito da polaridade do meio na absorção, causando mudanças de até 10cm^{-1} . Deste modo, pode-se observar picos alargados devido à oxidação acumulada no polímero. O grupo carbonila não é importante na iniciação da fotoxidação, porém afeta o processo de cisão molecular;

e) **Espécies de oxigênio ativo**: a mais importante reação do O_3 com poliolefinas é a adição muito rápida ao $>C=C<$ para dar um radical primário estável ozonizado, o qual se decompõe a temperatura ambiente gerando produtos peróxidos. Tanto o produto da decomposição do peróxido ozonizado como o poliperóxido podem gerar hidroperóxidos e peróxidos por fotólise, e podem também decompor termicamente para gerar cromóforos carbonila;

f) **Componentes aromáticos polinucleares (PNA)**: estes são encontrados na atmosfera devido à combustão e pirólise de combustíveis e lubrificantes. Estes são absorvidos pelas poliolefinas até uma concentração de equilíbrio levando à formação de radicais livres no PP;

g) *Aditivos e impurezas estranhas*: muitos pigmentos, corantes e outros aditivos deliberadamente introduzidos na formulação podem acelerar a fotoxidação por vários processos, tais como abstração do H do PP e transferência de elétrons, além de criar sítios de iniciação. A presença de partículas metálicas introduzidas na extrusão e composição pode promover a decomposição de hidroperóxidos [Carlsson & Wiles, 1976].

A Figura 2.2 ilustra o mecanismo proposto por Carlsson & Wiles [1976], para os processos de iniciação e propagação da fotodegradação do PP.

Acredita-se que os grupos carbonila e hidroperóxido sejam a chave da iniciação da fotoxidação no PP termo-processados, enquanto que no PP não-processado, não contendo nenhum deste cromóforos, os complexos oxigênio-polímero C-T são considerados importantes. Poucos trabalhos têm sido desenvolvidos nos anos recentes para confirmar ou negar a função do complexo oxigênio-polímero C-T na fotoxidação das poliolefinas [Allen et al., 1996].

O local preferencial para as reações de fotodegradação do PP é o carbono terciário, por ser o hidrogênio facilmente abstraído. Durante o processo de fotodegradação do PP, também há a formação de grupos carbonila, os quais são fortes absorvedores de radiação UV, mas os radicais sempre se recombinaem antes da total dissociação, diferentemente dos hidroperóxidos. A formação destes grupos carbonila ocorre devido a cisões β 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), levam a modificações de grupos carbonilas através de cisões de cadeias. A reação Norrish I é considerada de baixa eficiência, pois os macroradicais formados possuem baixa mobilidade e podem se recombinaem antes da completa dissociação [Rabello, 1996].

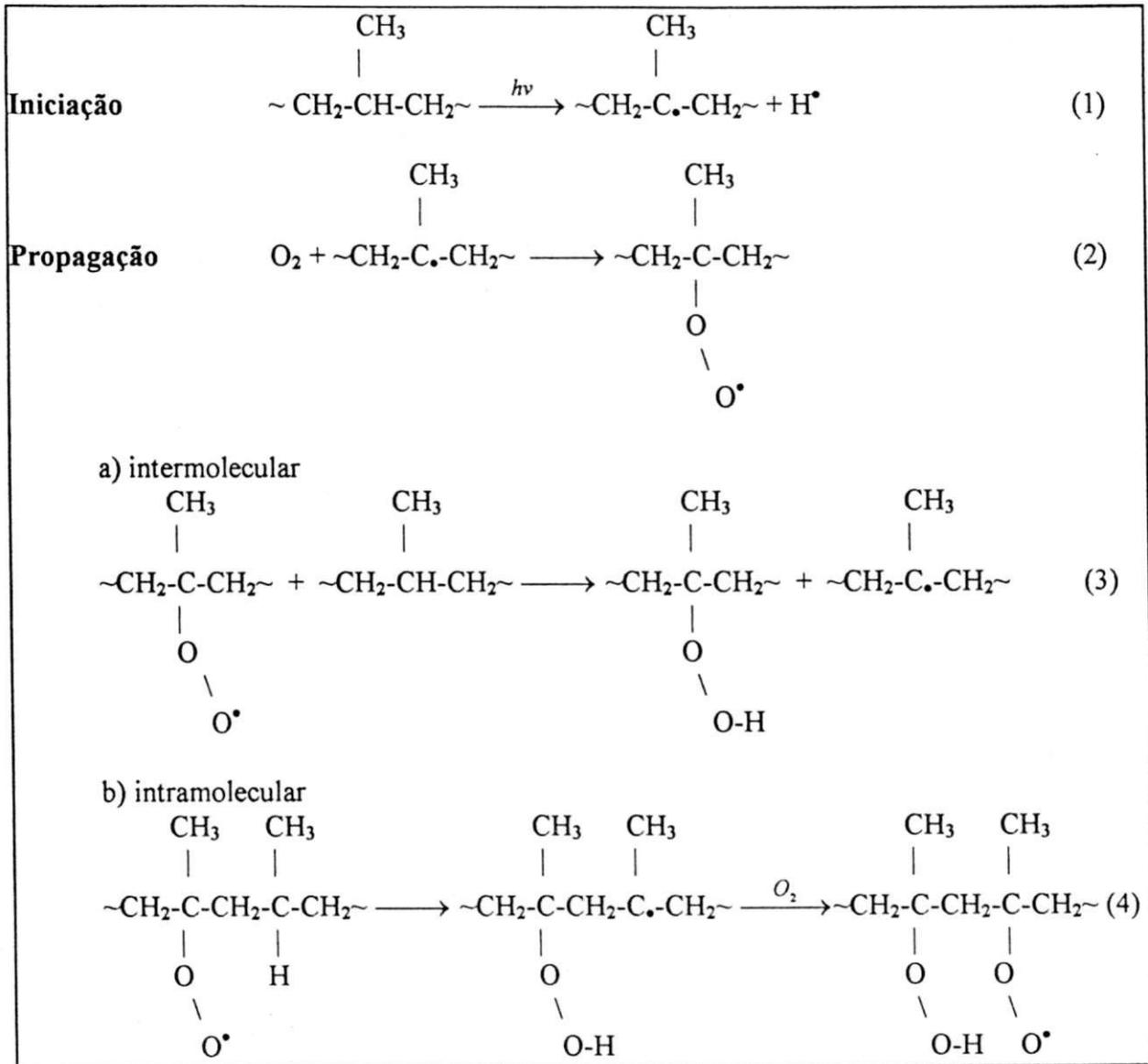


Figura 2.2 - Processos de iniciação e propagação da fotodegradação do PP.

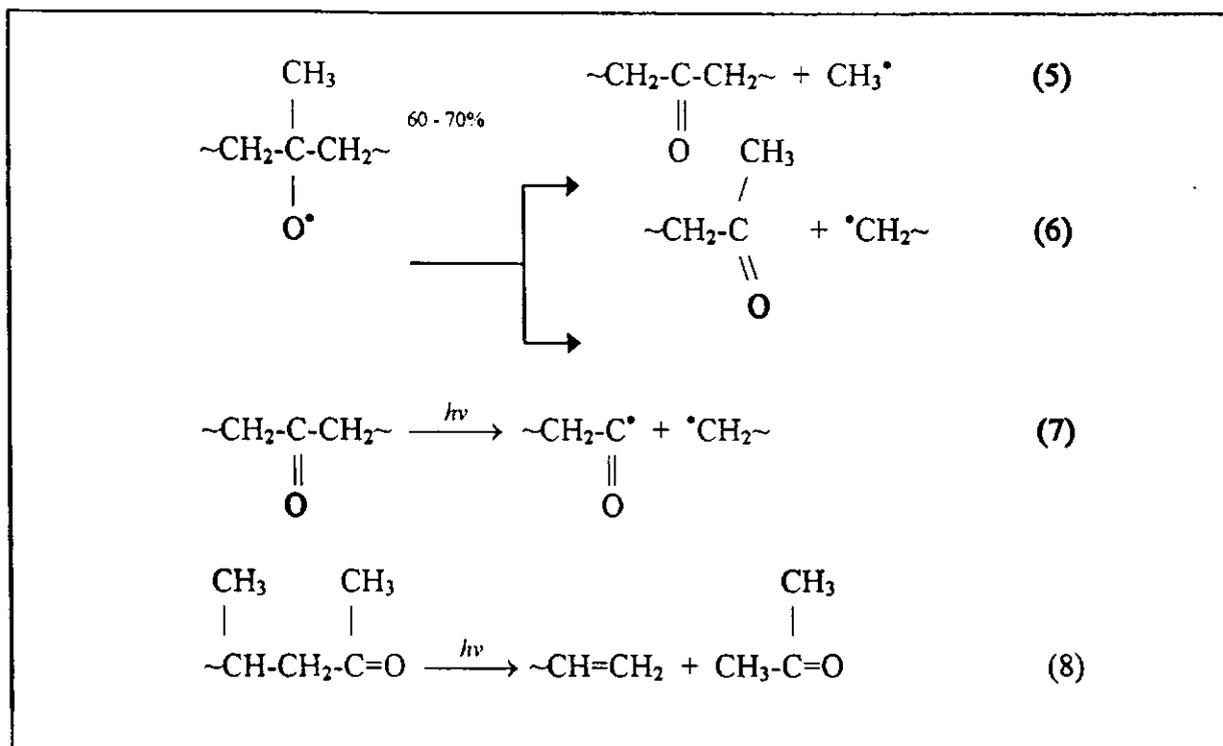


Figura 2.3 - Formação de grupos carbonila (5 e 6) e reações Norrish (7 e 8).

As reações de terminação podem ocorrer por 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].

A maioria dos autores que assumem que a cisão da cadeia predomina sobre as reticulações durante a foto-oxidação do PP podem estar equivocados, pois as medidas de massa molar do PP são feitas em altas temperaturas (geralmente acima de 140°C) e as pontes de peróxidos mostram-se instáveis em temperaturas superiores a 50°C. A quantidade de cadeias rompidas e reticulações depende largamente das condições da exposição, tais como: intensidade e espectro da luz, temperatura, taxa de evaporação de produtos voláteis, espessura da amostra, etc. Através de alguns estudos pode-se observar que há um aumento da polidispersidade em filmes de 500µm de espessura expostos a $\lambda < 300\text{nm}$, mas outros autores encontraram o contrário em filmes com 26µm de espessura [Girois et al., 1996].

Turton & White [1998], através de um estudo do perfil da fotodegradação do PP observaram que o oxigênio é consumido rapidamente na superfície, fazendo com que pouco oxigênio se difunda para o interior da amostra, sendo as reações de reticulações favorecidas. Esta teoria foi provada através de medidas de Mw, mostrando que no interior das amostras expostas por 49 semanas à lâmpadas fluorescentes de radiação UV-A, tiveram diferente comportamento próximo da superfície, indicando a presença de reticulações.

Através das reações mostradas na Figura 2.3, presume-se que o efeito maior na fotodegradação do PP é o de cisões de cadeias, com uma conseqüente diminuição na MM, mesmo existindo alguns pesquisadores, como citado anteriormente, que acreditem que estas quebras de cadeias são atenuadas durante as análises feitas para obtenção da MM através de SEC. Vários são os estudos feitos para avaliar a profundidade da degradação do PP através de medidas de MM ao longo da espessura da amostra [Girois et al., 1996; Guerrica et al., 1996; Girois et al., 1997]. O nível de degradação na superfície era mais intenso que no centro, uma vez que o oxigênio é consumido nas reações localizadas próximas à superfície, e pouco resta para se difundir para o interior, além de que o PP é um polímero translúcido e parte da luz UV é atenuada pela amostra.

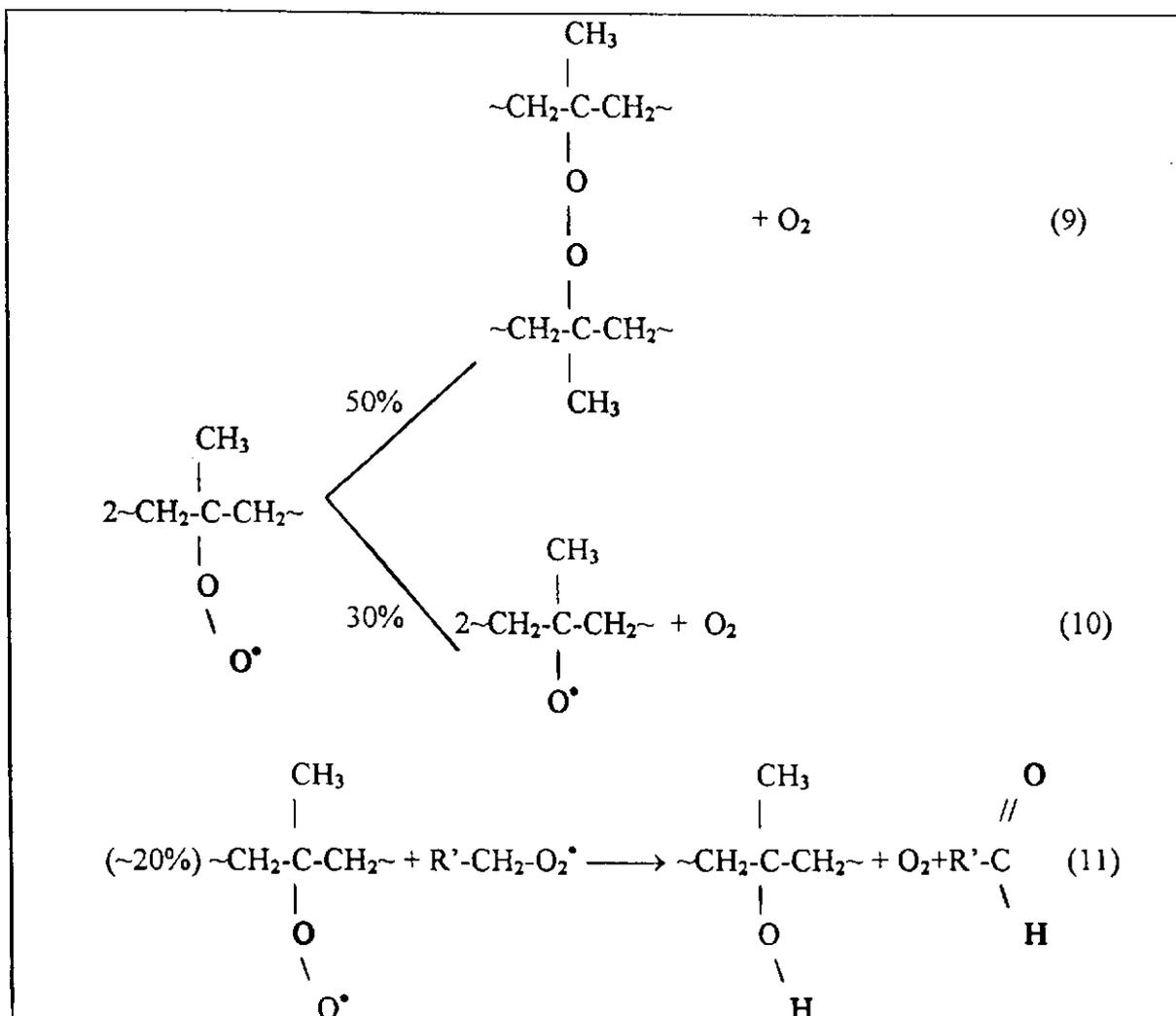


Figura 2.4 - Mecanismos de terminação da fotodegradação do PP.

A fotodegradação causa modificações nas propriedades térmicas do PP, tais como: diminuição na temperatura de fusão cristalina (T_m) e de oxidação (T_{ox}), e variações na entalpia de fusão (ΔH_m). Este tipo de observação é feita através de DSC, e geralmente são acompanhadas com análises que possibilitem avaliar a degradação química da amostra [Allen et al., 1996; Girois et al., 1996; Rabello & White, 1997a].

Allen et al. [1996] estudaram o efeito da oxidação por um longo tempo de estocagem (à temperatura ambiente e a -20°C , por 12 anos) sobre a estabilidade térmica e fotoquímica de PP não-estabilizado. Sugeriu-se que na estocagem ao ar houve a formação de pequenos fragmentos moleculares de cadeia na região amorfa, propiciando uma reorganização estrutural, levando a um aumento da

crystalinidade nesta região da amostra; isto não foi verificado em amostras condicionadas a -20°C , provavelmente devido aos fragmentos moleculares a esta temperatura não possuírem mobilidade. Este tipo de fenômeno recebe o nome de “quemi-cristalização”, e vários outros autores fizeram esta observação através de estudos feitos por DSC [Gallo et al., 1997; Ogier et al., 1995]. Ogier et al. [1995] discutem este fato informando que os segmentos livres, devido a cisão de cadeias, participam de uma cristalização secundária, provavelmente através do crescimento dos cristais pré-existentes. Este aumento na cristalinidade possui maior efeito na superfície da amostra, pois como mencionado anteriormente, próximo à superfície as reações de foto-oxidação ocorrem mais facilmente. Devido a este aumento na cristalinidade durante a exposição, ocorre a formação de fissuras na superfície da amostra, que, além de prejudicar a aparência, contribui para a redução nas propriedades mecânicas.

2.3.2 Fotodegradação do Polietileno

Polietileno (PE), em teoria, deveria ser foto-estável, tomando por base a sua estrutura $\sim(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)\sim$. Contudo, o polietileno comercial não é foto-estável. Do mesmo modo que o polipropileno, a presença de grupos cromóforos foto-absorvedores faz com que se inicie o processo de fotodegradação do PE [Rabek, 1995].

Próximo a região UV da luz solar, os grupos carbonila, como aldeído e cetona, têm coeficientes de extinção maiores que os grupos hidroperóxido, isto é um importante fator em seu favor como fotosensitivos, enquanto os hidroperóxidos são maiores geradores de radicais livres. Os hidroperóxidos são a mais comum e mais importante impureza cromófora em todos os polímeros orgânicos [Allen, 1995].

A foto-oxidação de filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) consiste em duas partes, [Rabek, 1995]:

1. Foto-oxidação de camadas superficiais, a qual envolve principalmente reações de oxidação via radicais livres;
2. Foto-oxidação no interior, a qual envolve principalmente radicais peróxi e reações de pares de radicais.

Os principais produtos da foto-oxidação do PE são hidroxila (OH), carbonila (C=O) e grupos vinílicos, enquanto grupos trans-vinileno são formados apenas em pequenas quantidades.

Diferentes mecanismos têm sido propostos para explicar a formação de grupos carbonila, [Rabek, 1995]:

1. Fotólise de hidroperóxidos isolados correspondente a uma transição de estado de sexto-membro;
2. Reações bimoleculares de radicais peróxido secundários;
3. Oxidação de radicais livres de grupos hidroxila secundários;
4. Reações de grupos carbonila com grupos hidroperóxido;
5. Reações de grupos carbonila com grupos hidroxila.

A Figura 2.5 sumariza as reações de formação de grupos vinílicos que podem ocorrer durante a radiação. Alguns grupos vinílicos são mais reativos que grupos carbonila e carboxílico e podem desaparecer durante a irradiação UV pelas seguintes reações:

1. Reação com o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$);
2. Reações com radicais livres [Rabek, 1995].

Grupos trans-vinileno podem ser formados diretamente por grupos hidroperóxido quando estes são clivados com a formação de radicais hidroperóxido. O aumento de insaturações trans-vinileno implica que estruturas de cetonas α , β -insaturadas e aldeídos possam existir em polietilenos foto-irradiados. Contudo, bandas de absorção de cetonas α , β -insaturadas e aldeído (na região de 1695 cm^{-1}) não foram observados por FTIR. Eles podem sofrer

isomerização para formar grupos carbonila β,γ -insaturados, os quais sofrem fotólise por processos Norrish Tipo I e II [Rabek, 1995].

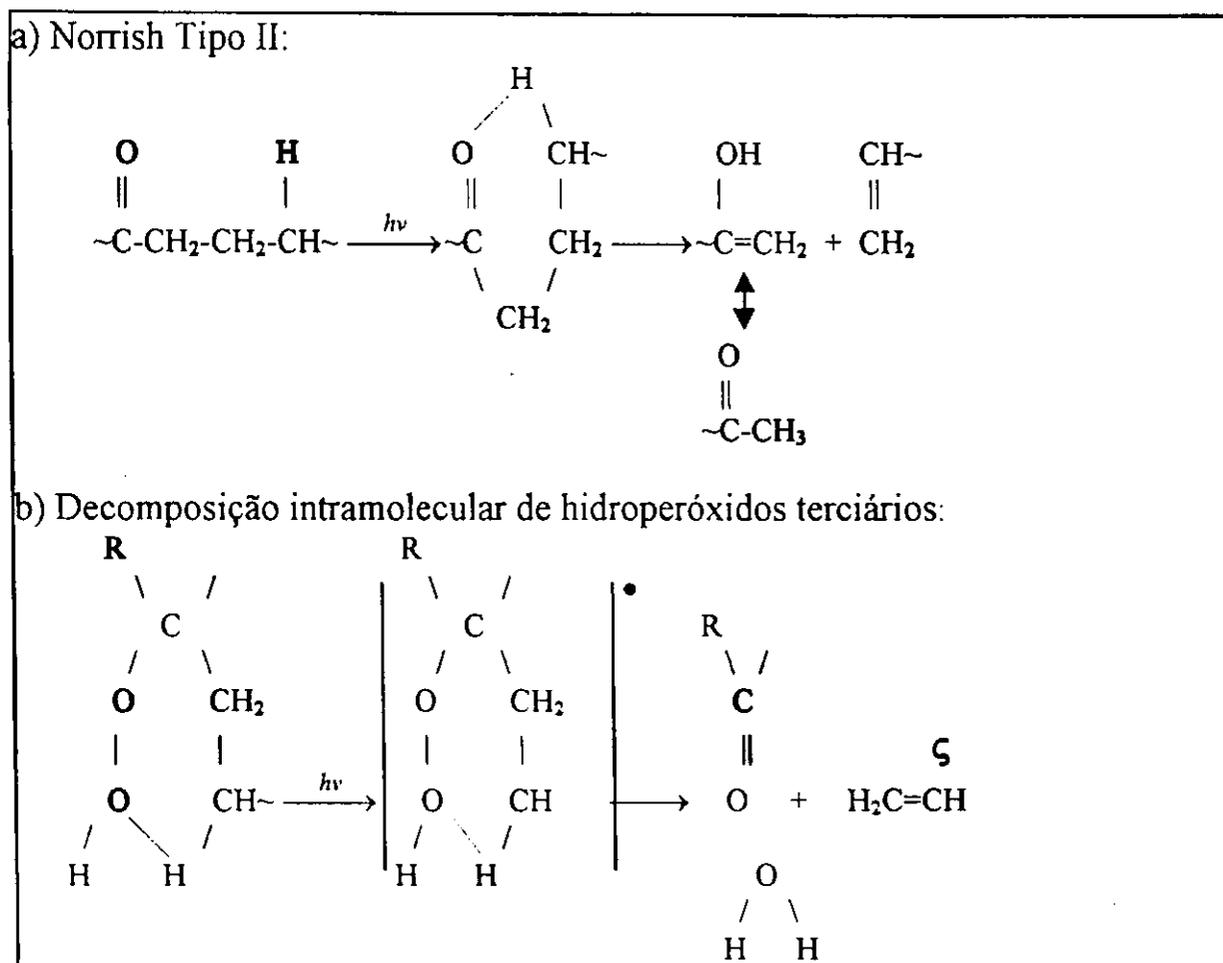


Figura 2.5 - Reações de formação de grupos vinílicos que podem ocorrer durante a foto-oxidação do PE [Rabek, 1995].

A fotodegradação do PE resulta em cisão de cadeia e reticulações. Na foto-irradiação ao ar, a formação de gel é perceptível após pouco tempo de exposição; contudo, após um longo período de foto-irradiação aproximadamente 50% de fração de gel pode ser encontrado nas amostras de PE. Os efeitos da reticulação na formação de produtos de oxidação e propriedades mecânicas têm sido bastante estudados [Rabek, 1995]. As reticulações são mais frequentes quando há uma deficiência de oxigênio durante a exposição das amostras, pois no caso do PE os radicais alquil secundários são suficientemente estáveis para

que ocorra uma recombinação, e com isso há a formação de reticulações. Caso contrário, presença marcante de oxigênio, a possibilidade maior será a formação de espécies oxigenadas [Allen, 1983]. Estas possibilidades estão exemplificadas na Figura 2.6.

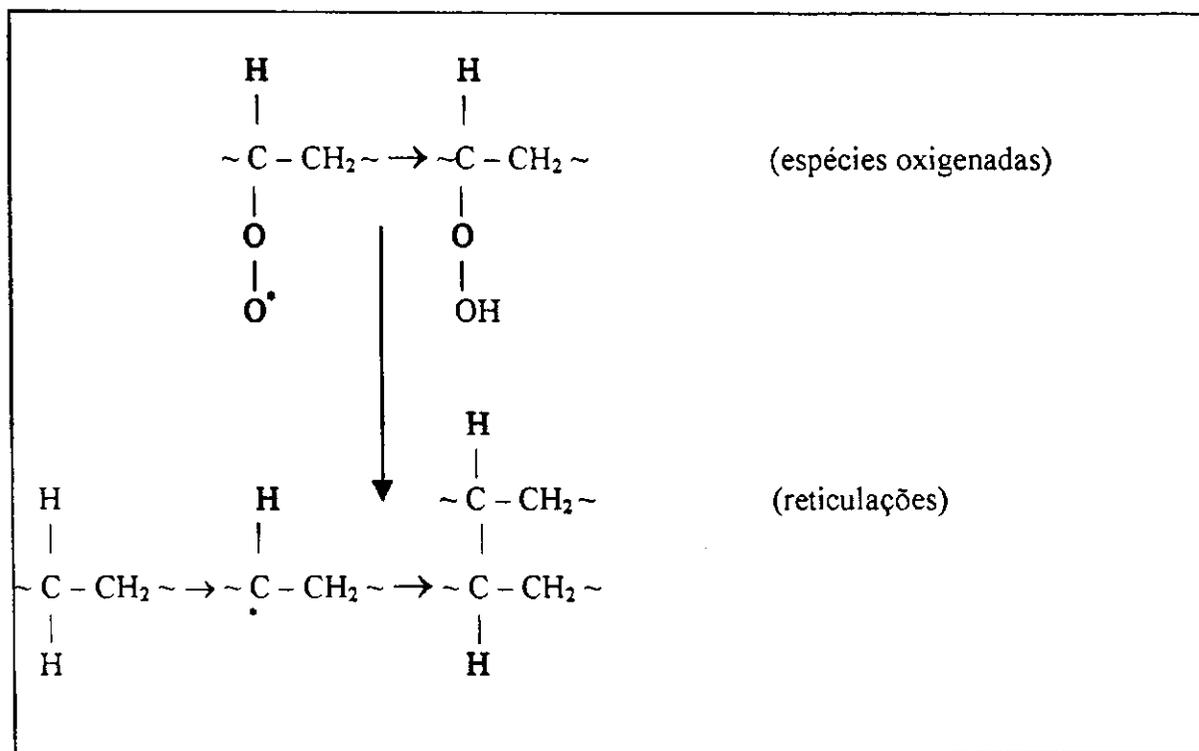


Figura 2.6 – Reações de radicais alquil durante a fotodegradação do PE.

Juntamente com análises feitas através de propriedades mecânicas, usa-se também medidas de MM para caracterizar as amostras expostas, uma vez que no processo de degradação do PE, ocorre em alguns estágios de degradação a formação de reticulações, sendo a quantificação da MM muito importante para este tipo de observação. A quantificação da fração de gel formado também elucidada muito bem este tipo de fenômeno. Em termos de modificações na estrutura química, a FTIR também é muito utilizada. Como citado anteriormente, os grupos carbonila e hidroperóxido, juntamente com os grupos trans-vinileno, apresentam as bandas de absorção de maior importância para estudos de fotodegradação do PE.

Tanto o PEBD como o PEAD apresentam redução em suas propriedades mecânicas durante a exposição à radiação UV. PEBD na forma de filmes permanece quase sem mudanças por anos, quando estocados a temperatura ambiente na ausência da luz do sol. Em ambiente aberto, ao contrário, mesmo estabilizados com os mais efetivos estabilizantes à radiação UV, suas propriedades mecânicas decaem rapidamente em um período de 2-3 anos [Rabek, 1995].

Estudos sobre a fotodegradação do PEAD indicam que a taxa de fotodegradação é proporcional ao conteúdo de carbonila gerado durante o processamento, porém trabalhos posteriores têm mostrado que a formação associada do grupo hidroperóxido fotoinstável é o processo chave que afeta a subsequente estabilidade fotoquímica deste polímero [Allen, 1995].

Torikai et al. [1990], estudaram alguns fatores que afetam a fotoestabilidade do PE (medida por FTIR), usando amostras de 0,03mm de espessura com diferentes densidades (ou diferentes graus de cristalinidade), e com isso diferentes quantidades de moléculas atadoras entre as amostras. A fonte de radiação foi uma lâmpada de mercúrio ($\lambda \geq 250\text{nm}$) para exposição no vácuo e no ar a 30°C. Sob vácuo, a quantidade de gel formado cresce com a quantidade de região amorfa, enquanto na radiação ao ar, isto ocorre ao inverso. No caso da irradiação no vácuo, sugeriu-se que a formação de gel é predominante na região amorfa, enquanto que no ar a competitividade das reações dos radicais leva a oxidação por cisão molecular. Durante a foto-oxidação no ar a taxa de formação de grupos carbonila foi mais alta para amostra de PE linear de baixa densidade e menor para o PEAD, confirmando os dados da formação de gel no ar; resultados similares foram observados para grupos hidroxila.

Xingzhou [1997] estudou a sensibilidade ao comprimento de onda de filmes de PEBD (100 μm de espessura) durante foto-oxidação. Para conseguir isolar diferentes comprimentos de ondas foram utilizados filtros. Durante a

exposição foi observado um aumento nas bandas de absorção dos grupos carbonila, hidroxila e trans-vinileno. Através das medidas das bandas de absorção do grupo carbonila (ΔDO) o autor observou que o PEBD possui uma faixa de comprimento de onda responsável pela sua foto-oxidação, 260-420nm, porém o intervalo que provoca maiores mudanças se encontra entre 320-380nm. Observou também que para as faixas de ΔDO baixos, os valores de alongamento na ruptura são os mais altos. Através deste estudo ficou claro que o PEBD por si só não absorve radiação na faixa de 290-400nm, e sua foto-oxidação apenas pode ser induzida por algumas impurezas absorvedoras de UV (resíduo de catalisadores, traços de produtos de termo-oxidação produzidos durante o processamento, e outros contaminantes).

Sánchez-Solís & Estrada [1996], estudaram a influência de areias de praia e de mineração na fotodegradação do PEBD, onde verificaram que a resistência mecânica das amostras com areia é inferior à da amostra pura. Isto já era de se esperar já que a areia não atua como agente reforçante. O comportamento sob irradiação UV do PEBD, puro e com os dois tipos de areia, foi confirmado através das propriedades mecânicas (resistência à flexão), onde verificou-se um acréscimo no início e depois um decréscimo nos valores obtidos, isto é consequência das reações de reticulação e depois da ruptura da cadeia principal, respectivamente. Estes dados foram confirmados com os valores de M_w , os quais apresentam um aumento no início da exposição e depois sofrem uma queda. Nos testes de solubilidade o material puro no primeiro estágio (reações de reticulação) possui um máximo de 90% em peso de material insolúvel, enquanto que os outros chegam apenas a cerca de 40%, indicando que as cargas podem ser usadas como excelente material para uso externo. Foram feitas análises químicas através da FTIR, onde analisou-se os grupos vinil terminais (910 cm^{-1}) e os grupos carbonila (1720 cm^{-1}). Nenhuma correlação linear é observada entre a formação dos grupos carbonila e vinil durante a irradiação, nem destes grupos com as propriedades mecânicas. Isto é observado com as

medida de Mw que caem a partir de um certo nível de radiação. O que pode-se observar é que os valores correspondentes aos picos dos dois grupos aumentaram com o aumento do tempo de exposição para todas as amostras, porém a presença das cargas conseguiu diminuir este aumento significativamente, mostrando assim que estas cargas atuam como agentes bloqueantes da radiação ultravioleta e conduzem a uma baixa degradação do material, com a vantagem de serem de baixo custo [Sánchez-Solís & Estrada, 1996].

Gordienko & Dmitriev [1996] estudaram o efeito de óxidos metálicos na degradação e estabilidade do polietileno de alta e baixa densidades sob radiação UV. Os seguintes óxidos metálicos: SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , foram utilizados. Os autores verificaram o efeito destes na estrutura supermolecular, massa molar, absorção de oxigênio, índice de carbonila e propriedades mecânicas. Ficou evidenciado que óxidos metálicos quando inseridos em pequenas quantidades age como agentes nucleantes. As amostras sem aditivos irradiadas durante 100h (lâmpada de mercúrio-quartzo, com capacidade de 1000W) mostraram um aumento no tamanho dos esferulitos e na cristalinidade quando submetidos a radiação UV (causado provavelmente pelo fenômeno de “quemi-cristalização”). No caso de PE's aditivados com rutilo TiO_2 e SiO_2 “aerosil”, estes não sofreram alteração na cristalinidade, tamanho dos esferulitos e nem no tamanho dos cristalitos. Na presença de aditivos ativos, a energia de ruptura das macromoléculas aumenta e a difusão do oxigênio torna-se limitada, com isso a mobilidade dos segmentos diminui devido ao aumento do empacotamento das cadeias poliméricas. Nesta situação os fragmentos de macromoléculas degradadas não foram suficientemente móveis e grandes para formar cristalitos sob radiação UV. As cadeias poliméricas após radiação UV sem aditivos ativos apresentaram baixa massa molar e altos valores de índice de carbonila (IC).

Rull et al. [1995] verificaram a evolução da cristalinidade de amostras de PE de espessura de $100\mu\text{m}$, durante um processo de envelhecimento artificial

numa câmara operando com uma lâmpada de arco de xenônio ($\lambda \cong 340\text{nm}$), através de espectroscopia FT-Raman. Observaram que o conteúdo de regiões cristalinas aumentou enquanto diminuiu a fase amorfa. Este resultado pode ser atribuído como sendo consequência de mudanças nas forças intermoleculares entre cadeias adjacentes da fase amorfa e regiões de interfases, provocando reorganização das cadeias na direção dos cristais pré-existentes.

Muitos autores estudaram o efeito de outros tipos de radiação sobre a estrutura do PE, como radiação gama [Kacarevic et al., 1997; Hulzler et al., 1997; Aslanian et al., 1987] e radiação com elétrons acelerados [Bhateja et al., 1983].

Autores como Bhateja et al. [1983] relataram o efeito da irradiação com elétrons acelerados em corpos de prova moldados por compressão de polietilenos de alta densidade e linear de altíssima massa molar, e verificaram que o módulo de elasticidade e limite de escoamento aumentaram com a dose de radiação para os dois tipos de polietileno. Os autores sugeriram que todas essas modificações foram devido à cisão das moléculas atadoras seguida de uma reorganização cristalina. Esta mesma observação foi feita por Aslanian et al. [1987] para o PEBD, utilizando radiação gama. Alguns estudos com radiação gama também mediram a quantidade de gel formado em PEBD e PEAD [Kacarevic et al., 1997; Aslanian, 1987], e verificou-se que com o aumento da dose de radiação houve um aumento na quantidade de gel formado, mostrando assim a tendência à formação de reticulações durante a radiação.

2.3.3 Fotodegradação do poli (tereftalato de etileno)

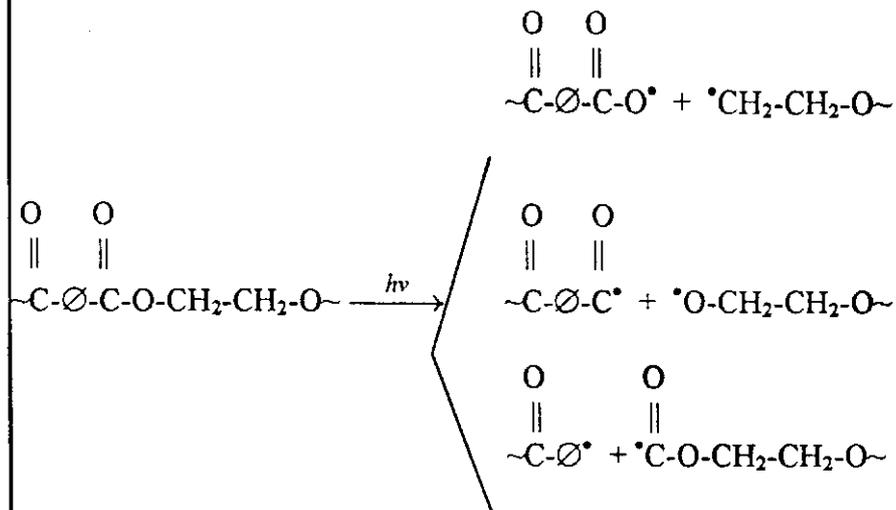
O PET é um termoplástico largamente utilizado na forma de fibras e filmes, e como material de suporte para fotografia e mídia magnética (fita de vídeo, fita cassete, etc). O PET é termicamente estável, mas íons metálicos têm uma significativa contribuição na taxa de degradação. Isto é importante saber, pois alguns tipos de derivados de metais são usados tanto como

transesterificadores ou catalisadores da policondensação durante a sua obtenção. Além disso, durante a manufatura e processamento do PET, na forma de filmes ou produtos moldados, o polímero é sujeito a temperaturas relativamente altas (200-300°C), as quais são suficientes para iniciar a degradação térmica. Por outro lado, a presença de umidade e impurezas ácidas ou básicas afetarão a degradação por hidrólise [Rabek, 1995].

PET, com 50% de cristalinidade, forma filmes transparentes, quando o solvente (ácido trifluoracético, 3g/l) evaporado vagarosamente da solução. Estes tipos de filme transmitem radiação em $\lambda > 320\text{nm}$, mas absorvem fortemente próximo a 310nm, e é opaco à radiação a 302nm [Rabek, 1995].

A Figura 2.7 sumariza as reações de cisão de cadeia do PET causadas por radiação ultravioleta.

a) Mecanismo Norrish Tipo I:



b) Clivagem Norrish Tipo II:

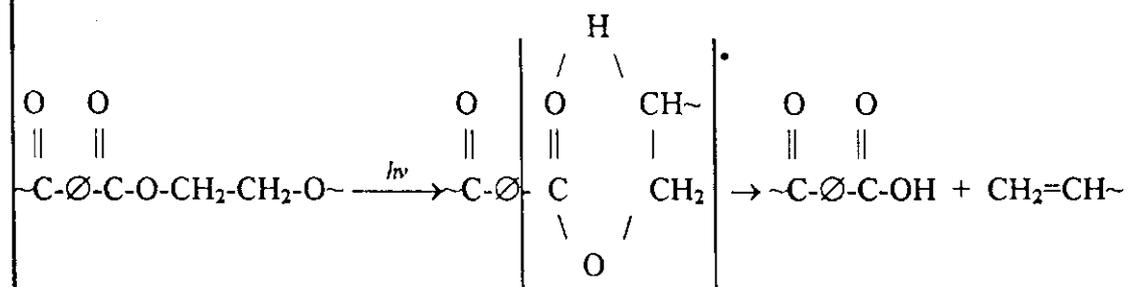
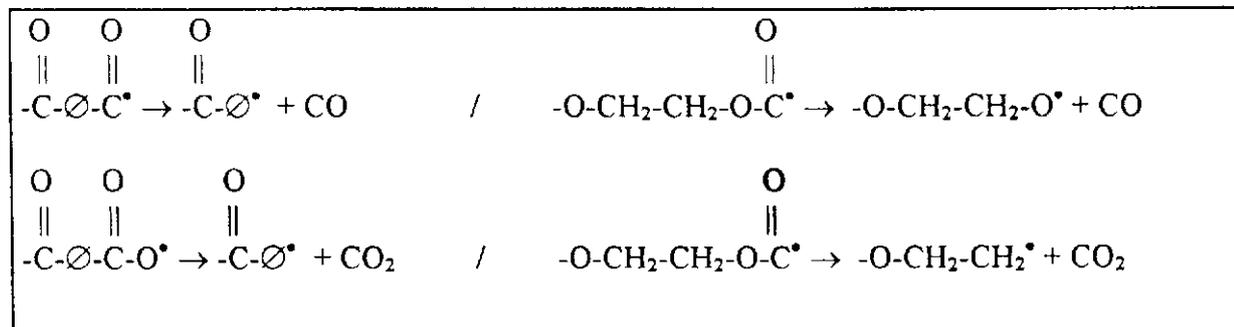


Figura 2.7 - Mecanismo de cisão de cadeias durante a fotodegradação do PET.

Monóxido de carbono e o dióxido de carbono são produzidos pelas seguintes reações:

Figura 2.8 - Produção de CO e CO₂ durante a fotodegradação do PET.

A formação de grupos terminais hidroxila e carboxila, Figura 2.9, os quais são localizados principalmente na superfície, foi comprovado por FTIR-ATR [Rabek, 1995]. Blais et al [1973], estudaram mudanças na composição

química na superfície de filmes de PET (21 μ m de espessura) sem estabilizantes por FTIR-ATR, enquanto que mudanças na morfologia foram estudadas por microscopia eletrônica. A irradiação foi feita em um Weather-Ometer com arco de xenônio. Através da FTIR-ATR pode-se observar a deteriorização nas camadas superficiais mesmo com radiação moderada, enquanto que no interior isto só acontece com prolongados tempos de exposição. As propriedades mecânicas se tornam distintas, ao se comparar o material contido no interior e na camada superficial destes filmes. As reações fotoquímicas ocorrem nas camadas superficiais, e são responsáveis pela cisão das cadeias, resultando em uma drástica queda na MM nestes locais. Pode-se assumir que a cisão de cadeias ocorre nas regiões amorfas ou nas moléculas atadoras, as quais ligam as regiões cristalinas.

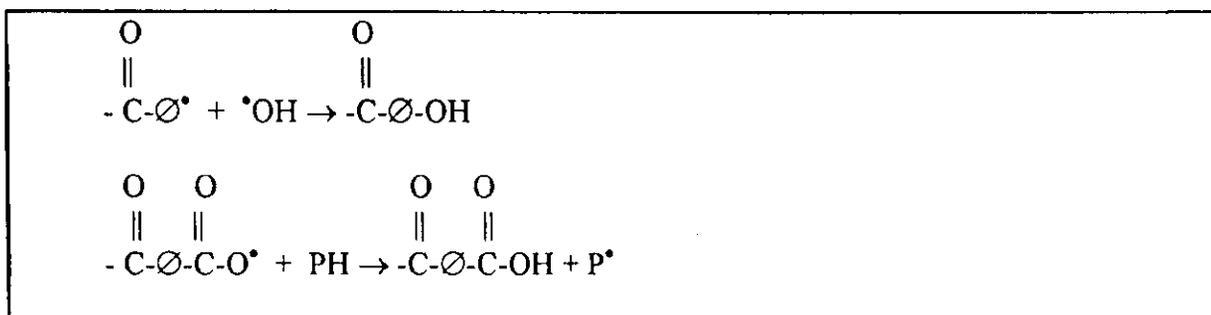


Figura 2.9 - Formação de grupos terminais hidroxila e carboxila durante a fotodegradação do PET.

Devido a alta Tg (67-81°C), não aprecia-se nenhuma forma de reestruturação durante a fotodegradação, e com isso não ocorre a contração de volume para formação de fissuras superficiais. Os grupos hidroxila têm sido encontrados como consequência de reações de substituição no anel aromático, resultando na formação de unidades mono e di-hidroxitereftalato [Rabek, 1995].

A degradação do PET pode induzir mudanças morfológicas, as quais têm sido observados por vários autores através do aumento da densidade durante o envelhecimento, que pode ser atribuído ao processo de “chemicrystalization”. Durante o processo fotodegradativo do PET ocorre a cisão de cadeias, situada

apenas na fase amorfa (devido à alta impermeabilidade do oxigênio nos cristais), e isto conduz ao desembaraço dos segmentos da cadeia tendo mobilidade suficiente (caso esteja acima de T_g , temperatura de transição vítrea) para cristalizar-se. Contudo, não se observa aumentos na cristalinidade do PET quando exposto à radiação UV a temperatura ambiente, porém quando este é submetido a hidrólise a altas temperaturas tal fato é facilmente notado. Apesar da aparente simplicidade deste mecanismo básico, a hidrólise de poliésteres é um processo muito complexo, o qual não é facilmente compreendido. Uma importante fonte da dificuldade é a função das cadeias terminais, seu efeito foi negligenciado por alguns autores, enquanto outros levaram em consideração o efeito catalítico do ácido, pois a presença deles aumenta a hidroflicidade do polímero [Balara & Verdu, 1989]. Balara & Verdu [1989] estudaram o processo de hidrólise do PET através de amostras analisadas com e sem tratamento térmico por 10 minutos a 180°C , seguido de exposição em água destilada a 100°C ; posteriormente foram secadas sob vácuo a 40°C . Foi verificado a maior perda de peso devido à hidrólise em tratadas termicamente, sendo em torno de 1% após 14 dias de exposição. Foi possível observar o fenômeno de “quemi-cristalização” através de um aumento linear da proporção de cristalinidade de 0.35 para 0.60 após 14 dias de exposição, no caso de amostras semi-cristalinas; este aumento foi acompanhado por uma diminuição da massa molar, aumento na temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c), junto a aumentos de temperatura de fusão (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_m), provavelmente pelo espaçamento lamelar causado pela “quemi-cristalização”.

A reação de cisão de cadeias é quase sempre acompanhada por reticulação, as quais tornam os filmes frágeis e com fissuras superficiais, enquanto as fibras perdem sua tenacidade, alongamento e elasticidade. As reticulações ocorrem por terminação de todos os possíveis radicais poliméricos formados durante a fotodegradação do PET [Rabek, 1995; Cheung et al., 1979].

Durante a fotodegradação do PET, observa-se um amarelamento nas amostras, e o responsável por este efeito é a formação de grupos quinona e diquinona, como visto por Scheirs & Gardette [1997]. O parâmetro utilizado para quantificar este fenômeno é a densidade óptica (DO) a 400nm.

A perda de propriedades mecânicas diminui com o aumento da massa molar do polímero, do percentual de grupos ácidos terminais, e pela produção de material fluorescente, em função do tempo de exposição à radiação UV [Day & Wiles, 1972a]. Isto implica dizer que, todas essas propriedades têm uma relação similar a processos fotoquímicos primários, que resultam em cisão de cadeias. A cisão de cadeias foi comprovada através de medidas do M_n durante o período de exposição, tanto com lâmpada de xenônio como de arco de carbono. Como não foi observada nenhuma formação de gel durante as medidas viscosimétricas, concluiu-se que não há, durante a irradiação, reações que conduzam a reticulações de forma significativa, quando comparadas as reações de cisões de cadeias. Diante de dados a uma temperatura de 45°C e umidade relativa de 30%, pode-se observar que a formação de grupos carboxílicos terminais não está ligada a reações de hidrólise nem de termólise, e estes são essencialmente obtidos por produtos fotoquímicos [Day & Wiles, 1972a].

Day & Wiles [1972b], estudaram o efeito do comprimento de onda e do ambiente no processo de decomposição do PET quando este foi submetido à radiação UV (lâmpada de mercúrio de alta pressão, 450W). Notou-se que utilizando filtros que deixassem apenas radiação UV com comprimentos de ondas maiores que 315nm serem emitidas, não ocorriam mudanças significativas em propriedades, como: $\epsilon_{\text{máx}}$, absorção a 3290cm^{-1} (na superfície e em todo o polímero) e emissão de fluorescência. Isto confirma a importância de comprimentos de onda inferiores a 315nm na taxa de fotodegradação do PET, uma vez que as mudanças nessas propriedades ocorreram quando os filtros deixavam passar este tipo de radiação. A variação do ambiente foi feita pela exposição em diversas maneiras, ao ar a 1atm, na presença de oxigênio a 1atm,

ao ar sob uma pressão de 5torr, na presença de nitrogênio a 1atm, e no vácuo. Através de medidas de Mn, absorção a 3290cm^{-1} e medidas de fluorescência, pode-se notar que a presença, mesmo que pouca quantidade, de oxigênio inibe a formação de reticulações, enquanto que em condições sob vácuo e atmosfera de nitrogênio o material se tornou insolúvel em o-clorofenol, indicando a presença de reticulações. A formação de grupos carboxílicos terminais (3290cm^{-1}) foi observada para todos os ambientes, porém as maiores concentrações encontraram-se na presença de oxigênio. Isto sugere que a formação desta estrutura é proveniente de subseqüentes processo de oxidação, em adição a processos fotoquímicos.

Em outro artigo Day & Wiles [1972c], determinaram os produtos de decomposição e mecanismos de reação durante a fotodegradação do PET, utilizando como fonte de irradiação uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (500W). Os autores observaram que os principais produtos formados durante a fotodegradação do PET são os grupos carboxílicos terminais, CO e CO₂. O que eles puderam concluir foi que a produção de grupos carboxílicos terminais independe do comprimento de onda e do ambiente, assim como a produção de CO, só que para o primeiro caso esta ocorre por reações do tipo Norrish II, e o segundo por reações de cisão de cadeias fotolíticas. A produção de CO₂ é produzida principalmente como resultado da foto-oxidação, e tem como mecanismo provável, reações que envolvem a formação de grupos hidroperóxidos.

CAPÍTULO 3

Etapa Experimental

3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados quatro tipos de polímero: polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e poli(tereftalato de etileno) (PET). O PP utilizado foi o KM 6100 cedido pela POLIBRASIL S. A., cujas propriedades típicas estão apresentadas na Tabela 3.1. O PEAD utilizado foi o PEAD JV060 doado pela Polialden Petroquímica S. A., suas características principais também se encontram na Tabela 3.1. O PEBD utilizado foi o G-803, cedido pela POLITENO, com MFI de 30g/10min e densidade de 0,918 g/m³. Todos os polímeros utilizados são “grades” comerciais utilizados em injeção e não contém aditivos foto-estabilizantes.

Tabela 3.1 - Propriedades típicas do PP e PEAD utilizados.

Polímero	Índice de fluidez (g/10min)	Resistência à tração (MPa)	Temperatura de amolecimento Vicat (°C)	Resistência ao impacto Izod (J/m)
PP	3,5	34,0	152,0	-
PEAD	6,5	26,5	129,0	78,5

A RHODIA-STER FILMES LTDA doou as chapas de poli(tereftalato de etileno), PET, com uma espessura de 300µm, de viscosidade intrínseca, $[\eta]$ 0.7 ml/g, teores de etileno glicol e ácido isoftálico de 1 e 2%, respectivamente, e um teor de 500ppm de SiO₂.

3.2 Confeção dos corpos de prova

A moldagem dos filmes foi feita com o auxílio de uma prensa hidráulica de capacidade máxima de 15 toneladas, e placas delgadas de alumínio. Todas as chapas possuíam medidas iguais, 14cm x 14cm. As chapas de PP, PEAB e PEAD possuíam 400-500 μ m de espessura. Para moldagem do PP, utilizou-se uma temperatura de moldagem igual a 170°C, e uma pressão de 6,2MPa por 2 minutos, após um tempo de pré-aquecimento de 1 minuto. O resfriamento foi feito ao ar, e todas as chapas foram obtidas numa mesma manhã, para que não houvesse diferenças significativas nas taxas de resfriamento. As duas etapas, pré-prensagem e prensagem foram repetidas para os filmes de PEAD e PEBD, apenas houve a mudança nas temperaturas, as quais foram de 160°C e 180°C, respectivamente.

Conforme a Figura 3.1, o PET apresenta o fenômeno de cristalização a frio, com pico a 137,2 °C. Utilizou-se dois tipos de amostra de PET. O PET amorfo, na forma original das chapas fornecidas e o PET semi-cristalino (PETCRIS), obtido por tratamento térmico a 150°C por 2 minutos a uma pressão de 4,1 MPa. Nas condições utilizadas o grau de cristalinidade do PETCRIS medido por DSC foi de 27%.

Em todas as prensagens utilizou-se o silicone na superfície das placas de alumínio como desmoldante.

Para demonstrar a diferença obtida entre os dois tipos de poli(tereftalato de etileno), a Figura 3.2 mostra os difratogramas do PET e do PETCRIS, evidenciando que o difratograma do PET apresenta apenas uma banda, típico de um polímero amorfo, enquanto que para o PETCRIS, este mostra a presença de picos referentes às regiões cristalinas.

3.3 Exposição dos corpos de prova às intempéries naturais

A exposição dos corpos de prova foi feita em uma estante de exposição com dimensões de acordo com a norma ASTM D 1435-85(14) . A estante está localizada em Campina Grande (altitude de 547,56m, com latitude e longitude de 07°13S e 35°53W, respectivamente), Universidade Federal da Paraíba (UFPB) próximo ao Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa, numa direção norte-sul, com uma inclinação de 45°, conforme ilustrado na Figura 3.3. O local escolhido está livre de sombras ao longo do dia e do ano, e apresenta riscos reduzidos de vandalismo. O corpo da estante foi confeccionado com aço, e a parte de sustentação dos filmes com alumínio. Durante o período de exposição foram acompanhados o nível de radiação global incidente na cidade, e também variações em outros parâmetros ambientais (temperatura máxima e mínima diária, umidade e precipitação pluviométrica), utilizando-se dados gentilmente fornecidos pela EMBRAPA. As exposições foram iniciadas no dia 7 de abril de 1997.

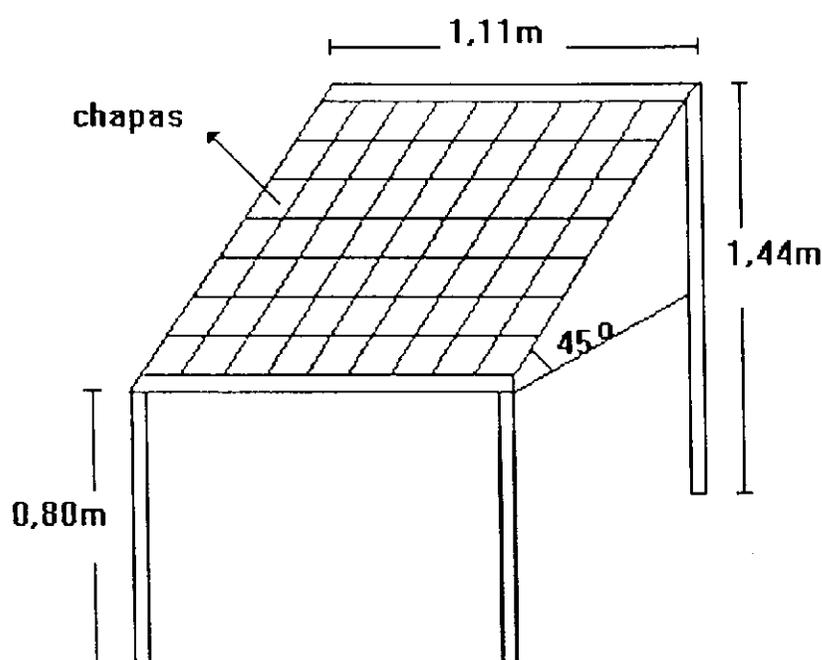


Figura 3.3 - Estante utilizada para as exposições ambientais .

3.3.1 Dados ambientais durante o período de exposição

A Figura 3.4 mostra a variação da radiação global, com seus respectivos desvios padrões mensais, enquanto a Figura 3.5 informa sobre as temperaturas máxima, mínima e média, durante o período de exposição das amostras. As Figuras 3.6 e 3.7 mostram a umidade relativa do ar e a precipitação pluviométrica, respectivamente. Todos os dados expostos são valores médios diários.

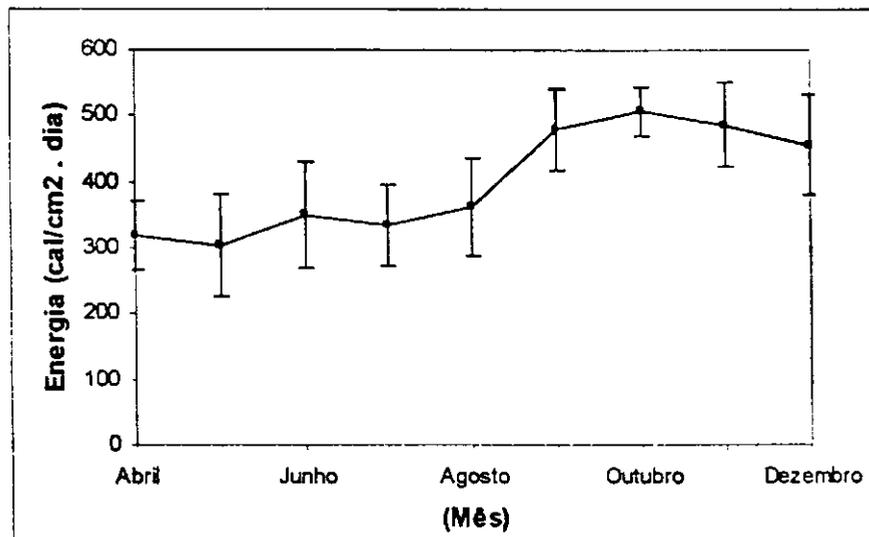


Figura 3.4 - Nível de radiação global durante todo o período de exposição das amostras à radiação UV.

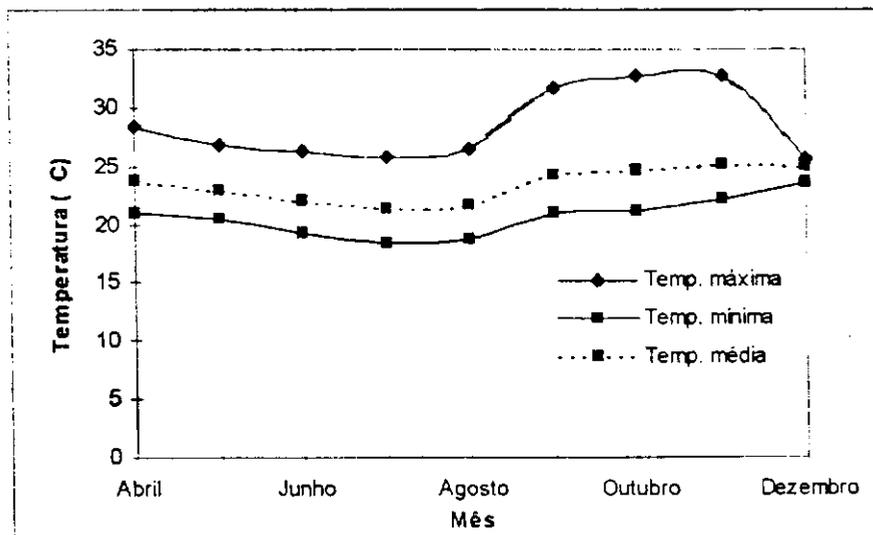


Figura 3.5 - Temperaturas máxima, mínima e média durante todo o período de exposição das amostras à radiação UV.

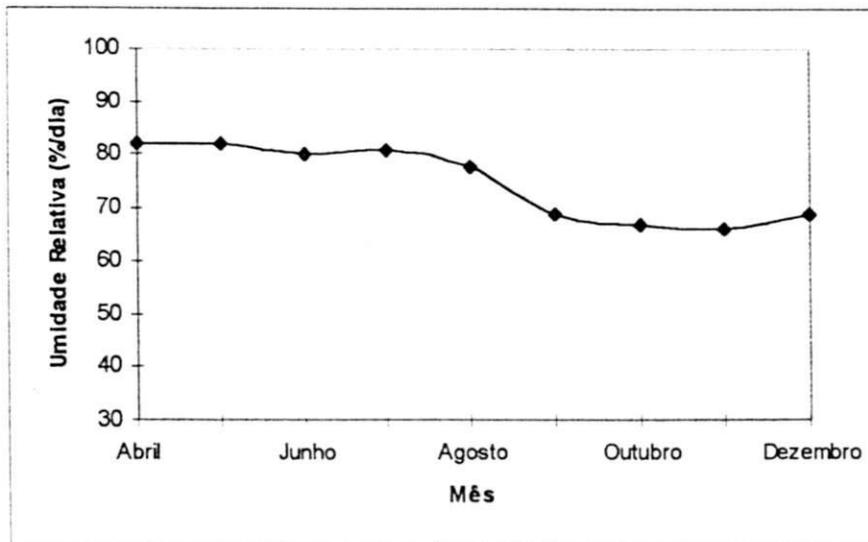


Figura 3.6 - Umidade relativa do ar durante todo o período de exposição das amostras à radiação UV.

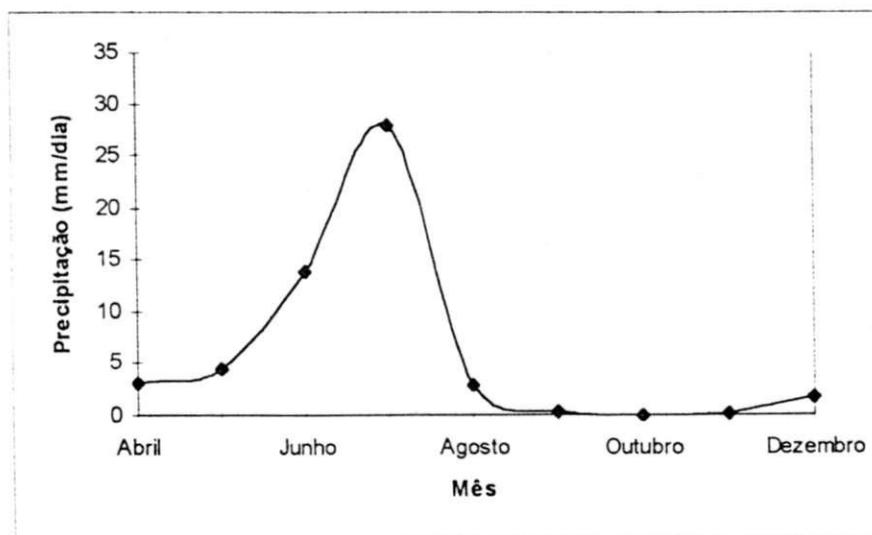


Figura 3.7 - Precipitação pluviométrica durante todo o período de exposição das amostras à radiação UV.

3.4 Ensaaios Mecânicos

Sabe-se que durante o processo fotodegradativo dos polímeros semi-cristalinos ocorrem mudanças físicas e químicas em sua estrutura, e tais mudanças se refletem em suas propriedades mecânicas, alongamento e resistência à tração. Os corpos de prova utilizados tiveram dimensões de 2cm x 10cm, com comprimento útil de 6cm. Estes foram acondicionados a 23°C, por 12 horas. Os ensaios foram conduzidos em uma Máquina Universal de Ensaaios Testometric Micro 350, a 23°C. As velocidades de carregamento variaram de acordo com o tipo de polímero. Para o caso das poliolefinas (PP, PEAD e PEBD) utilizou-se 40mm/min, enquanto que para os dois tipos de poli(tereftalato de etileno), amorfo e cristalino, utilizou-se 5mm/min. Os dados reportados representam médias de 6 amostras.

3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Cisões moleculares ou reticulações ocorridas no polímero durante a exposição terão um reflexo direto sobre as propriedades térmicas do mesmo, sendo de fundamental importância o monitoriamento destas propriedades durante o período de exposição, o que pode ser feito por Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC. Neste trabalho utilizou-se o DSC para determinação da temperatura de fusão cristalina (primeira e segunda fusão, T_{m1} e T_{m2}), temperatura de cristalização, T_c e temperatura de oxidação. Para o caso do PET determinou-se também a temperatura de cristalização à frio, T_{cf} . As análises foram feitas em um equipamento TA-2000 operando com célula DSC 10.

As amostras, normalmente entre 5 - 20mg, foram cortadas na forma que coubessem no porta-amostra do aparelho de DSC. Utilizou-se porta-amostras abertos tanto para fusão como para o método de oxidação. No método de fusão/cristalização/fusão utilizou-se um gás inerte, argônio. Utilizou-se gelo como acessório para o resfriamento, sendo este adicionado no interior de uma

cúpula no momento de isoterma após primeira fusão, e retirado na segunda isoterma após o resfriamento. No caso da oxidação, utilizou-se o oxigênio, sendo usado o mesmo método para todos os tipos de polímero.

- Equilíbrio a 50° C;
- Aquecimento a 15° C/min até 400°C.

Para a fusão/cristalização/fusão houve uma variação do método para adequação para cada tipo de material. No caso do polipropileno utilizou-se:

- Equilíbrio a 50° C;
- Aquecimento a 10° C/min até 200° C,
- Isoterma de 1 min a 200° C;
- Resfriamento a 10° C/min até 50° C,
- Isoterma de 1 min a 50° C;
- Aquecimento a 10° C/min até 200° C.

Para o Polietileno de alta densidade utilizou-se:

- Equilíbrio a 50° C;
- Aquecimento a 10° C/min até 170° C,
- Isoterma de 1 min a 170° C;
- Resfriamento a 10° C/min até 50° C,
- Isoterma de 1 min a 50° C;
- Aquecimento a 10° C/min até 170° C.

Para o Polietileno de baixa densidade utilizou-se:

- Equilíbrio a 50° C;
- Aquecimento a 10° C/min até 150° C,
- Isoterma de 1 min a 150° C;
- Resfriamento a 10° C/min até 50° C,
- Isoterma de 1 min a 50° C;

- Aquecimento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 150°C .

Para o Poli(tereftalato de etileno), amorfo e cristalino utilizou-se:

- Equilíbrio a 50°C ;
- Aquecimento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 290°C ,
- Isoterma de 1 min a 290°C ;
- Resfriamento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 50°C ,
- Isoterma de 1 min a 50°C ;
- Aquecimento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 290°C .

3.6 Medidas de Índice de Fluidiez - MFI

Aumentos ou diminuições na massa molar foram detectadas através do MFI. As amostras para este tipo de análise foram obtidas através da trituração dos filmes, pesando em média 4g. No caso especial do PET, por se muito higroscópico, o material analisado foi posto anteriormente em estufa a 100°C por 5 minutos. As análises foram feitas em um Plastômetro DSM, modelo MI3.

Os valores de MFI variaram de polímero para polímero, dependendo do mecanismo de degradação de cada um deles. Caso as cisões de cadeia predominem, ocorre um aumento, e caso contrário (reticulações), há um diminuição nos valores de MFI.

3.7 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

Os filmes expostos e não-expostos foram analisados diretamente, sem que houvesse nenhum tipo de preparação. Os filmes apenas foram limpos, e postos no porta-amostra. As análises foram feitas em Espectrofotômetro BOMEM (Hortmanm & Braun), MB – séries, numa faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com

resolução de 2 cm^{-1} e os espectros foram obtidos através do acúmulo de 20 varreduras.

A presença dos grupos carbonila se encontra numa faixa de $1700\text{-}1800\text{cm}^{-1}$, e os hidroperóxidos em $3300\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ [Rabello & White, 1997a]. Para o cálculo do IC, utilizou-se o pico de referência a 2720cm^{-1} , para o polipropileno; já para o polietileno usou-se o pico a 2030cm^{-1} . No caso do polietileno, mais especificamente, formam-se também o grupo vinil terminal, o qual se encontra a 910cm^{-1} . Para quantificar a evolução dos grupos vinil terminais, foi utilizado um outro índice, Índice de Vinila – I.V. Para os poliésteres (PET e PETCRIS), além dos grupos carbonila e hidroperóxidos, foram analisados também as absorvâncias de grupos carboxílicos terminais a 3290cm^{-1} , a sua quantificação também é feita do mesmo modo das poliolefinas, através de um índice, Índice Carboxílico Terminal – I. C. T, tendo como pico de referência 2970cm^{-1} [Day & Wiles, 1972d].

$$\text{I. C.} = \text{área do pico a } 1720\text{ cm}^{-1} / \text{área do pico a } 2720\text{ cm}^{-1}$$

$$\text{I. V.} = \text{área do pico a } 910\text{ cm}^{-1} / \text{área do pico a } 2030\text{ cm}^{-1}$$

$$\text{I. C. T.} = \text{área do pico a } 3290\text{ cm}^{-1} / \text{área do pico a } 2970\text{ cm}^{-1}.$$

A Figura 3.8 mostra um exemplo de como foi feito os cálculos para obtenção destes índices, mostrando o espectro do PEBD exposto por 38 semanas.

3.8 Espectroscopia no Ultravioleta e Luz Visível - UV/VIS

As análises foram feitas com o intuito de observar mudanças na estrutura química do PET durante o período de exposição, mais especificamente o nível de amarelamento da amostra. Este nível de amarelamento é obtido pela densidade óptica (DO) da amostra em 400nm . A DO da amostra é calculada através do valores da absorvância em 400nm . Todas as análises foram feitas em um aparelho da Perkin Elmer – Lambda 6, com resolução de 2nm e velocidade de $300\text{nm}/\text{min}$. As análises foram feitas com as amostras no estado sólido.

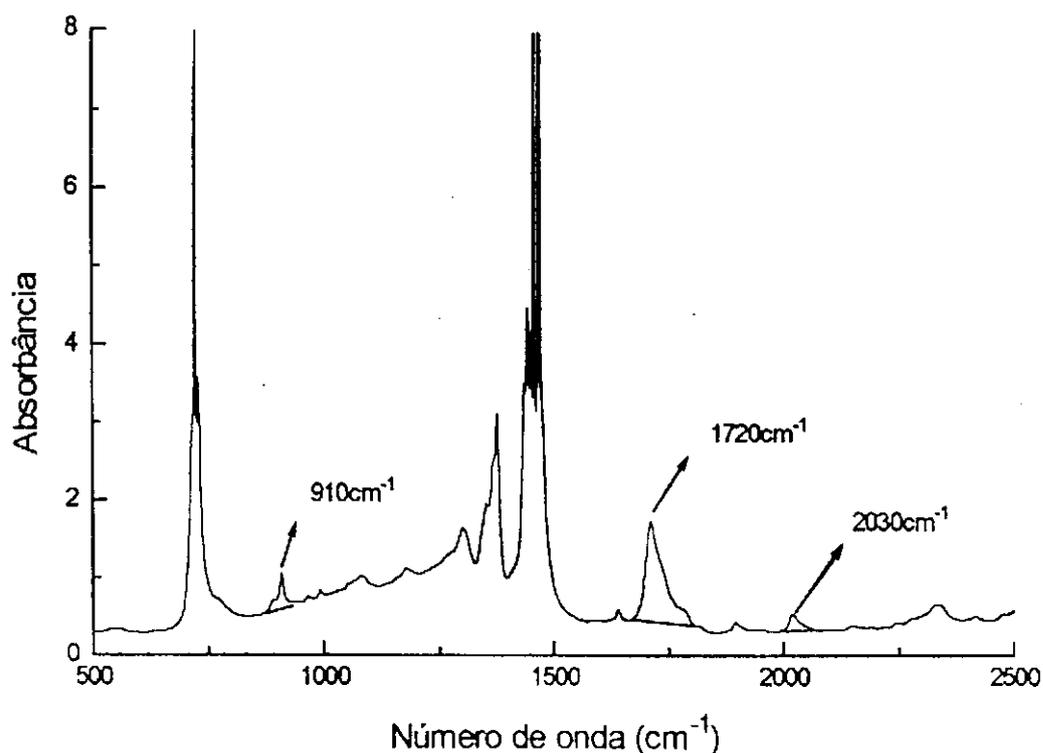


Figura 3.8 – Espectro do PEBD exposto por 38 semanas.

3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A caracterização das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados mecanicamente foi feita por MEV, a fim de verificar modificações no mecanismo de fratura dos polímeros. Especificamente, o PET e o PETCRIS, foram os únicos a serem analisados, a fim de esclarecer algumas dúvidas existentes quanto ao comportamento mecânico de ambos. As análises foram feitas na PUC - RJ. As amostras foram previamente recobertas com carbono, vistas em elétrons secundários, com aceleração do feixe entre 15-20kV. O microscópio é da marca Zeiss, modelo DSM 960.

3.10 Difração de Raios – X – DRX

As análises feitas por DRX, tiveram o intuito de comprovar as diferenças entre a morfologia das duas amostras de PET, uma amorfa e outra semi-

crystalina. Os difratogramas foram obtidos num equipamento da Siemens D 5000, com velocidade de $0,6^\circ/\text{min}$, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo da dissertação será dedicado a apresentação dos resultados obtidos durante toda etapa experimental. Para facilitar a leitura e o entendimento, este capítulo está subdividido em três partes: fotodegradação do PP, PE e PET. Do mesmo modo, em cada subdivisão, a apresentação dos resultados está subdividida de acordo com as propriedades monitoradas durante o período de exposição. Estas são: variações na massa molar - MFI, modificações na estrutura química do polímero - FTIR, propriedades mecânicas - RT e $\epsilon_{\text{máx}}$, propriedades térmicas - T_m , T_c e T_{ox} , e no caso do PET, incluímos as discussões feitas para modificações na coloração - UV-visível, e micrografias da superfície de fratura - MEV.

4.1 Fotodegradação do Polipropileno

4.1.1 Medidas de Índice de Fluides - MFI

Através das medidas de MFI, podemos obter de maneira indireta dados relativos a MM dos polímeros. Veremos a seguir que o comportamento de cada polímero é característico do processo degradativo de cada um deles, quer seja cisão de cadeias ou reticulações, ou até mesmo nenhuma modificação aparente.

Na Figura 4.1 podemos ver o comportamento do PP, no que diz respeito a variações de MFI. Devido ao alto número de cisão de cadeias, o valor do MFI aumentou bastante, chegando a valores que não puderam ser medidos, uma vez que o fluxo da massa polimérica pela matriz era muito rápido e descontínuo. De acordo com vários autores [Rabello, 1996 e O'Donnell et al, 1994], este tipo de comportamento já era de se esperar, uma vez que o processo dominante na degradação do PP é o de cisão de cadeias, principalmente pela presença do carbono terciário em sua estrutura.

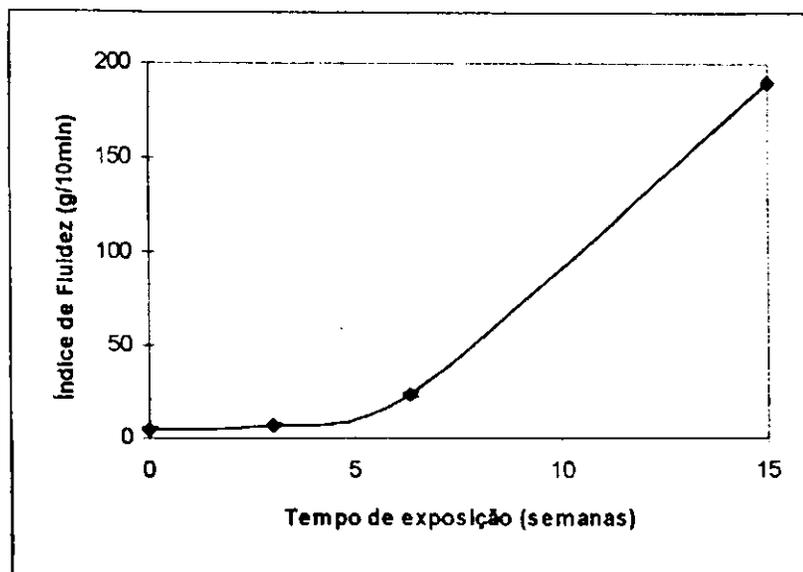


Figura 4.1 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV no MFI do PP.

4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

A avaliação das modificações químicas do PP foi feita através do I.C., como pode ser visto na Figura 4.2. A interpretação do teor de hidroxila é dificultada, 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].

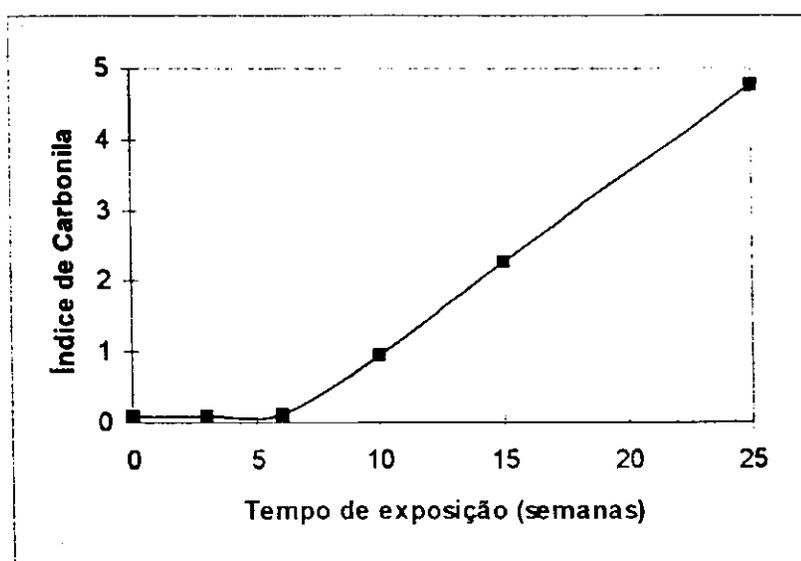


Figura 4.2 – Efeito do tempo de exposição no Índice de Carbonila do PP.

Através da Figura 4.2, pode-se notar que existe um tempo de indução de 6 semanas, seguido de um estágio de crescimento quase que linear nos valores de I.C. As reações de formação de grupos carbonila estão bem demonstradas na Figura 2.3. Com isto pode-se verificar que o processo de moldagem dos filmes não foi severo o bastante para provocar uma degradação térmica no polímero, apesar do valor inicial não ter sido igual a zero ($\sim 0,09$).

4.1.3 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas observadas neste trabalho foram resistência à tração (RT) e deformação na ruptura ($\epsilon_{m\acute{a}x}$). Foi observado o efeito do tempo de exposição nestas propriedades, como mostra as Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente.

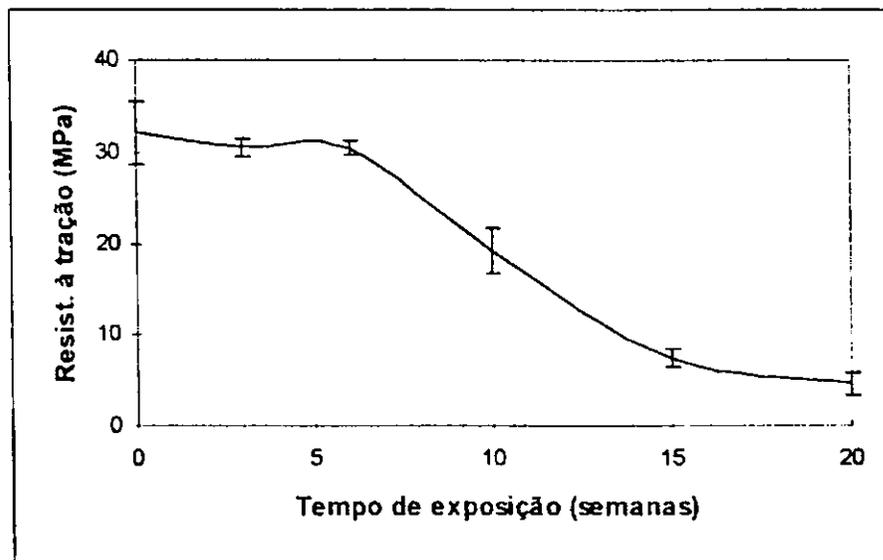


Figura 4.3 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na RT do PP.

Como mostrado na Figura 4.3, a RT do PP começa a diminuir fortemente a partir de 6 semanas de exposição. Este comportamento tem sido reportado por vários autores [Ogier et al., 1995; Rabello & White, 1997a], e a explicação dada baseia-se na cisão de cadeias principalmente na região das moléculas atadoras, que juntamente com a formação de fissuras superficiais faz com que haja uma

queda nos valores de RT. Esta suposição pode ser comprovada através dos dados de MFI e IC, como visto anteriormente. Junto com o aumento dos valores de MFI e IC, observa-se uma queda nos valores de RT.

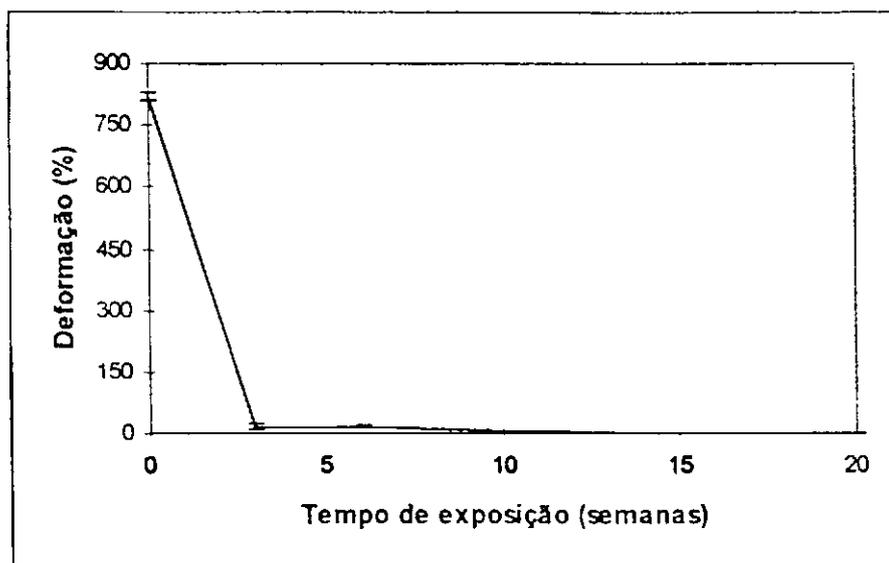


Figura 4.4 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na $\epsilon_{\text{máx}}$ do PP.

Do mesmo modo que a RT, a $\epsilon_{\text{máx}}$ diminui com o tempo de exposição, só que esta possui uma maior sensibilidade à cisão de cadeias, acarretando uma queda significativa nestes valores logo após o início das exposições (3 semanas). Em amostras não-expostas a $\epsilon_{\text{máx}}$ foi superior a 800%, característica observada em vários polímeros semi-cristalinos. Este comportamento é bem característico do PP, e facilmente encontra-se na literatura situações semelhantes [Ogier et al., 1995; Rabello & White, 1997a]. A explicação para este fato provém da mesma explicação dada à RT, modificando apenas a sensibilidade da $\epsilon_{\text{máx}}$, a qual responde mais rapidamente as cisões de cadeias.

Pode-se observar que as amostras expostas por mais de 20 semanas não foram ensaiadas mecanicamente, pois os filmes já se apresentavam muito frágeis, e fisicamente foi impossível fazer tais análises.

A Figura 4.5 ilustra a mudança de comportamento mecânico durante o período de exposição dos filmes de PP. Através desta Figura, pode-se notar que

o material não-exposto possui um comportamento altamente dúctil, com uma região elástica, seguida de escoamento e estrição do corpo de prova, e finalmente a ruptura, após uma grande deformação. Ao se comparar com o material exposto por 10 semanas, nota-se que não há mais a região de escoamento, passando de um comportamento dúctil para um frágil, onde apenas contém a região elástica, com a ruptura ocorrendo em tensões consideravelmente menores.

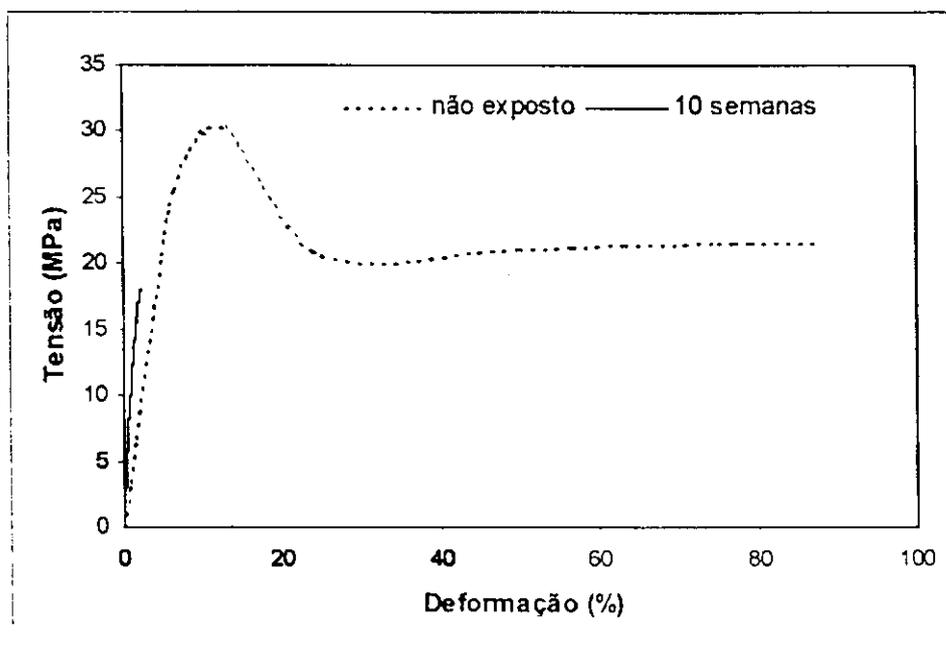


Figura 4.5 - Curva tensão x deformação do PP virgem e degradado.

4.1.4 Análise Térmica - DSC

Utilizou-se o DSC a fim de correlacionar as mudanças físicas ocorridas no polímero durante a fotodegradação. A Figura 4.6 mostra a influência do tempo de exposição na T_m durante a primeira e segunda fusão, T_{m1} e T_{m2} , respectivamente.

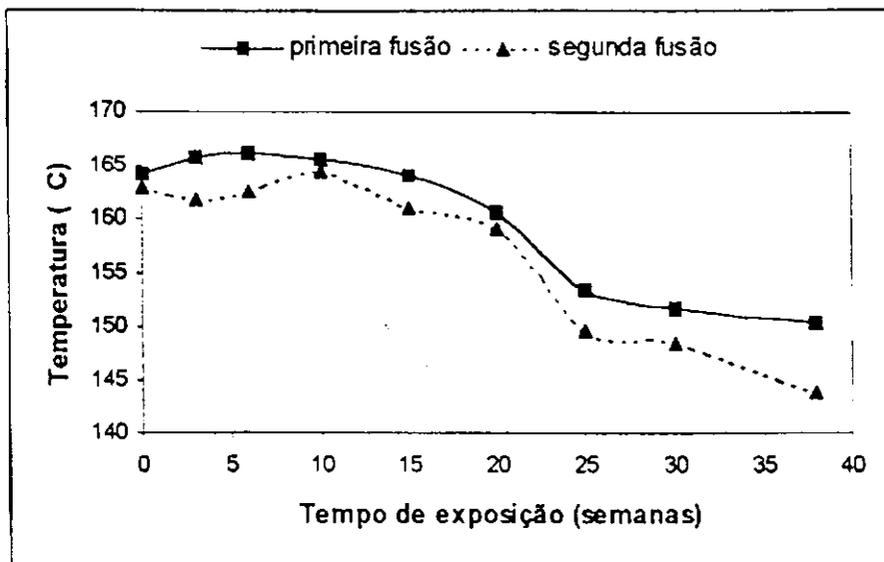


Figura 4.6 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na T_m das amostras de PP.

Os resultados indicam que existe uma tendência de diminuição nos valores de T_m com o tempo de exposição, tanto para a primeira (T_{m1}), quanto para segunda fusão (T_{m2}). Verifica-se que os valores de T_{m2} estão sempre abaixo dos de T_{m1} , este fato ocorre pois, na segunda fusão as imperfeições, como grupos carbonila e hidroperóxidos, estão presentes no interior dos cristais, já que participaram, após primeira fusão, da cristalização das moléculas poliméricas. Com isso, os cristais se tornaram menos perfeitos, e com temperaturas de fusão inferiores. A queda dos valores de T_{m1} , pode ser explicada pelo fato que durante o processo degradativo há cisões de cadeias, na superfície do cristal ocorre um aumento na energia livre. Através da Figura 4.7, este comportamento pode ser bem notado, além da diminuição da T_{m1} , os picos endotérmicos de fusão alargam-se com o tempo de exposição, confirmando a teoria da “quemi-cristalização”.

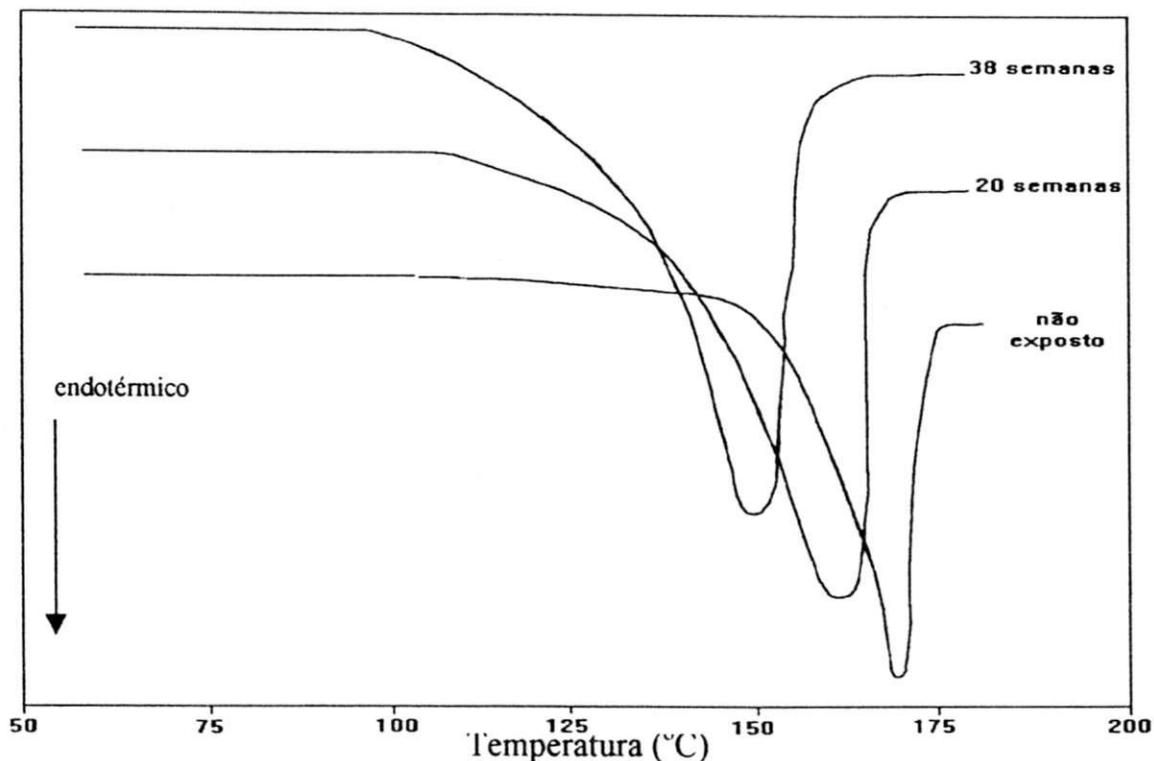


Figura 4.7 – Curva de análise térmica (primeira fusão) do PP.

No caso da temperatura de cristalização (T_c) nota-se através da Figura 4.8 que há um pequeno aumento inicial, seguido de uma redução a valores quase que constantes e equivalentes aos do material não-exposto, a partir de 10 semanas de exposição, mesmo tendo uma pequena tendência a diminuição dos valores em tempos prolongados (38 semanas). Uma explicação pode ser dada diante do fato que em etapas iniciais de exposição há uma mudança na estrutura do polímero, devido a formação de grupos cromóforos, e após um certo tempo de exposição há um acúmulo de grupos carbonila na estrutura, mas há uma saturação no que se trata da aceitação de grupos no interior dos cristais após primeira fusão.

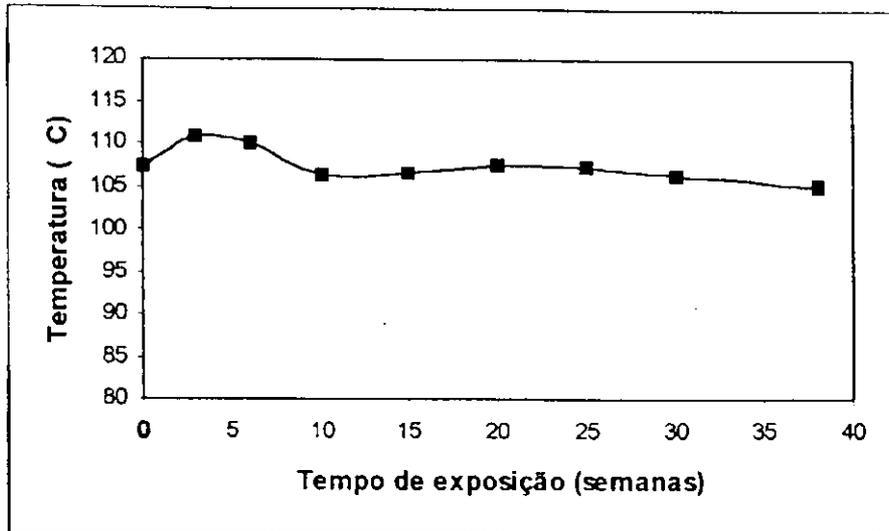


Figura 4.8 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na T_c das amostras de PP.

No caso da temperatura de oxidação (T_{ox}) pequenos tempos de exposição já conduzem a modificações bastante significativas (Figura 4.9). Como pode ser observado após 38 semanas de exposição houve uma queda bastante acentuada, cerca de 18%, isto pode ser explicado pela diminuição da MM (cadeias menores) e pela formação de grupos químicos sensíveis a temperatura (hidroperóxidos e carbonilas), que por sua vez durante o aquecimento do polímero conduzem a uma termo-oxidação mais acentuada.

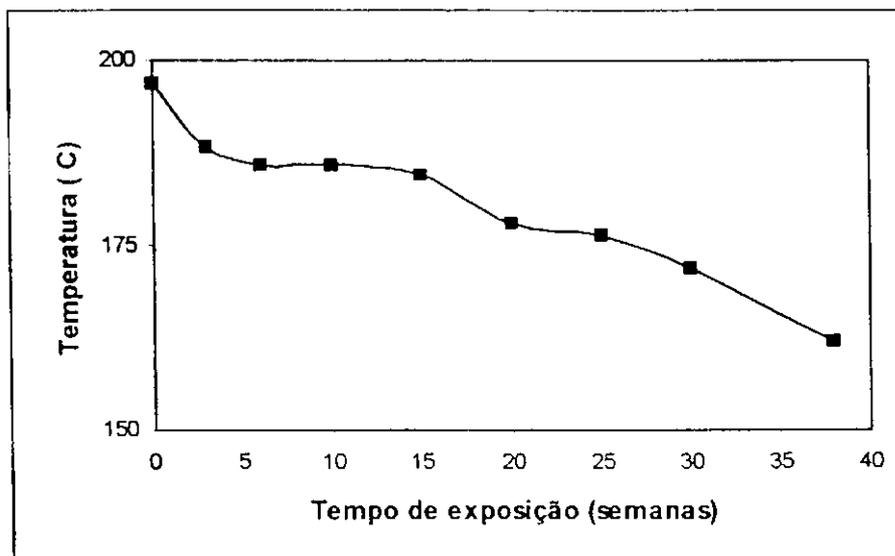


Figura 4.9 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na T_{ox} das amostras de PP.

4.2 Fotodegradação do Polietileno

4.2.1 Medidas de Índice de Fluidiez – MFI

Na Figura 4.10 pode-se observar que não ocorreu nenhuma mudança significativa nos valores de MFI do PEAD, demonstrando assim, que este polímero não atingiu estágios degradativos que levassem a um número significativo de cisões de cadeias ou de reticulações. Allen, [1995], mostrou que a instabilidade do PEAD diante da radiação UV está ligada à quantidade de grupos carbonila e hidroxila formados durante o processamento. Em dados posteriores, será visto que os dados de I.C. comprovarão o comportamento aqui encontrado.

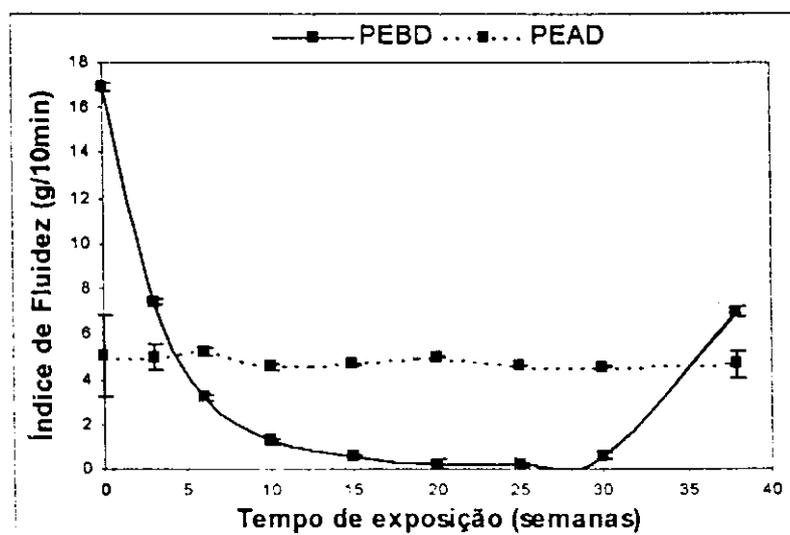


Figura 4.10 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV no MFI dos PE's.

O caso do PEBD é bem diferente do PEAD, enquanto o PEAD não sofreu quase que nenhuma alteração, os valores de MFI do PEBD variaram significativamente, como pode ser visto na Figura 4.10. No período inicial verificou-se que há uma diminuição destes valores, significando que houve um número maior de reticulações no processo degradativo e, em seguida, as cisões superaram, e os valores começaram a subir. Esta oscilação inicial é bem reportado na literatura por Allen [1995] e por Sánchez-Solis & Estrada [1996]. Allen utiliza a formação de gel como parâmetro de avaliação da quantidade de

reticulações formadas; observando no início das exposições um aumento no conteúdo de gel, e em seguida uma diminuição. Enquanto Sánchez-Solis & Estrada usaram os valores de Mw, para reportar as mesmas características.

4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

Na avaliação das modificações químicas do PEAD e PEBD, utilizou-se o índice de carbonila (IC) e o índice de vinila (IV), conforme descrito na seção 3.7.

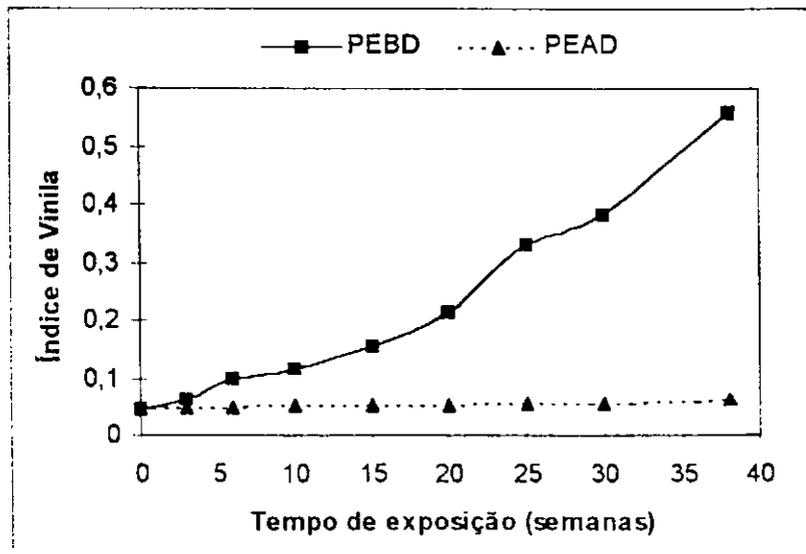


Figura 4.11 – Efeito do tempo de exposição no Índice de Vinila dos PE's.

Através da Figura 4.11, pode-se notar que o I.V. do PEAD apenas sofre oscilações em cima de um valor médio, com uma pequena tendência a um crescimento destes valores com o aumento no tempo de exposição. Este dado ajuda a confirmar a hipótese levantada sobre o PEAD, onde o tempo de exposição usado nesta pesquisa não levou a estágios degradativos suficientes para que houvesse modificações em sua estrutura química. No caso do PEBD, pode-se observar uma evolução significativa no I.V. com o tempo de exposição. Situação semelhante foi observado por Sánchez-Solis & Estrada [1996], os quais

observaram uma evolução tanto no I.V. como no I.C. do PEBD com o tempo de exposição à radiação UV. A Figura 4.12 mostra a evolução do I.C. do PEBD com o tempo de exposição, este comportamento assemelha-se ao citado por Sánchez-Solís & Estrada [1996], como reportado anteriormente. No caso do PEAD não houve o aparecimento da banda correspondente ao grupo carbonila.

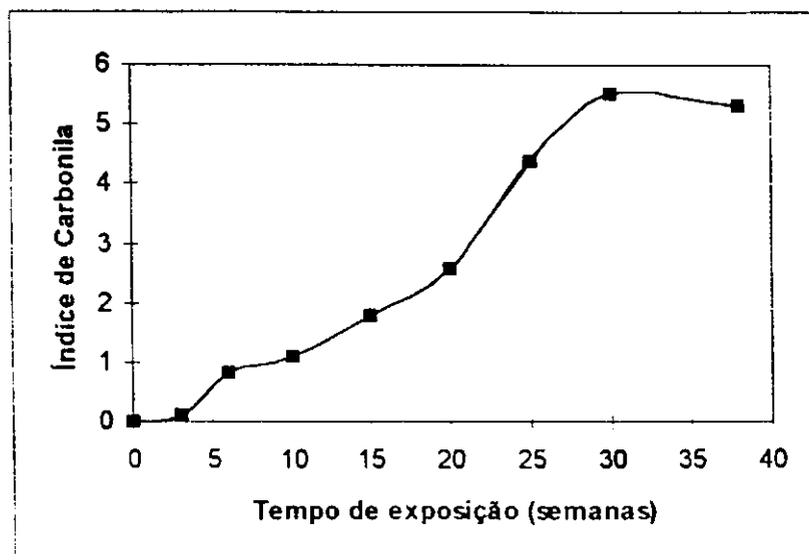


Figura 4.12 – Efeito do tempo de exposição no Índice de Carbonila do PEBD.

4.2.3 Propriedades Mecânicas

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram os valores de RT do PEAD e PEBD durante o processo degradativo, respectivamente. Como pode ser visto, os valores de RT tanto para o PEAD como para o PEBD variaram durante todo o período de exposição, porém esta variação não foi muito significativa, havendo de certo modo pequenas perdas seguidas de recuperações em seus valores anteriores, diferente do ocorrido com o PP. Diferente do PP, a estrutura do PEAD não possui carbonos terciários, os quais favorecem o processo degradativo. No caso do PEBD existe um certo número de carbonos terciários devido às ramificações existentes, porém pouco significativo quando comparado com o PP. De acordo com os dados de MFI, sabe-se que houve a formação de

reticulações durante o processo degradativo, porém estas foram insignificantes no que se trata de RT. Uma possível explicação para este fato pode está ligada ao processo competitivo entre cisão e reticulação, uma vez que mesmo ocorrendo reticulações, a qual acarretaria num aumento de RT, houve também cisões de cadeias, tornando a propriedade de RT não variável durante todo período de exposição.

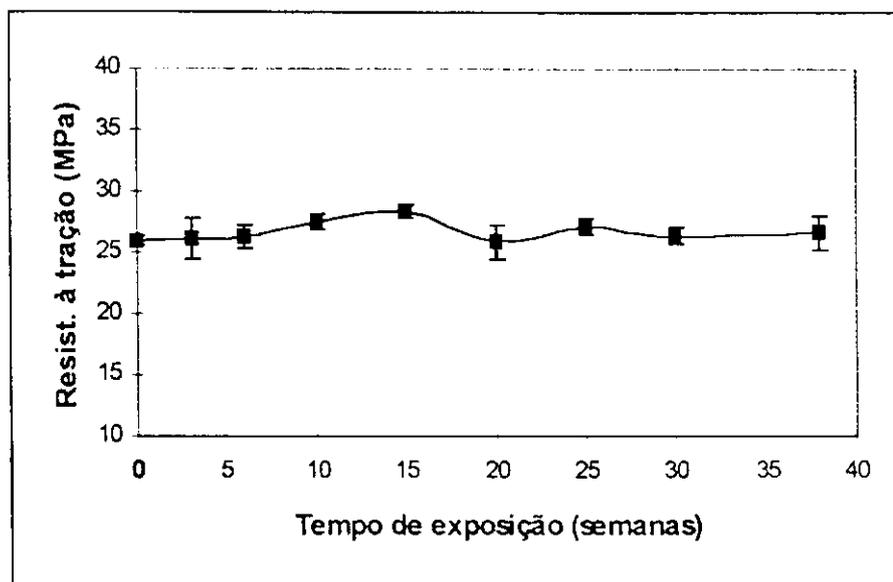


Figura 4.13 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na RT do PEAD.

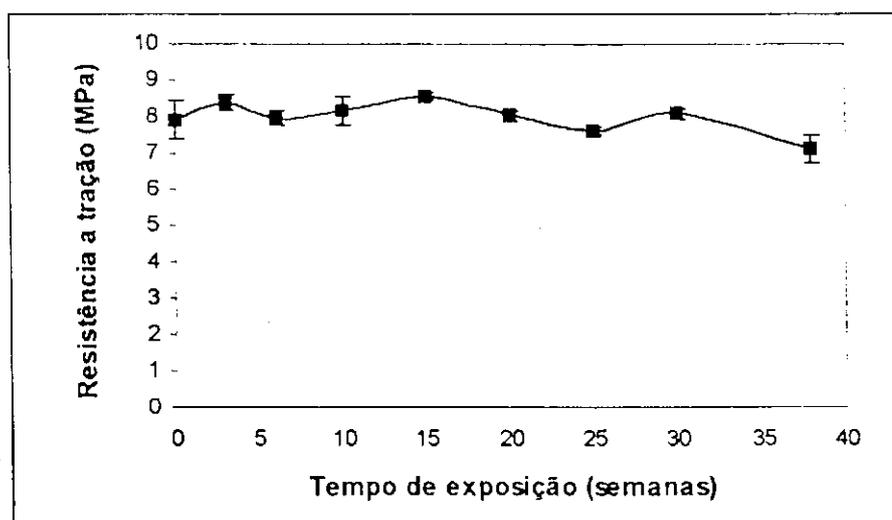


Figura 4.14 - Efeito do tempo de exposição a radiação UV na RT do PEBD.

Os valores de $\epsilon_{\text{máx}}$ do PEAD não estão na forma de gráficos devido a grande discrepância existentes entre eles, não podendo retirar nenhuma conclusão específica, como pode ser visto na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Efeito do tempo de exposição a radiação UV na $\epsilon_{\text{máx}}$ do PEAD.

Tempo de exposição	Média, $\epsilon_{\text{máx}}$	Desvio padrão, $\epsilon_{\text{máx}}$
Não-exposto	603,6	191
3 semanas	186,6	60,9
6 semanas	271	33,5
10 semanas	180,5	78,4
15 semanas	127,5	51,4
20 semanas	532,6	243,8
25 semanas	259,3	154,3
30 semanas	322,8	114,2
38 semanas	43,4	8,5

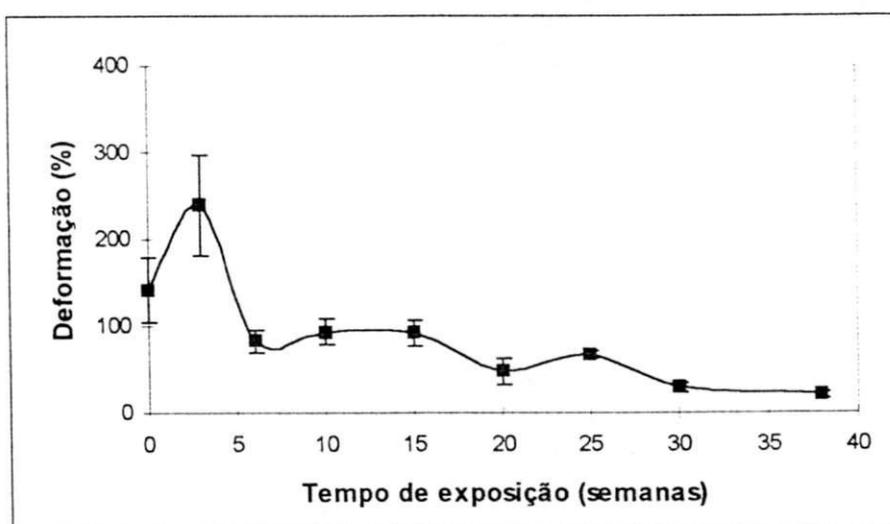


Figura 4.15 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na $\epsilon_{\text{máx}}$ do PEAD.

O efeito do envelhecimento natural na $\epsilon_{\text{máx}}$ do PEBD está mostrado na Figura 4.15. Nota-se que com 3 semanas de exposição houve um aumento na $\epsilon_{\text{máx}}$ seguido de uma tendência a diminuição destes valores. Resultados similares já foram reportados por outros autores [Tonikari et al., 1990], e estes dados foram atribuídos a formação de reticulações no estado inicial da fotodegradação, seguido de uma superioridade de cisões de cadeias. Confrontando estes dados com os de MFI, pode-se notar que a diminuição dos valores de MFI com o aumento de $\epsilon_{\text{máx}}$ no estágio inicial, não estão de acordo com o esperado. A queda dos valores de MFI, pode ter ocorrido durante o ensaio de MFI, ocorrendo uma termo-oxidação com uma maior formação de reticulações, e no estágio final das exposições a cisões de cadeias foi superior.

Nos Figuras 4.16 e 4.17 encontram-se comparativamente as curvas tensão x deformação do PEAD e PEBD durante o período de exposição. Pode-se notar que o comportamento do PEAD não modificou muito durante o período de exposição, o que aconteceu foi que os valores de $\epsilon_{\text{máx}}$ diminuíram com o tempo de exposição, mas, mesmo assim, houve uma grande discrepância nesses valores, tanto que não foram reportados como dados para análise. No caso do PEBD, da mesma forma, não houve modificações significativas, mas, apenas um decréscimo nos valores de deformação máxima foi observado, isto devido, provavelmente, à cisão das moléculas.

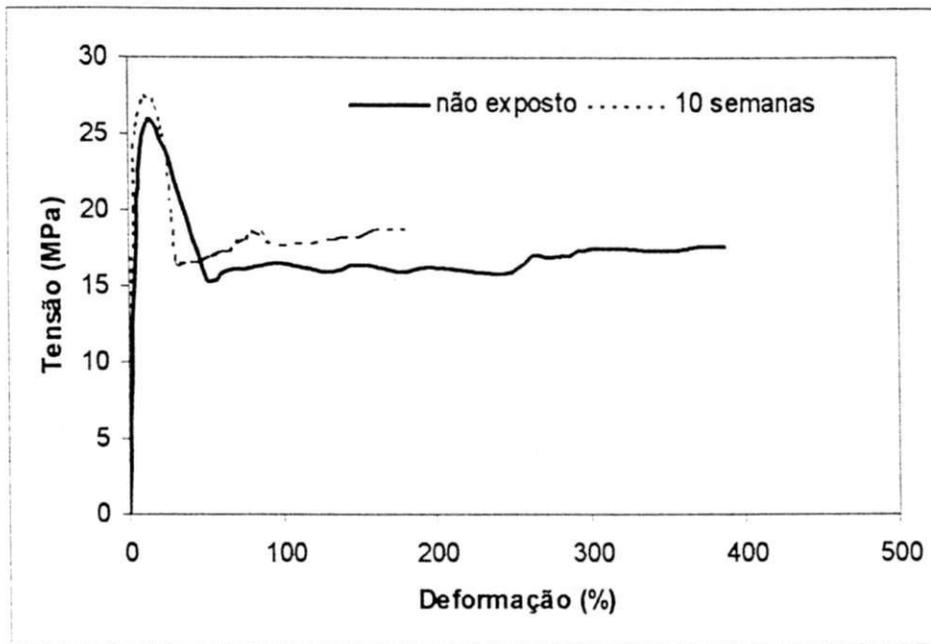


Figura 4.16 - Curva tensão x deformação do PEAD virgem e degradado.

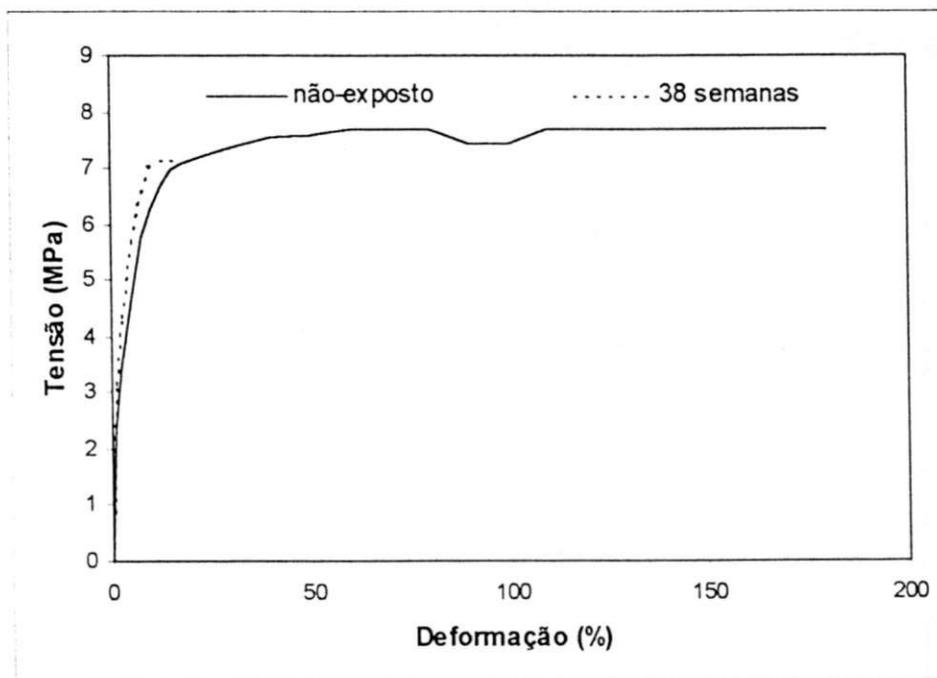


Figura 4.17 - Curva tensão x deformação do PEBD virgem e degradado.

4.2.4 Análise Térmica - DSC

A Figura 4.18 mostra a influência do tempo de exposição na T_m durante a primeira e segunda fusão, T_{m1} e T_{m2} do PEAD. Não ocorreram modificações significativas nos valores de T_{m1} e T_{m2} durante todo o tempo de exposição. Ao contrário do PP, os valores das duas temperaturas de fusão, não apresentaram grandes diferenças. Isto é facilmente entendido, uma vez que praticamente não houve nenhuma modificação na estrutura química do polímero, não interferindo assim, na cristalização do polímero, após a primeira fusão.

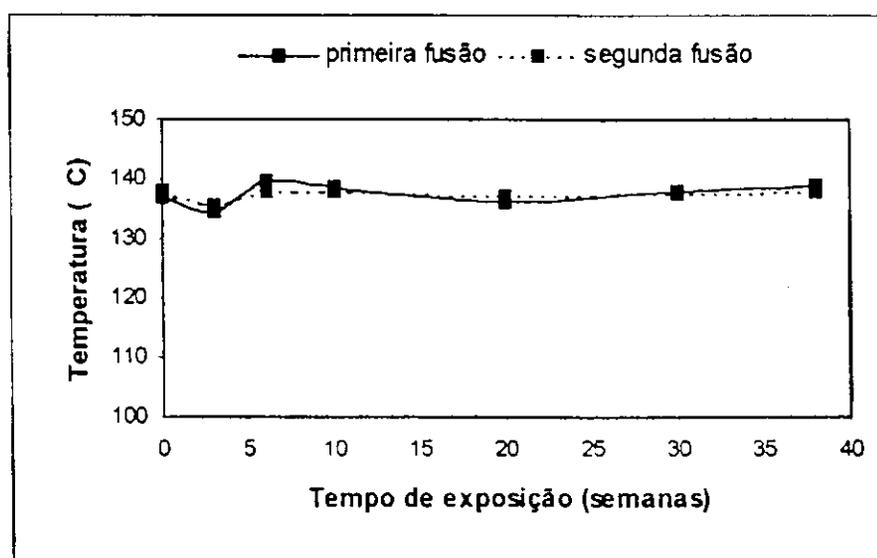


Figura 4.18 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV nas T_m das amostras de PEAD.

No caso do PEBD e tal como ocorrido com o PP, Figura 4.19, o que acontece é que a T_{m1} é quase sempre superior a T_{m2} , e as duas seguem em um processo de variação de valores, mas com uma pequena tendência a diminuição de ambas as T_m . O que pode ser observado, é que em 3 semanas houve uma diminuição, seguida de uma recuperação a 6 semanas, mais significativamente na T_{m2} . Com a formação de grupos carbonila e vinila, o comportamento do polímero após ser re-cristalizado se torna diferente, devido a inserção destes

grupos no cristais poliméricos, fazendo com que o comportamento durante a fusão seja diferenciado.

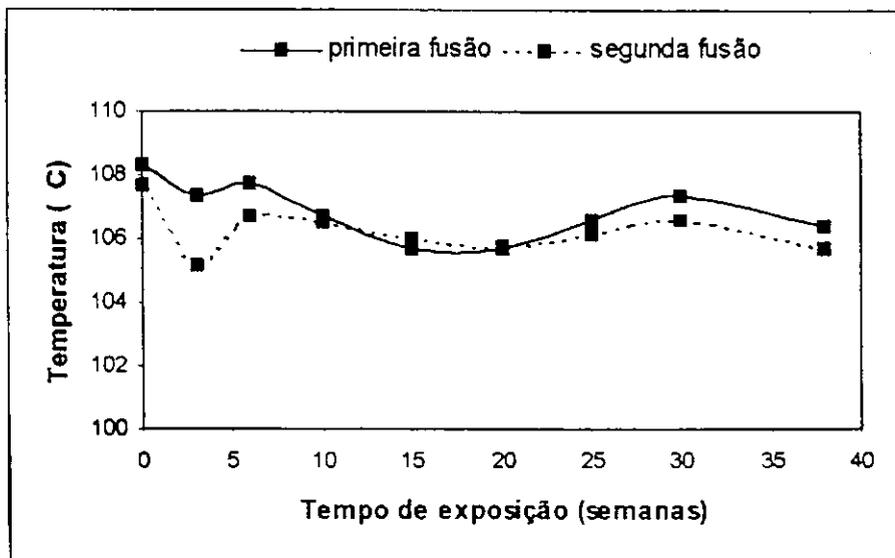


Figura 4.19 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV nas T_m das amostras de PEBD.

Em se tratando da temperatura de cristalização dos dois PE, PEAD e PEBD, não houve mudanças significativas em seus valores durante o processo degradativo, como pode ser visto na Figura 4.20. O nível de degradação ocorrido, até mesmo no PEBD, não foi suficiente para levar a modificações na T_c , uma vez que este parâmetro não possui uma sensibilidade tão grande quanto a temperatura de fusão cristalina, diante a modificações estruturais.

No caso da T_{ox} , do PEAD, Figura 4.21, existe uma pequena tendência a diminuição dos valores a partir de 25 semanas. Acredita-se que com um tempo maior de exposição, reflexos da fotodegradação seriam bem mais acentuados, já que com 38 semanas não houveram grandes modificações em sua estrutura. No caso do PEBD, Figura 4.22, variações são bastante claras. Em 10 semanas de exposição, houve uma pequena queda nos valores, porém, em seguida, houve uma tendência a um crescimento deste parâmetro com o aumento no tempo de exposição. Em confronto com os dados de MFI, o que poderia se esperar, é que

houvesse uma queda destes valores. Um explicação para este fato é que durante o aquecimento do polímero, na análise térmica, exista uma termo-oxidação, acarretando na formação de reticulações.

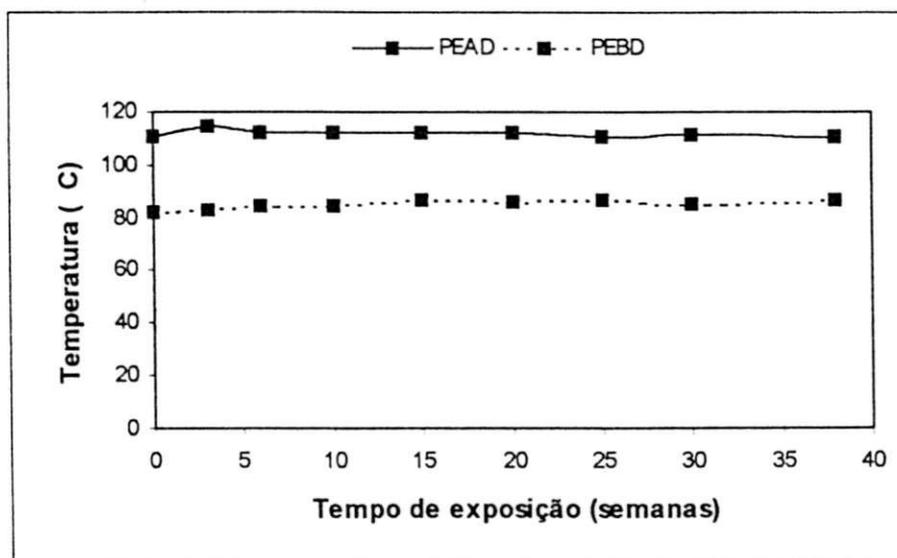


Figura 4.20 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na T_c das amostras de PEAD e PEBD.

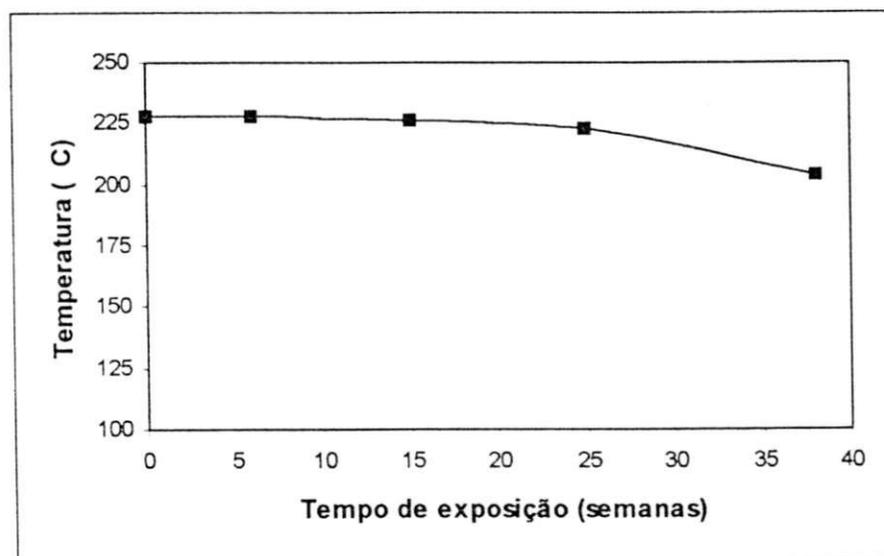


Figura 4.21 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na T_{ox} das amostras de PEAD.

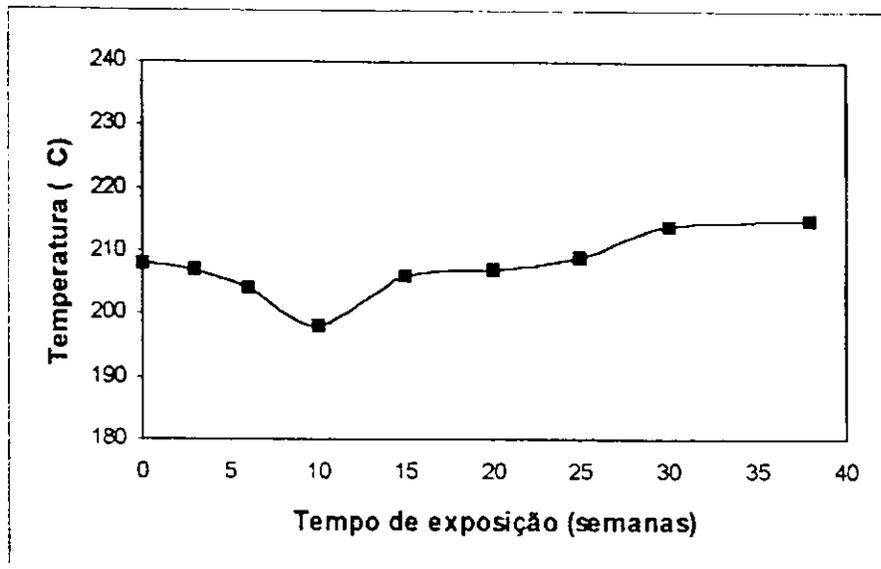


Figura 4.22 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na T_{ox} das amostras de PEBD.

4.3 Fotodegradação do Poli(tereftalato de etileno)

4.3.1 Medidas de Índice de Fluidez – MFI

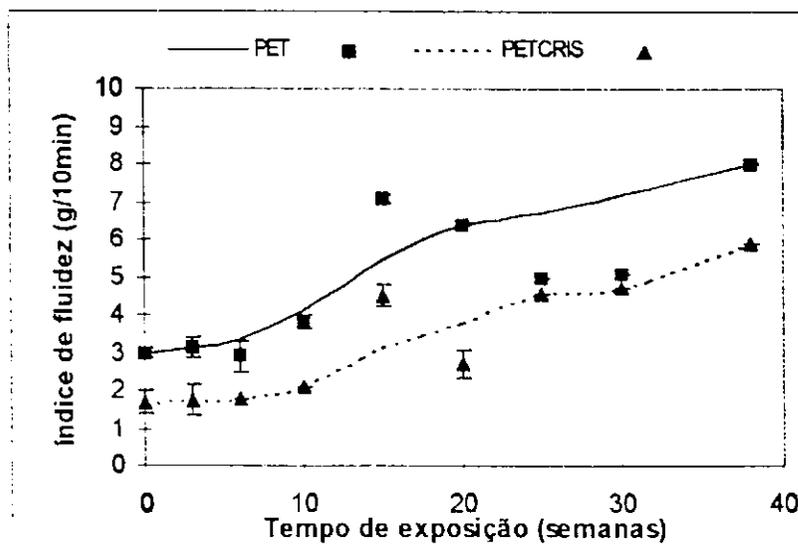


Figura 4.23 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV no MFI do PET.

Antes das análises feitas, as amostras de ambos os PET's foram postas na estufa para evitar a ocorrência de hidrólise durante o ensaio. Mas, como pode ser visto na Figura 4.23, houve uma tendência de aumento nos valores de MFI,

indicando que possa ter ocorrido cisões de cadeias durante o processo degradativo, e/ou que durante o ensaio tenha ocorrido cisão por hidrólise.

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

Foram feitos todos os espectros, tanto para o PET como para o PETCRIS, a fim de se verificar as modificações na estrutura química durante o período de exposição à radiação UV. Nenhuma mudança significativa foi observada nos espectros de transmissão, isto pode ser notado nas Figuras 4.24 e 4.25. Este fato já foi encontrado por outros pesquisadores [Day & Wiles, 1972d], e como foi citado anteriormente no Capítulo 2, a degradação de filmes de PET atinge apenas uma estreita região próxima a superfície da amostra, e quando se faz um espectro de transmissão em filmes espessos, como os utilizados neste trabalho, esta quantidade de material atingido se torna insignificante.

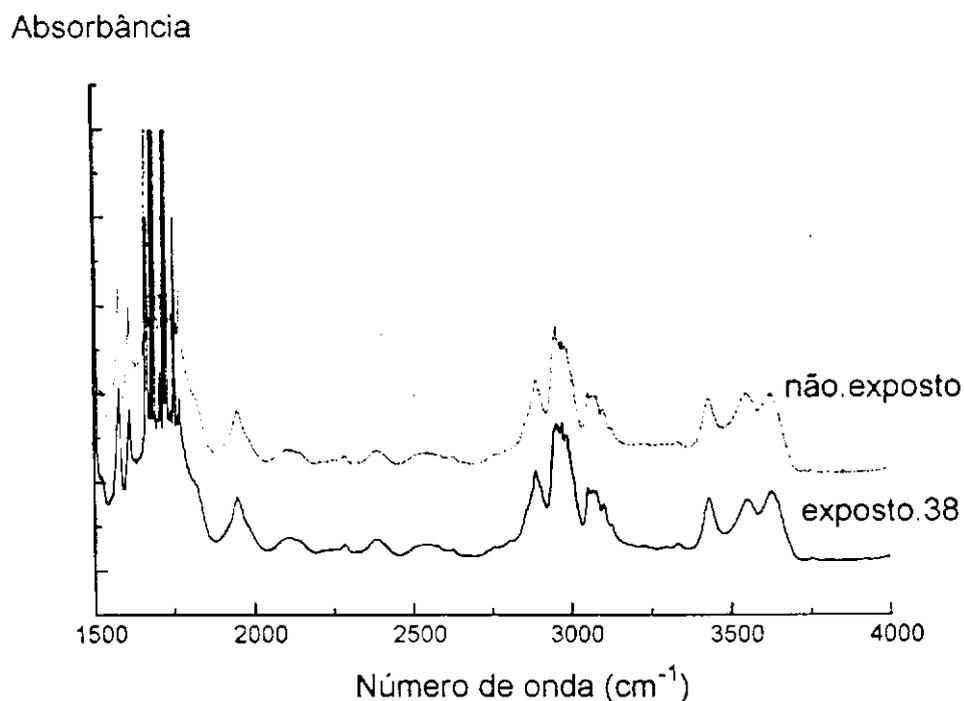


Figura 4.24 – Espectros de absorção no IV do PET não exposto e exposto a radiação UV por 38 semanas.

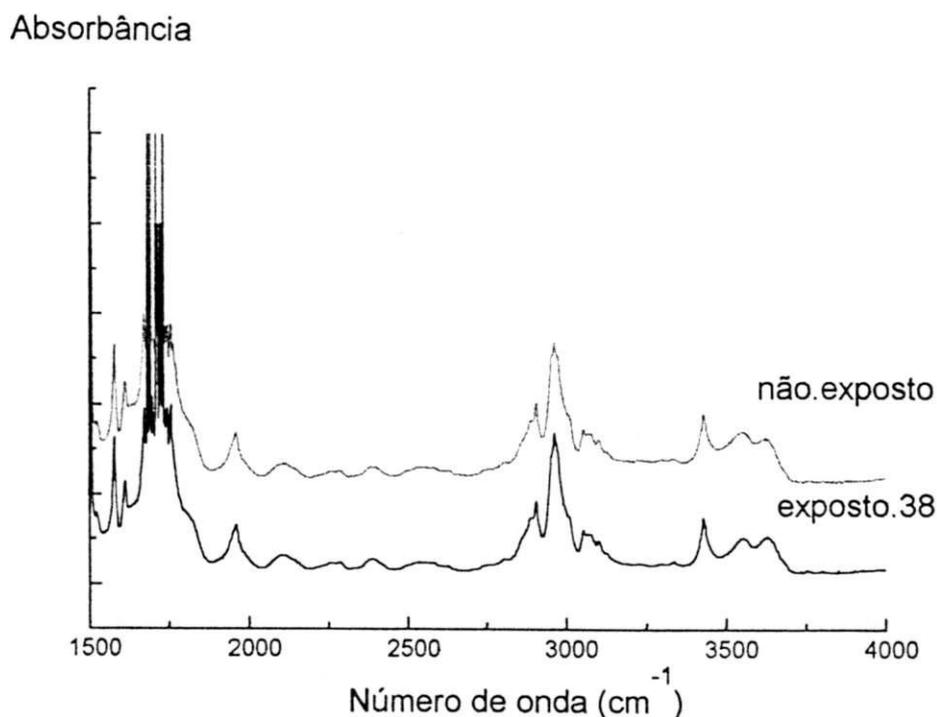
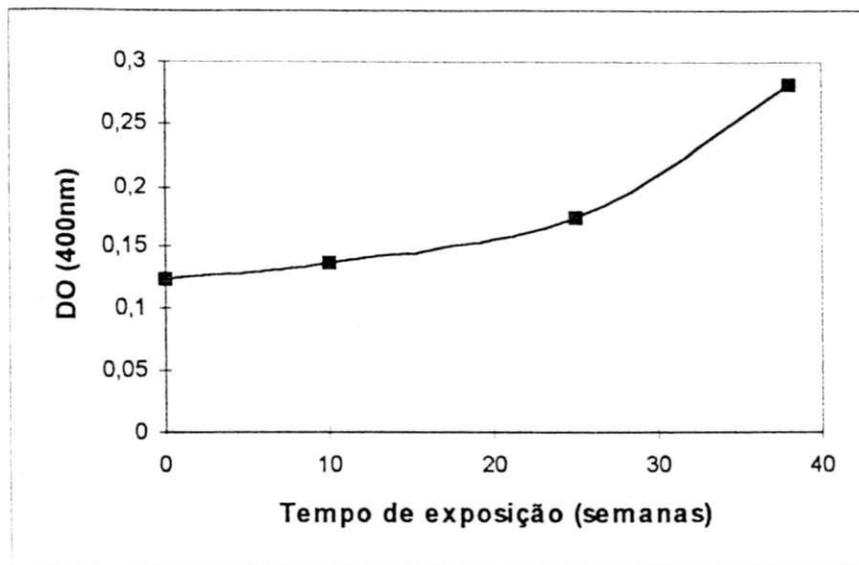


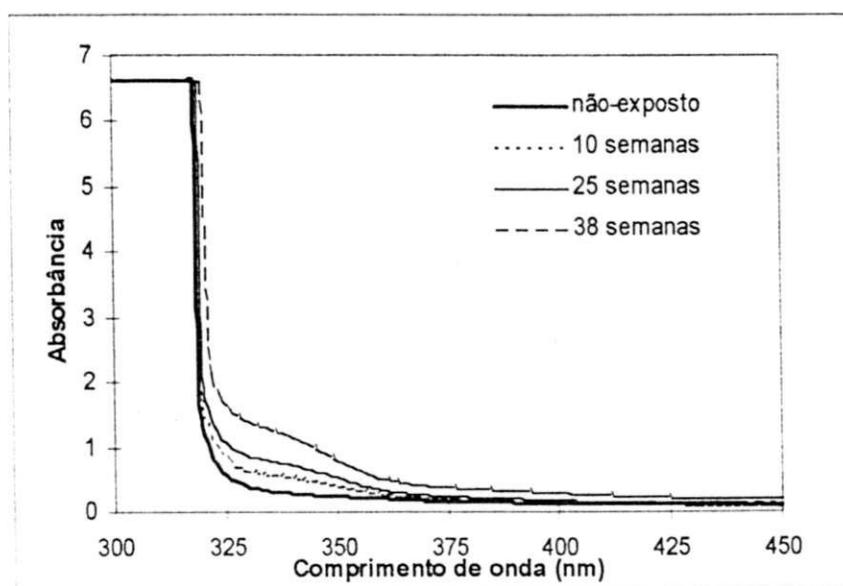
Figura 4.25 – Espectros de absorção no IV do PETCRIS não exposto e exposto a radiação UV por 38 semanas.

4.3.3 UV-Visível

Os dados de UV-visível foram obtidos apenas para as amostras do PET amorfo, uma vez que o PETCRIS, sendo opaco, absorve toda a radiação. A Figura 4.26 mostra a absorção a 400nm, indicando o nível de amarelamento na amostra (a), e os espectros de absorção (b) do PET. O que pode ser observado é que houve um aumento nesta absorção com o tempo de exposição. Indicando assim, que houve uma modificação na estrutura do polímero durante o período de exposição, que não foi observado em análises feitas por FTIR.



(a)



(b)

Figura 4.26 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV, no índice de amarelamento (a), e nos espectros de absorção (b) do PET.

4.3.4 Propriedades Mecânicas

Seguindo o mesmo roteiro de análises de propriedades mecânicas feitas para os demais polímeros, dados sobre a RT do PET e PETCRIS estão expostos nas Figuras 4.27 e 4.28, respectivamente.

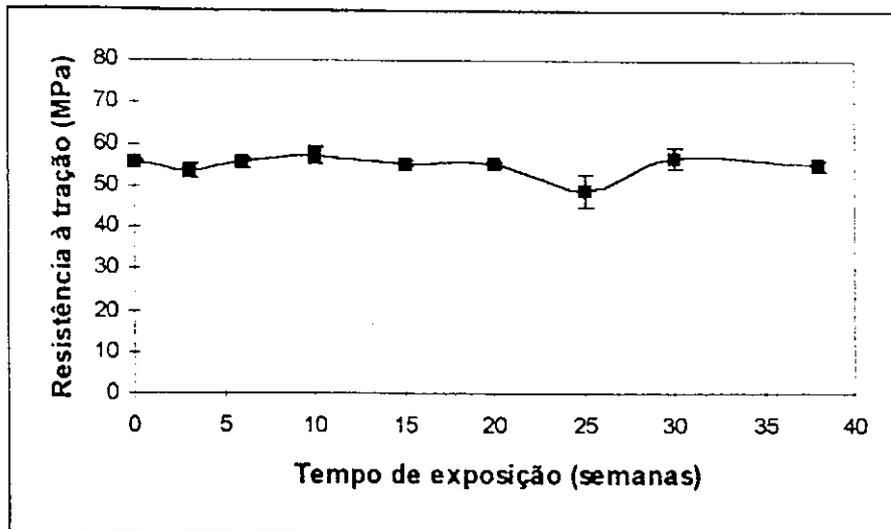


Figura 4.27 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na RT do PET.

O que se pode observar através destes gráficos é que a RT do PET durante todo o período de exposição sofreu pequenas oscilações, porém não sofreu nenhuma perda substancial quando comparada ao valor inicial das amostras não-expostas. No caso do PETCRIS há uma tendência de diminuição da RT com o tempo de exposição. Provavelmente esta tendência ocorre devido à cisão de cadeias, porém este fenômeno se acentua mais, em tempos mais longos, ao contrário do PP, onde pode ser observado tais modificações em tempos bem mais curtos de exposição. Este comportamento diferenciado entre os dois PET's já era de se esperar, uma vez que o PETCRIS apresenta um número maior de regiões cristalinas, as quais são mais vulneráveis ao processo degradativo no tocante a reflexos em propriedades mecânicas. Isto pode ser explicado diante do fato que quando ocorre cisões de cadeias numa região amorfa, a consequência disto não é tão agravante, mas em regiões de moléculas atadoras, o problema é bem mais acentuado, do mesmo modo que ocorreu com o PP.

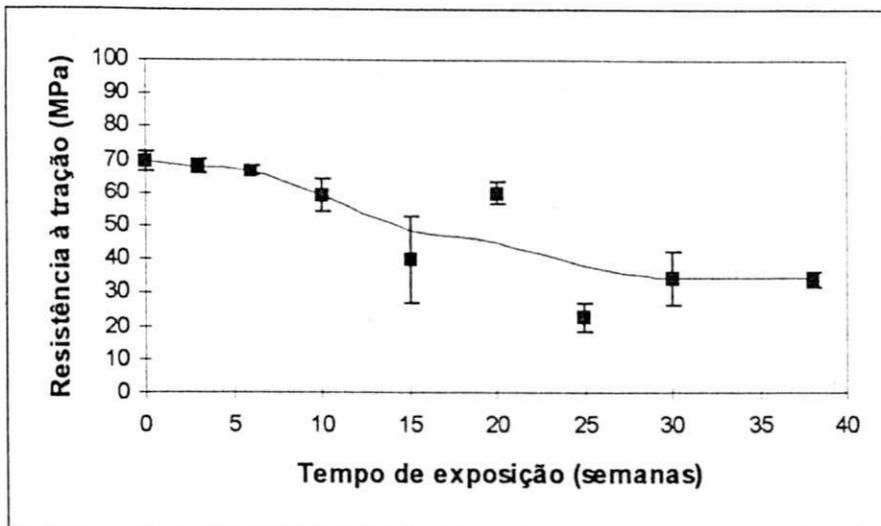


Figura 4.28 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na RT do PETCRIS.

Tratando da $\epsilon_{m\acute{a}x}$, pode-se notar que tanto para o PET como para o PETCRIS, existe uma tend\ecircncia a uma diminui\c7\ao com o tempo de exposi\c7\ao, havendo algumas oscila\c7\oes. Isto pode ser verificado nas Figuras 4.29 e 4.30. Estes dados demonstram a maior sensibilidade deste par\ametro em rela\c7\ao a RT, no que se trata de cis\c7\oes de cadeias.

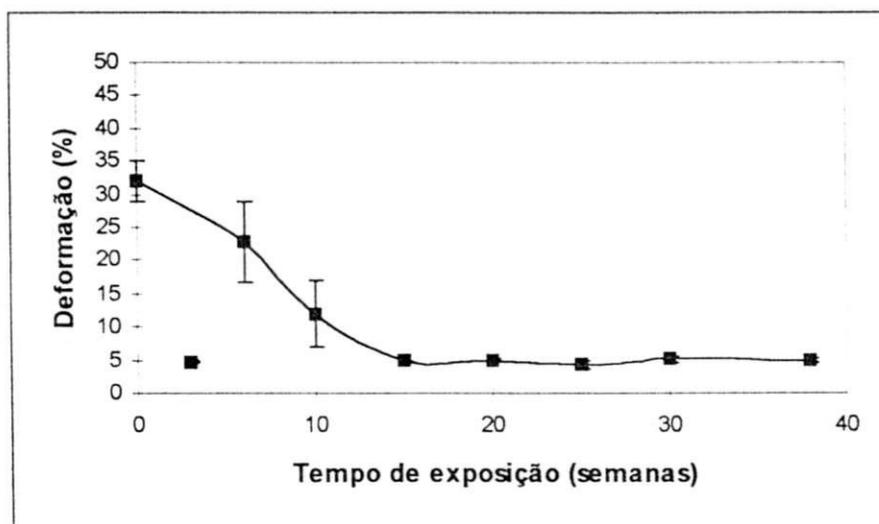


Figura 4.29 - Efeito do tempo de exposi\c7\ao \u00e0 radia\c7\ao UV na $\epsilon_{m\acute{a}x}$ do PET.

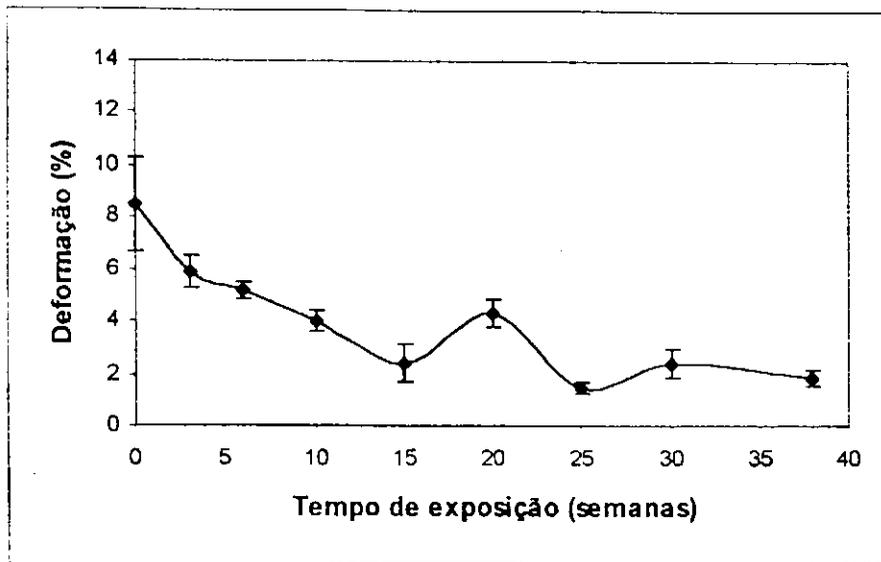


Figura 4.30 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV na $\epsilon_{\text{máx}}$ do PETCRIS.

Como pode-se notar, existem diferenças entre as amostras não-expostas do PET e do PETCRIS; os valores de RT são maiores para as amostras mais cristalinas ($\sim 70\text{MPa}$), enquanto para o material amorfo cerca de 56MPa , porém a $\epsilon_{\text{máx}}$ do PETCRIS ($\sim 8\%$) é inferior ao do PET ($\sim 31\%$). Estes resultados podem ser explicados principalmente pelas regiões cristalinas, as quais imprimem ao polímero maior resistência pela presença de moléculas atadoras, porém limitam a deformação do material quando submetido a esforços mecânicos.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Os dados anteriores puderam trazer informações importantes sobre o comportamento mecânico deste tipo de polímero, quer seja no estado amorfo ou semi-cristalino. As microscopias eletrônicas de varredura - MEV, auxiliarão no entendimento deste tipo de comportamento e de outras características deste polímero.

Através dos dados sobre propriedades mecânicas pode-se notar que o PETCRIS apresentou uma diminuição dos valores de RT, acompanhado do decréscimo dos valores de $\epsilon_{\text{máx}}$. Devido a isso, nós deteremos mais às micrografias deste tipo de polímero. A Figura 4.31 ilustra a diferenciação da

formação de fissuras na superfície exposta e não-exposta do PETCRIS da mesma amostra, exposta por 20 semanas. Nota-se que a superfície exposta possui um número bem maior de fissuras, mostrando-se com isso que mesmo em filmes com 300 μm de espessura existe um perfil degradativo na amostra.

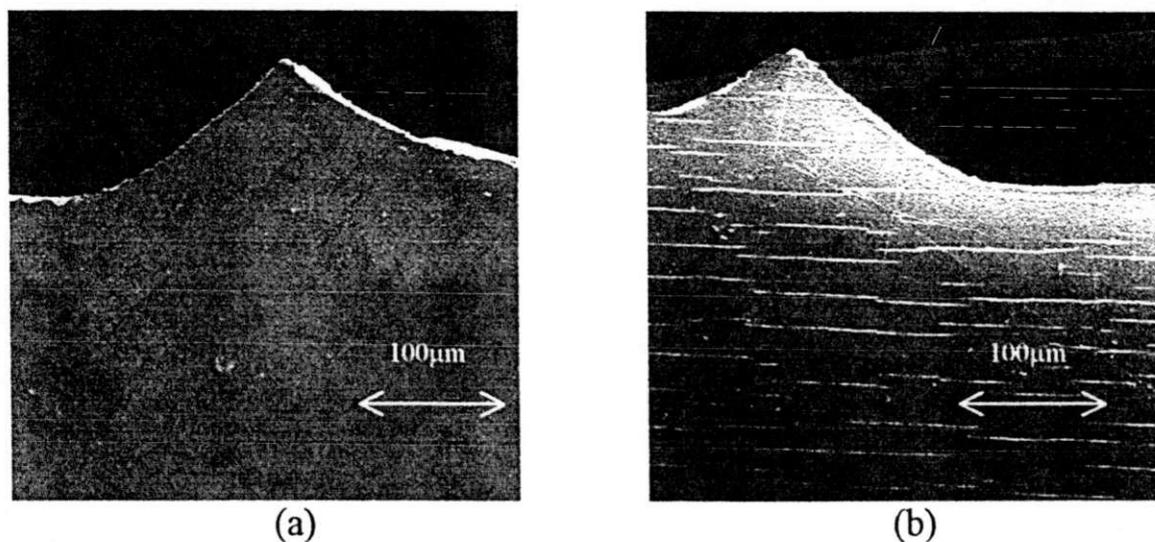


Figura 4.31 - Fissuras das superfícies não-exposta (a) e exposta (b) do PETCRIS exposto por 20 semanas.

A Figura 4.32 ilustra a modificação das características topográficas de fratura do PETCRIS com o tempo de exposição. Nesta Figura observa-se que num período de 38 semanas o campo de propagação de trincas torna-se facilitada, já que a superfície de fratura aparece quase sem “estrias”, enquanto o PETCRIS exposto por 15 semanas mostra uma zona de desvio de caminho de fratura. Esta diferença é consistente com o comportamento mecânico apresentado por estas amostras (Figura 4.28), onde o polímero exposto por 38 semanas apresentou RT inferior.

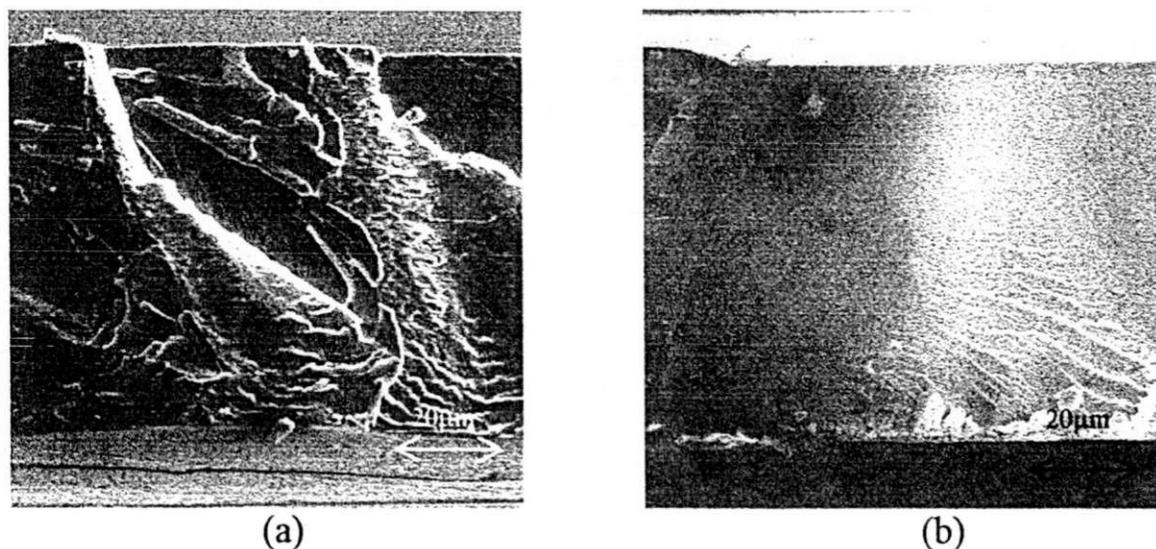


Figura 4.32 - Superfície de fratura do PETCRIS exposto por 15 (a) e 38 semanas (b).

Quando se compara o PET com o PETCRIS, nota-se uma diferença na formação das fissuras superficiais das amostras, já que o PET conserva as linhas de fluxo do processamento, e devido a maneira de obtenção do PETCRIS (prensagem) estas linhas desaparecem. Este fato pode ser bem notado na Figura 4.33, onde ilustra a formação das fissuras do lado em contato direto com a radiação UV para o PET e PETCRIS exposto por 38 semanas.

Uma outra comparação que pode ser feita diz respeito à superfície de fratura; a Figura 4.34 ilustra bem este fato, demonstrando o comportamento distinto das duas amostras, uma com um campo de propagação de fissuras bem favorável, PETCRIS, e a outra com a presença de um grande número de “estrias”, provocando desvios e/ou barreiras no campo de propagação de fissuras, PET. Novamente, estas diferenças são consistentes com os valores obtidos de RT. A comparação das superfícies expostas do PET e PETCRIS (Figura 4.33) mostra uma grande diferença no padrão de fissuramento, com o PET apresentando fissuras preferencialmente horizontais e o PETCRIS com fissuras aleatórias. A orientação preferencial do fissuramento do PET pode ser

devido às linhas de fluxo de extrusão, que geram uma orientação molecular no sentido da extrusão ⁽¹⁾. Como observado por Rabello e White [1996a], o fissuramento de polímeros degradados ocorre preferencialmente no sentido paralelo à orientação molecular. Este efeito pode ter sido intensificado pela solicitação mecânica, que induz o fissuramento no sentido perpendicular ao da aplicação da força. No caso do PETCRIS as linhas de fluxo são perdidas durante a preparação da amostra (150°C) e, portanto, um fissuramento aleatório é obtido.

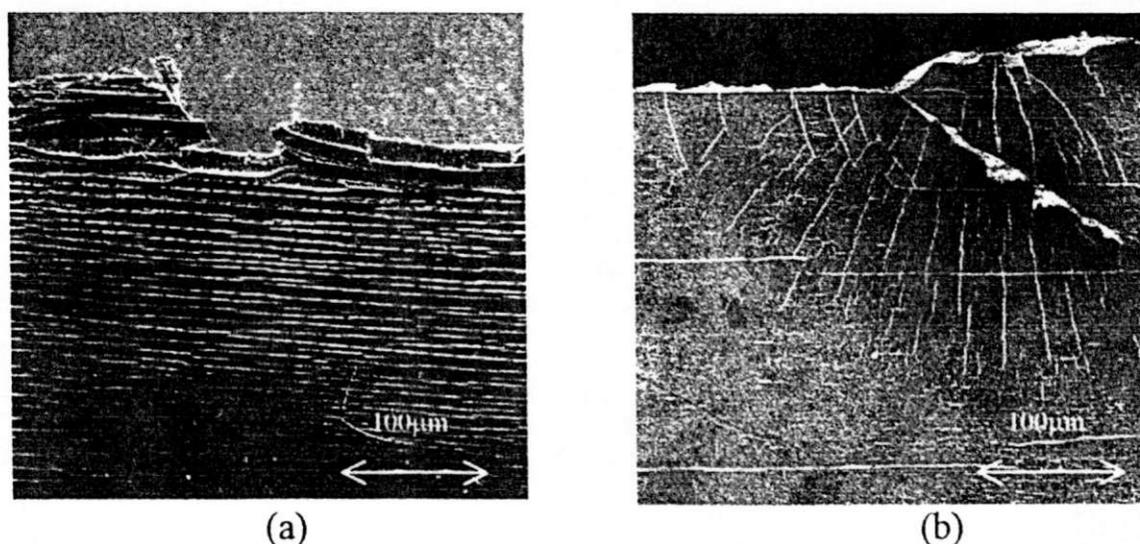


Figura 4.33 - Fissuras superficiais do PET (a) e PETCRIS (b) expostos por 38 semanas.

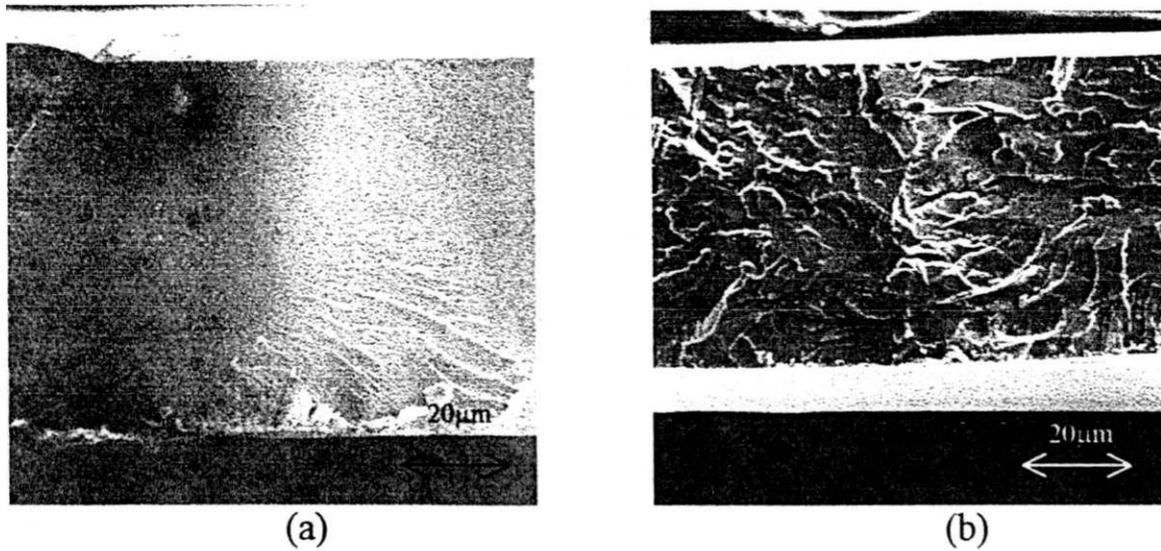


Figura 4.34 - Superfície de fratura do PETCRIS (a) e PET (b) expostos por 38 semanas.

4.3.5 Análise Térmica - DSC

Análises através de DSC foram feitas para o PET e PETCRIS, seguindo o mesmo procedimento utilizado para os demais polímeros. As Figura 4.35 e 4.36 mostram a influência do tempo de exposição na T_m durante a primeira e segunda fusão, T_{m1} e T_{m2} do PET e PETCRIS, respectivamente.

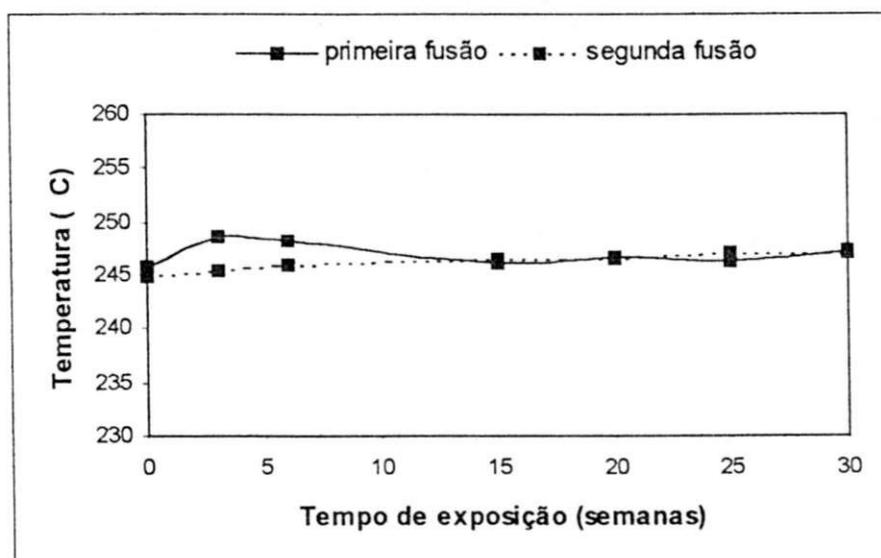


Figura 4.35 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV nas T_m das amostras de PET.

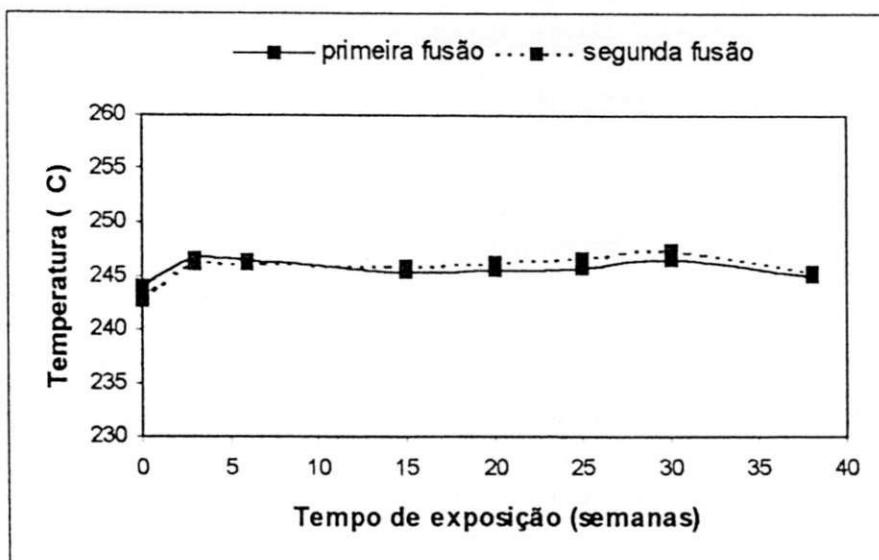


Figura 4.36 - Efeito do tempo de exposição à radiação UV nas T_m das amostras de PETCRIS.

Pode-se observar que os dois tipos de PET não apresentaram grandes modificações quando comparados com os valores iniciais. Isto pode ser observado tanto na primeira quanto na segunda fusão, sendo que as T_{m1} sempre superiores a T_{m2} . Com isso, supõe-se que o tempo de 38 semanas não foi suficiente para modificar, significativamente, a estrutura, como um todo, dos dois tipos de PET, uma vez que as análises foram realizadas com amostras com espessuras de $300\mu\text{m}$.

Capítulo 5

Discussões Gerais

Após todos os resultados obtidos na etapa experimental serem apresentados, pode-se verificar que a radiação UV, juntamente com outras variáveis ambientais (umidade relativa, temperatura, etc.), possui forte influência na fotodegradação de materiais poliméricos, sendo que, dependendo da estrutura do polímero, este responderá de maneira diferente a tais variáveis.

Modificações na massa molar dos polímeros foram observadas através das análises de MFI, notando-se que os polímeros aqui utilizados possuem comportamentos distintos. No caso do PP, houve uma diminuição na MM, enquanto que para o PEBD, houve variações deste parâmetro. Este comportamento no PEBD já era esperado, uma vez que outros pesquisadores já haviam observado que este polímero apresenta, durante o período inicial do processo fotodegradativo, uma maior número de reticulações formados. Para o PEAD, este parâmetro não apresentou variações significativas durante todo o período de exposição. Tanto para o PET como para o PETCRIS, este apresentaram um aumento neste parâmetro, porém não está claro se estas alterações foram causadas por cisão de cadeia proveniente do processo degradativo, ou se por hidrólise.

Sabe-se que durante o processo fotodegradativo ocorrem algumas reações que geram diferentes grupos químicos na cadeia polimérica, e estas modificações foram detectadas através de FTIR, essencialmente na observação de picos referentes a grupos carbonila e grupos vinílicos. Em relação a poliolefinas, notou-se, que com exceção do PEAD, houve um crescimento contínuo durante o período de exposição do índice de carbonila nas amostras de PP e PEBD; e em se tratando do índice de vinila para os PE's, este cresceu consideravelmente para o PEBD, e semelhante ao IC, o não houve reflexos para

o PEAD. Este comportamento do PEAD, pode ser entendido como consequência da ausência de grandes quantidades de carbono terciário na cadeia polimérica. A detecção de grupos químicos para os PET's foi limitada, já que as mudanças ocorrem apenas na camada superficial, e quando se faz um FTIR, pequenas modificações tornam-se insignificantes em relação a todo o polímero. As análises com UV/VIS demonstraram que o PET sofreu algumas mudanças, devido a variações na absorbância a 400nm, durante o período de exposição. Não foi possível dados para o PETCRIS pois a amostra absorvia toda radiação, por essa ser opaca. Ficou claro, portanto, que durante o processo degradativo o PET apresentou variações na sua estrutura química.

Reflexos destas modificações na MM e estrutura química, foram observadas nas propriedades mecânicas. Para o PP os valores de RT e $\epsilon_{\text{máx}}$ decresceram consideravelmente com o tempo de exposição. Para os PEBD estas modificações não foram suficientes para atingir os valores de RT, porém para $\epsilon_{\text{máx}}$ tais reflexos foram observados, por essa propriedade ser mais sensível a cisões e reticulações de cadeias. No caso do PEAD não houve variações significativas nos valores de RT e $\epsilon_{\text{máx}}$, o que é consistente com os dados de MFI e FTIR, indicando que sob as condições experimentais adotadas, este polímero não teria adquirido degradação significativa. No caso do PET, os valores de RT permaneceram em torno de um valor médio, enquanto que para o PETCRIS, houve uma diminuição com o tempo de exposição. Este fato pode ser explicado já que a cisão das cadeias atadoras nas regiões cristalinas ser bem mais prejudicial para as propriedades mecânicas do que a ruptura de cadeias de regiões amorfas. Além do que, nesta região há uma maior concentração de grupos cromóforos. Os valores de $\epsilon_{\text{máx}}$ responderam da mesma maneira, ou seja, diminuíram com o tempo de exposição, fortalecendo a hipótese que esta propriedade é mais sensível que a RT em polímeros semi-cristalinos, qualquer que seja a região que as cisões ocorram. A fim de elucidar o comportamento mecânico dos PET's, foram feitas MEV nas amostras após os ensaios

mecânicos. Com este tipo de ferramenta, observou-se que houve uma diferenciação de comportamento para os dois tipos de poliéster, no que se trata de fissuramento superficial e mecanismo de fratura.

Quanto às propriedades térmicas, pode-se verificar que o conjunto de modificações, quer seja na MM ou na estrutura química dos polímeros, refletiram claramente nas temperaturas de fusão cristalina, T_{m1} e T_{m2} , T_c e T_{ox} . Fica claro que quando ocorre cisão de cadeias as T_m tendem a sofrer uma diminuição dos seus valores, caso do PP; para os casos do PEAD, PET e PETCRIS, as mudanças não foram suficientes para atingir este parâmetro. Em especial, o PEBD, oscilou bastante, devido a formação de reticulações no início do processo fotodegradativo, seguido de um maior número de cisões. Porém, este maior número de cisões não foi suficiente para atingir de forma significativa as T_m . No caso da T_c , esta não sofreu nenhum tipo de reflexos diante de tais mudanças, em geral tornaram-se quase que constantes com o passar do tempo de exposição. Para as temperaturas de oxidação, T_{ox} , notou-se que a cisão de cadeias leva a um contínuo decréscimo deste parâmetro, o que aconteceu com o PP. Para os polímeros que não foram atingidos fortemente pelo processo fotodegradativo, este se tornou quase que invariável, fato ocorrido com o PEAD. Em especial, o PEBD, se comportou diferente do que se era esperado, mas, provavelmente, durante o aquecimento na análise térmica deve ter ocorrido algum tipo de reação termo-oxidativa que culmine em formação de reticulações.

Ao se comparar os comportamentos das poliolefinas, nota-se que a presença do carbono terciário em toda molécula de repetição do PP, o conduz a ter um caráter mais propício a fotodegradação. Como o PEAD não possui na sua estrutura regular a presença significativa de carbonos terciário, este comportou-se de maneira adversa ao PP, não sofrendo quase que nenhuma mudança em todo o período de exposição utilizado neste trabalho. O PEBD se comportou de maneira intermediária, uma vez que este possui carbono terciário em sua estrutura, quando da existência de ramificações.

Em se tratando de PET, verificou-se que mantendo-se a estrutura, e modificando-se o estado cristalino, pode-se ter comportamento distintos diante da radiação UV.

CAPÍTULO 6

Conclusões

Seguindo o objetivo principal deste trabalho, de investigar o comportamento de polímeros semi-cristalinos quando expostos à radiação UV em condições naturais, através de modificações em propriedades físicas e químicas, pode-se retirar algumas conclusões sobre aspectos degradativos dos polímeros utilizados. Deve-se, antes de tudo, ter em mente que os polímeros utilizados apresentam diferenciações entre eles, em termos de estrutura química e morfologia. Esclarecendo, teve-se no grupo das poliolefinas o PP, com a presença do grupo metil como substituinte, diferente do PEBD e PEAD, que não apresentam tal substituinte, e com isso, isento de um carbono terciário em cada unidade repetitiva; porém no caso do PEBD este carbono aparece quando na presença de ramificações na cadeia. E no caso dos poliésteres, teve-se o diferenciamento no estado cristalino da amostra, sendo um amorfo (PET) e outro semi-cristalino (PETCRIS). Diante disso, abriu-se uma série de pontos a serem discutidos e analisados durante a etapa experimental da pesquisa.

Em termos de variações na MM, pode-se verificar que a cisão de cadeia durante o processo degradativo foi fenômeno claro no caso do PP, PET e PETCRIS, enquanto que para o PEAD, o tempo de exposição de 38 semanas não foi suficiente para tais conclusões. No caso do PEBD, observa-se que este oscila em um período inicial com reticulações seguido de cisões de cadeias.

Dados sobre modificações na estrutura química foram essenciais para fortalecer as conclusões obtidas por MFI, quanto à tendência de degradação de cada tipo de poliolefina investigada. Como para o PET, FTIR não foi suficiente para detectar as modificações, e tais modificações foram observadas através de UV/VIS, conclui-se que a degradação deste se concentra em camadas superficiais, mesmo em amostras com espessuras relativamente pequenas.

Através dos dados de RT e $\epsilon_{\text{máx}}$, nota-se que as modificações na MM e estrutura química do polímero, atinge diretamente estas duas propriedades. Porém, o nível em que essas propriedades são atingidas diferiu de polímero para polímero. No caso do PP, bastou apenas 3 semanas para se observar grandes modificações, enquanto que para o PEAD e PET, mesmo com 38 semanas, não se observou nada muito significativo. Com isso, pode-se concluir que dependendo da estrutura química do polímero, e de seu estado cristalino, pode-se ter um polímero altamente resistente à radiação UV, como pode-se ter um polímero que facilmente é atingido pelo processo degradativo.

Por fim, após todas observações terem sido feitas, fica claro notar o caráter diversificado que o processo degradativo possui, quando este é comparado sob diferentes polímeros. Estrutura química, estado cristalino e condições ambientais são fatores essenciais para predição do comportamento do polímero diante de um processo fotodegradativo, e isto foi observado nesta pesquisa. Houve polímeros com pouca sensibilidade à radiação UV, e outros com uma sensibilidade apuradíssima. Estas características devem ser levadas em consideração quando da aplicação destes polímeros em ambientes externos, tornando-se muitas vezes necessário a aplicação de aditivos estabilizantes para retardar o processo oxidativo.

CAPÍTULO 7

Sugestões para trabalhos futuros

Após as discussões serem feitas, conclusões tomadas, uma série de idéias aparecem, a fim de elucidar dúvidas restantes, ou dar continuação ao trabalho proposto, sendo que com enfoques mais detalhados e aprofundados. Especificamente, a partir deste trabalho, um grande campo de pesquisa foi aberto, no que se trata de fotodegradação de polímeros. A seguir, estão enumeradas algumas sugestões para trabalhos futuros.

1. Fazer um estudo comparativo da fotodegradação dos mesmos polímeros, utilizando exposição natural e artificial, observando o fator de aceleração da exposição artificial na deterioração das propriedades monitoradas;
2. Devido ao PP ter sido o polímero mais atingido, e este ser bastante utilizado, seria interessante o estudo da estabilização deste com aditivos específicos para inibir a sua fotodegradação;
3. Prolongar o período de exposição, a fim de verificar as mudanças que não foram observadas em determinados polímeros em um período de 38 semanas;
4. Planejar um estudo mais específico de fotodegradação e fotoestabilização do PET, dando ênfase a degradação ocorrida nas camadas superficiais e observando a atuação e consumo do aditivo durante o período de exposição, uma vez que a literatura sobre este assunto é bastante restrita;
5. Estudo da fotodegradação de blendas poliméricas, uma vez que na literatura já se tem o comportamento de alguns polímeros bem estabelecidos, e como estes iriam responder as reações degradativas na presença de outro polímero;
6. Utilização de outras técnicas de análise, como FTIR-ATR e Ressonância Magnética Nuclear - NMR, para um estudo mais detalhado das modificações na estrutura química dos polímeros durante a fotodegradação;

7. Em estudos com exposição artificial, utilizar de outras variáveis, como temperatura e umidade relativa, a fim de verificar a respostas dos polímeros em condições extremas de uso; e no caso do PET, experimentar por acima do valor de sua T_g e umidade relativa alta, já que este possui um caráter diferenciado dos outros, que é a possibilidade da degradação por hidrólise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Allen, N. S., *Degradation and Stabilisation of Polyolefins*, Ed. Applied Science Publishers, London (1983).

Allen, N. S., *Sunlight Induced Degradation of Polymers*. *Engineering Plastics*, **8**, 247-286 (1995).

Allen, N. S., Edge, M., Corrales, T., Shah, M., Holdsworth, D., Catalina, F., Peinado, C. and Collar, E. P., *Thermal and Photooxidation of Polypropylene Influence of long-term Ambient Oxidation: spectroscopic, thermal and light scattering studies*. *Polymer*, **37**, 2323-2333 (1996).

Aslanian, V. M., Vardanian, V. I., Avestisian, M. H., Felekian, S. S. e Ayvasian, S. R., *Effect of radiation on the crystallinity of low-density polyethylene*, *Polymer*, **28**, 755-757 (1987).

ASTM, *Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics*, D 1435-85, (1988).

ASTM, *Standard Practice for Performing Accelerated Outdoor Weathering of Plastics Using Concentrated Natural Sunlight*, D 4364-84, (1988).

Ballara, A. and Verdu, J., *Physical Aspects of the Hydrolysis of PET*, *Polym. Degrad. Stab.*, **26**, 361-374 (1989).

Bhateja, S. K., Andrews, E. H. and Young, R. J., *Radiation-induced Crystallinity Changes in Linear Polyethylene*. J. P. Sci: Polym. Phys. Ed. 21, 523-536 (1983).

Blais, P., Day, M. and Wiles, D. M., *Photochemical Degradation of Poly(ethylene Terephthalate).IV Surface Changes*, J. Appl. Polym. Sci., **17**, 1895-1907 (1973).

Bofria, S. S. and Beal, A. N., *Variability in Melt Index. All Secrets Revealed: Practical Results you can use from Design of Experiments Study*, SPE Antec, Toronto, Canada, paper 665 (1997).

Bulakh, N. e Jog, J. P., *Gamma Irradiation of Poly(phenylene sulfide): Effects on Crystallization Behavior*, J. Macromol. Sci.-Phys., B34(1&2), 15-27 (1995).

Carlsson, D. J. and Wiles, D. M., *The Photooxidative Degradation of Polypropylene. Part I. Photooxidation and Photoinitiation Processes*. J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem., **C14**, 65-106 (1976).

Cheung, P. R., Roberts, C. W. and Wagener, K. B., *Synthesis, Photodegradation, and Energy Transfer in a Series of Poly(ethylene Terephthalate-co-2,6-Naphthalenedicarboxylate) Copolymers*, J. Appl. Polym. Sci., **24**, 1809-1830 (1979).

Clark, J. E., Weathering In: -Mark, H. F. & Bikales, N. M. -- *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1a ed., New York, Interscience Publishers, **V**, **14**, p. 779-794 (1986).

Day, M. and Wiles, D. M., *Photochemical Degradation of Poly(ethylene Terephthalate). I Irradiation Experiments with the Xenon and Carbon Arc*, J. Appl. Polym. Sci., **16**, 175-189 (1972a).

Day, M. and Wiles, D. M., *Photochemical Degradation of Poly(ethylene Terephthalate). II Effect of Wavelength and Environment on the Decomposition Process*, J. Appl. Polym. Sci., **16**, 191-202 (1972b).

Day, M. and Wiles, D. M., *Photochemical Degradation of Poly(ethylene Terephthalate). III Determination of Decomposition Products and Reaction Mechanism*, J. Appl. Polym. Sci., **16**, 203-215 (1972c).

Fann, D., Huang, S. K. and Lee, J., *Kinetics and Thermal Crystallinity of Recycled PET. II. Topographic Study on Thermal Crystallinity of the Injection-Molded Recycled PET*, J. Appl. Polym. Sci., **26**, 1787-1797 (1996).

Fujimoto, E. and Fujimaki, T., *Analysis of photodegradation mechanism of aliphatic and aromatic polyesters using FT-IR-ATR, GPC and DMA*, Kobunshi Ronbunshu, **52**, n° 6, 378-387 (1995).

Gallo, R., Severini, F., Ipsale, S. e Del Fanti, N., *Induction time and later degradation of outdoor exposed polypropylene cast film studied by differential scanning calorimetry*, Polym. Degrad. Stab., **55**, 199-207 (1997).

Girois, S., Audouin, L., Verdu, J., Delprat, P. e Marot, G., *Molecular weight changes during the photooxidation of isotactic polypropylene*, Polym. Degrad. Stab., **51**, 125-132 (1996).

Girois, S., Delprat, P., Audouin, L. e Verdu, J., *Oxidation thickness profiles during photooxidation of non-photostabilized polypropylene*, Polym. Degrad. Stab., **56**, 169-177 (1997).

Gordienko, V. P. e Dmitriev, Yu. A., *The degradatiuon and stability of polyethylene with small additions of metal oxides under UV-radiation*, Polym. Degrad. Stab., **53**, 79-87 (1996).

Guerrica-Echevarría, G., Eguiazábal, J. I. e Nazábal, J., *Effects of reprocessing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene*, Polym. Degrad. Stab., **53**, 1-8 (1996).

Hough, M. C. e Wright, D. C., *Two New Test Methods for Assessing Environmental Stress Cracking of Amorphous Thermoplastics*, Polymer Testing, **15**, 407-421 (1996).

Hulme, A. e Mills, N. J., *The analysis of weathering tests on industrial helmets moulded from coloured polyethylene*, Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, **22**, 285-303 (1994).

Hulzler, B. W., Machado, L. D. B., Cardoso, E. C. L., Lugão, A. B. e Silva, L. G. A., *Cristalização de polietileno submetido à radiação*, 4^o Crongresso Brasileiro de Polimeros, paper #290 (1997).

Jellinek, H. H. G., *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.

Kacarevic-Popovic, Z., Kostoski, D., Stojanovic e Dokovic, V., *DSC melting behavior of drawn and gamma-irradiated low-density polyethylene*, Polym. Degrad. Stab., **56**, 227-233 (1997).

Mirabella Jr, F. M., *Internal Reflection Spectroscopy*, Applied Spectroscopy Reviews, **21**, 45-178 (1985).

O'Donnell, B., Qayyum, M. M., Tong, Li e White, J. R., *Mechanisms of failure in polymers weathered in an extreme natural environment*, Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, **21**, 297-307 (1994).

Ogier, L., Rabello, M. S. e White, J. R., *Influence of morphology and surface preparation on the weatherability of polypropylene*, Journal of Materials Science, **30**, 2364-2376 (1995).

Pohl, H. A., *Determination of Carboxyl End Groups in a Polyester, Polyethylene Terephthalate*, Analytical Chemistry, **26**, n°10, 1614-1616 (1954).

Qayyum, M. M. e White, J. R., *Plastic fracture in weathered polymers*, Polymer, **28**, 469-476 (1987).

Rabek, J. F., *Polymer photodegradation*, Chapman & Hall, London, 1995.

Rabello, M. S. *The Properties and Crystallization Behaviour of Photodegraded Polypropylene*. PhD Thesis, University of Newcastle upon Tyne, 1996.

Rabello, M. S. e White, J. R., *Photodegradation of polypropylene mouldings containing weld lines: mechanical properties and surface cracking*, Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, **25**, 237-248 (1996a).

Rabello, M. S. e White, J. R., *Photodegradation of Polypropylene Containing a Nucleating Agent*, J. Appl. Polym. Sci., **64**, 2505-2517 (1996b).

Rabello, M. S. e White, J. R., *The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene*, Polym. Degrad. Stab., **56**, 55-73 (1997a).

Rabello, M. S. e White, J. R., *Fotodegradação do PP. Um processo essencialmente Heterogêneo*, Polímeros: Ciência e Tecnologia, **7**, nº 2, 47-57 (1997b)

Rosa, D. S., Agnelli, J. ^a M., Volponi, J. E. e Mei, L. H. I., *Metodologia para Mapeamento de Microclimas- aspectos relevantes na avaliação do desempenho de produtos plásticos*, I SEDEMAT, Fortaleza (1997).

Rull, F., Rodriguez, J., Alia, J. M., Arroyo, F. e Edwards, H., *Evolution of crystallinity in photodegraded polyethylene films studied by FT-Raman spectroscopy*, Macromol. Symp., **94**, 189-200 (1995).

Sánchez-Solís, A. e Estrada, M. R., *On the influence of sands on low density polyethylene photodegradation*, Polym. Degrad. Stab, **52**, 305-309 (1996).

Sánchez, E. M. S., Noronha, F., Angelini, J. M. G. e Gisolf, P. C., *Avaliação da Degradação Térmica de Termoplásticos de Engenharia: 2. Poli(terefalato de butileno) – PBT*, 4^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador, paper #47 (1997).

Scheirs, J., Carlsson, D. J. e Bigger, S. W., *A review of the methods for detecting and characterizing hydroperoxide groups in oxidized polyolefins*, Polym.-Plast.Technol. Eng., **34** (1), 97-116 (1995).

Scheirs, J. e Gardette, J., *Photo-oxidation and photolysis of poly(ethylene naphthalate)*, Polym. Degrad. Stab., **56**, 339-350 (1997).

Spadaro, G., Valenza, A., Calderaro, E. e Brucato, V., *Molecular modifications and crystallization relationships for gamma-radiated LLDPE/PA6 blends*, Thermochemica Acta, **227**, 75-82 (1993).

Torikai, A., Shirakawa, H. e Nagaya, S., *Photodegradation of polyethylene: factors affecting photostability*, Journal of Applied Polymer Science, **40**, 1637-1646 (1990).

Xingzhou, H., *Wavelength sensitivity of photo-oxidation of polyethylene*, Polym. Degrad. Stab., **55**, 131-134 (1997).