



ESTUDO COMPARATIVO DE HMSPP ADITIVADO SOB CONDIÇÕES DE DEGRADAÇÃO NATURAL

Washington L. Oliani, Duclerc F. Parra, Harumi Otaguro, Luis Filipe C.P. Lima e Ademar B. Lugão

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEM/SP, Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA),
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-900, São Paulo, Brasil – dfparra@ipen.br*

Comparative study of stabilized HMS-PP under natural degradation conditions

The degradation of a polypropylene, when exposed to environmental factors such as oxygen, heat, UV light and moisture depends on its chemical structure. Isotactic Polypropylene and High Melt Strength (HMS-PP) were exposed to outdoor solar radiation. HMS-PP samples were obtained by radiation process in presence of acetylene in different dose irradiation (5 to 20 kGy) of gamma radiation. Environmental conditions damage the materials at the surface level. The FTIR spectra reported the broadening of the peaks without variation of the wavelength until the period of six month of natural exposition. MEV micrographs have shown the evolution of surface cracks on the HMS-PP after the third month of exposition. The frequency of cracks increases with increasing of irradiation dose.

Introdução

O envelhecimento acelerado é um meio de aperfeiçoamento e de prognóstico do tempo de vida, em condições de uso dos materiais, principalmente poliméricos. A exposição ambiental traduz esta condição próxima do uso dos materiais poliméricos, especificamente em dispositivos chamados “outdoor” [1].

O iPP e HMS-PP expostos em condições naturais, são afetados pela ação da luz solar que causam perdas pela absorção da radiação ultravioleta bem como pela ação do calor produzido pela absorção do infravermelho. Oxigênio atmosférico e umidade ocasionam muito comumente o ataque químico[2].

O espectro de luz solar apresenta uma faixa no ultravioleta (UV) onde estão os fótons de maior energia. Fótons absorvidos por materiais causam reações de dissociação das ligações.

A aceleração da degradação química do polipropileno em grãos (industrial) é perfeitamente possível, devido à presença de contaminantes (resíduos de catalisador ou de iniciador, impurezas do monômero, aditivos, etc), que podem iniciar a degradação por ataque químico. A degradação química é classificada em duas maneiras; agentes de ataque químico externos e agente químicos interno ao polímero. Muitos destes contaminantes são

ativados na presença de luz e/ou de calor, por isso temos os termos “foto e química” e “termo e química”[3].

O iPP e HMS-PP apresentam átomos de carbonos terciários na cadeia polimérica o que implica na existência de ligações C-H com energia de ligação mais baixa do que nos átomos de carbono secundários. Esses átomos de carbono terciários vão ocorrer nos pontos onde há ramificação da cadeia ou substituintes, onde ocorrerá a cisão da ligação C-H [3].

Experimental

Material e amostras

A investigação foi conduzida com os seguintes polipropilenos:

- iPP (grãos) com índice de fluidez (MFI) de 1,5 g 10 min⁻¹, estabilizado.
- HMS-PP obtido na dose de 5 kGy.
- HMS-PP obtido na dose de 12,5 kGy, com índice de fluidez (MFI) de 2,2 g 10 min⁻¹.
- HMS-PP obtido na dose de 20,0 kGy, com índice de fluidez (MFI) de 3,3 g 10 min⁻¹.

As amostras foram preparadas em molde sobre pressão e a temperatura de 190°C, de acordo com a norma ASTM D 638-03, corpos de prova tipo IV [4].



Fig. 1 – Amostras montadas em um dispositivo para ensaio de envelhecimento natural, confeccionado no laboratório de polímeros do IPEN-CQMA.

As amostras foram dispostas para envelhecimento natural, cuja disposição é norte 45°, conforme ASTM D 1435-05 – Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics [5]. Posição Geográfica: Latitude (23° 33` Sul); Longitude (46° 44` Oeste) e Altitude (750metros) [6].

Ensaaios Mecânicos

Os testes físico-mecânicos estão sendo executados em Máquina Universal de Ensaios EMIC modelo DL3000 com velocidade de deformação de $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. A deformação longitudinal é medida por extensômetro e sistema de vídeo-tração, segundo norma ASTM D 638-03. O teste de tração está sendo aplicado para avaliar a tensão máxima na ruptura (τ , MPa) e a elongação (ϵ , %).

Espectrometria no Infravermelho

Os testes são realizadas em espectrofotômetro IR-100 modelo 0074-150 da ThermoNicolet, em superfície expostas das amostras.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizado o microscópio eletrônico EDAX PHILIPS XL30 registrando-se as ampliações do desenvolvimento das fraturas observadas.

Resultados e Discussão

Na Figura 2 estão apresentados os espectros de infravermelho das amostras de HMSPP obtidos a 5, 12,5 e 20 kGy em comparação ao PP. Observa-se que com o envelhecimento a intensidade dos picos é diminuída em todo o espectro em razão da opacidade das amostras. Nos períodos analisados não foram observados picos referentes a grupos oxidados. O alargamento dos picos pode estar relacionado a não homogeneidade das superfícies envelhecidas.

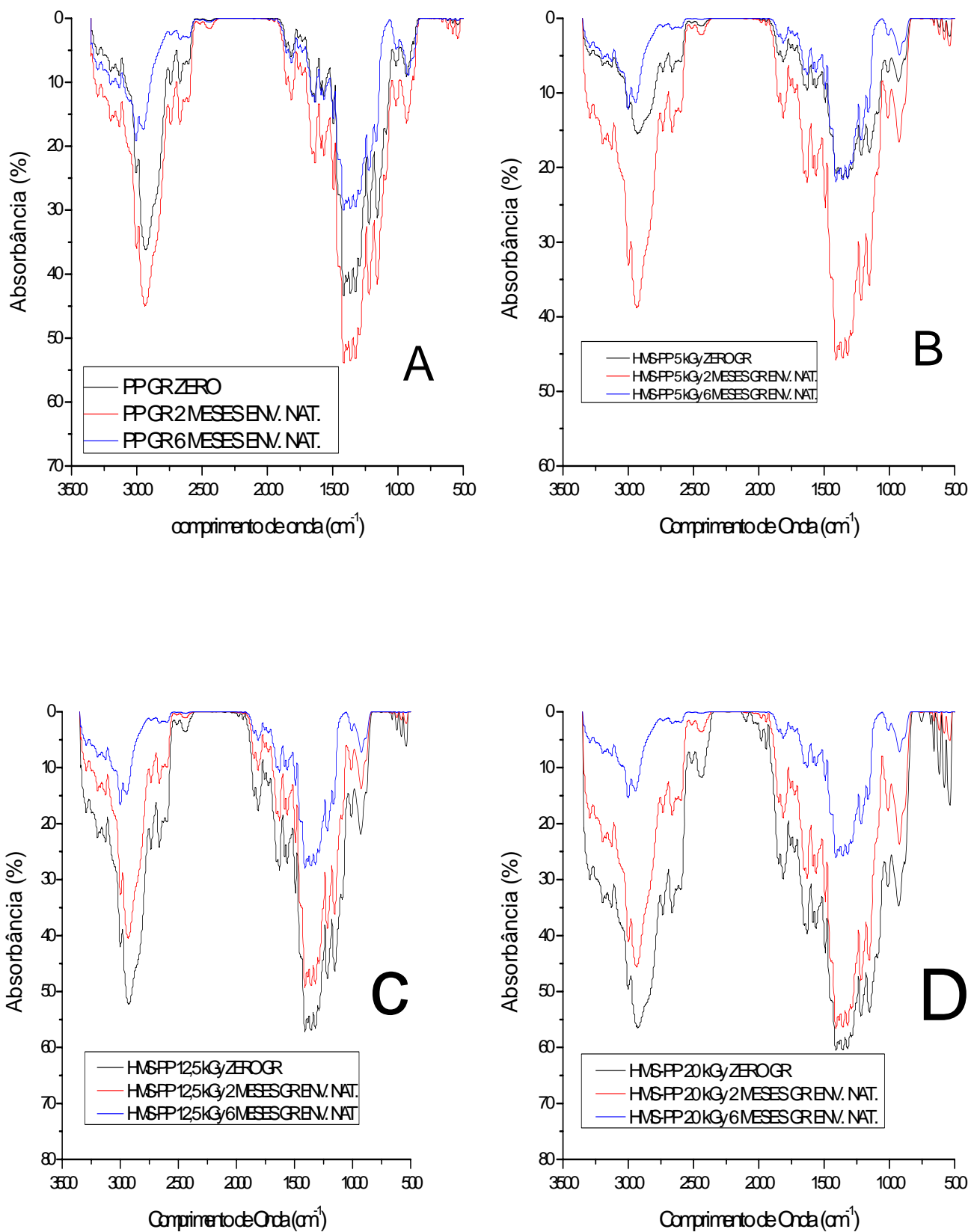
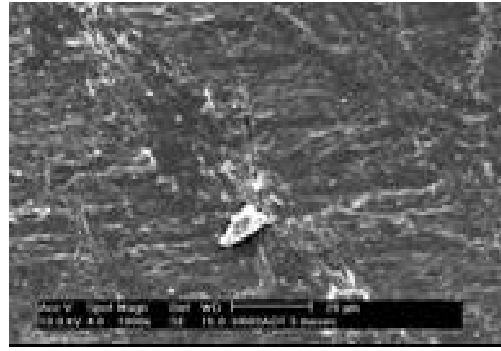


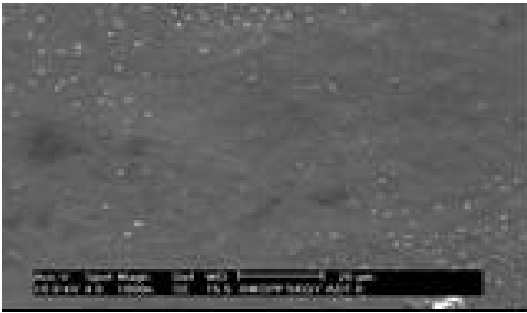
Fig 2 – Espectros de infravermelho das superfícies expostas a intempéries nos períodos de 3 e 6 meses: A) HMSPP a 5kGy; B) PP; C) HMSPP a 12,5 kGy; D) HMSPP a 20kGy.



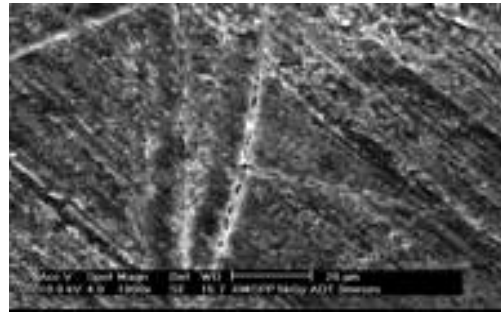
PP (grãos), sem envelhecimento.



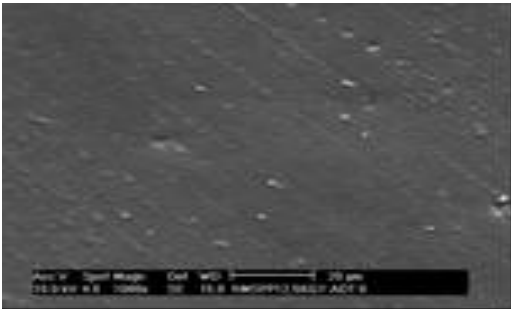
PP (grãos) 3 meses envelhecido naturalmente.



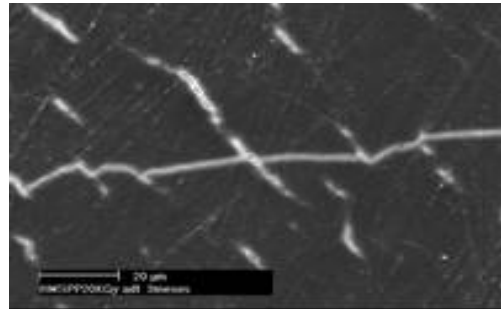
HMS-PP 5 kGy (grãos), sem envelhecimento.



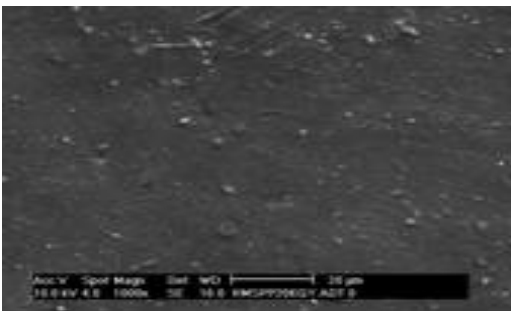
HMS-PP 5 kGy (grãos) 3 meses envelhecido natural



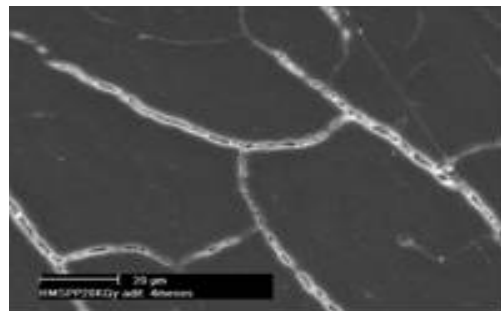
HMS-PP 12,5 kGy (grãos), sem envelhecimento.



HMS-PP 12,5 kGy (grãos) 3 meses envelhecido natural



HMS-PP 20 kGy (grãos), sem envelhecimento.

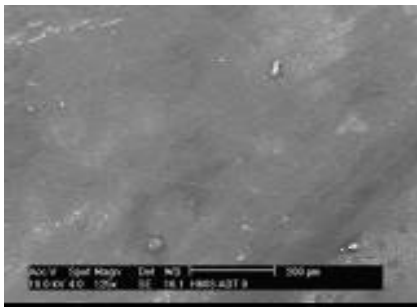


HMS-PP 20 kGy (grãos) 3 meses envelhecido natural

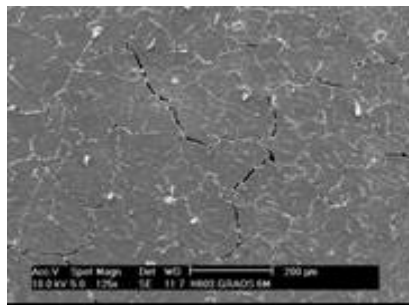
Fig. 3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV), desenvolvimento de fraturas na superfície, ampliação de 1000 vezes em amostras de iPP e HMS-PP depois de 3 meses de envelhecimento ambiental em São Paulo – IPEN.

Na figura 3 observam-se os efeitos do envelhecimento nas superfícies expostas durante um período de 3 meses. Estas amostras foram obtidas a partir de irradiação do PP aditivado. Nota-se que o aparecimento de fraturas do material obtido a 12,5 e 20 kGy é observado no terceiro mês de exposição a intempéries e não em períodos anteriores. O PP e a amostra obtida com 5kGy ainda não apresentam rachaduras no terceiro mês de exposição.

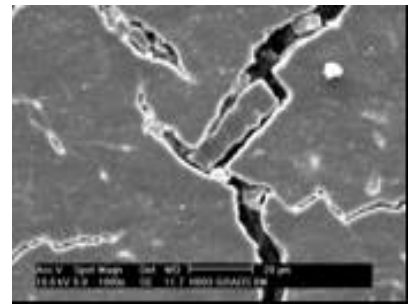
As micrografias de seis meses de exposição estão apresentadas na figura 4, através da ampliação de 125x pode-se notar que as rachaduras tornam-se mais intensas à medida que se aumenta a dose utilizada na modificação do HMS-PP. Na ampliação de 1000 vezes observam-se claramente os danos da fratura nas amostras. Como consequência dessa degradação na superfície as amostras tornam-se mais frágeis e perdem suas propriedades mecânicas de resistência à tração com perda de tensão máxima de ruptura e de deformação percentual, pois de fato o rompimento da amostra iniciou-se nas primeiras camadas da superfície.



PP Grãos 125X sem envelhecimento



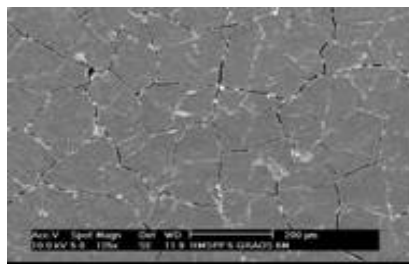
PP Grãos 125X 6 meses de envelhecimento natural



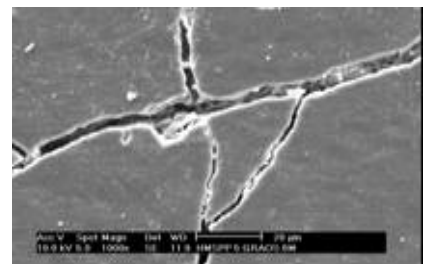
PP Grãos 1000X 6 meses envelhecido natural



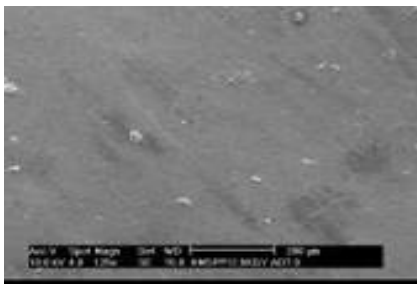
HMS-PP 5 kGy Grãos 125X sem envelhecimento



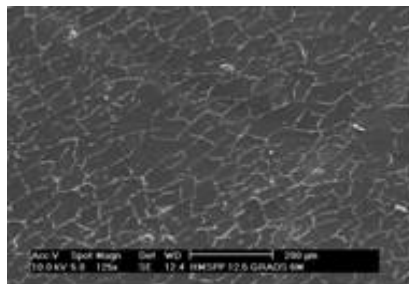
HMS-PP 5 kGy Grãos 125X 6 meses de envelhecimento natural



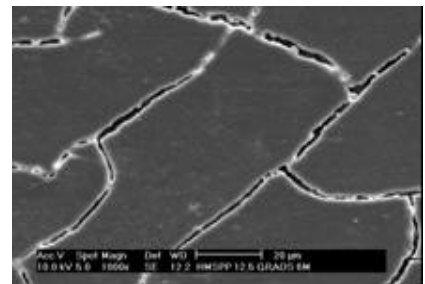
HMS-PP 5 kGy Grãos 1000X 6 meses envelhecido natural



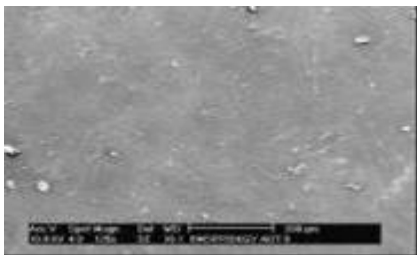
HMS-PP 12,5 kGy Grãos 125X sem envelhecimento.



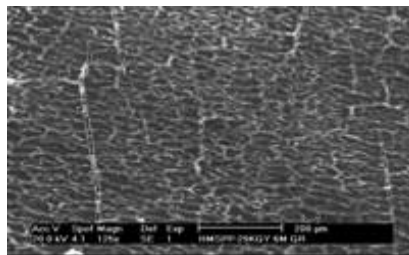
HMS-PP 12,5 kGy Grãos 125X 6 meses de envelhecimento natural



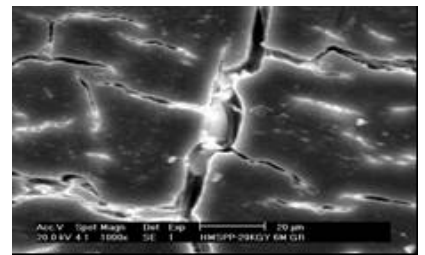
HMS-PP 12,5 kGy Grãos 1000X 6 meses envelhecido natural



HMS-PP 20 kGy Grãos 125X sem envelhecimento



HMS-PP 20 kGy Grãos 125X 6 meses de envelhecimento natural



HMS-PP 20 kGy Grãos 1000X 6 meses envelhecido natural

Fig. 4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV), desenvolvimento de fraturas na superfície, ampliação de 125 e 1000X vezes em amostras de iPP e HMS-PP depois de 6 meses de envelhecimento ambiental em São Paulo – IPEN.

Comparando-se estes resultados com resultados de trabalho anterior[7] sobre amostra de HMS-PP obtidas a partir da modificação de PP não aditivado notam-se diferenças. Os materiais obtidos a partir de PP não aditivado e irradiados a 12,5 e 20 kGy são mais sensíveis aos efeitos de intempéries pois apresentam perda de propriedades mecânicas no primeiro mês, bem como, superfície fraturada a partir do segundo mês de exposição.

A perda de propriedades mecânicas é atribuída às reações oxidativas que levam à cisão de cadeias principalmente na região das moléculas que participam de diversas lamelas cristalinas, amarrando-as. Isto associado às fraturas superficiais, de acordo com a literatura [8], provoca perda de estabilidade.

Conclusões

Com o tempo de exposição à radiação UV há um aumento do processo degradativo (quebra de cadeias) facilitando a presença de defeitos químicos que podem ser introduzidos na cadeia do polímero. Como a intensidade da radiação (radiação gama) utilizada é superior à radiação UV é de se esperar um aumento no processo de degradação e a presença de defeitos na cadeia do polímero como um todo [9]. A superfície dos HMS-PP a partir de PP aditivado mostram efeitos do envelhecimento a partir do período de 3 meses. Intensifica-se a frequência de fraturas das superfícies com o aumento de dose empregada na modificação. O HMS-PP obtido por processo de irradiação a partir de PP aditivado mostrou-se mais resistente que o HMS-PP não aditivado analisado em estudo anterior.

Agradecimentos

Agradecemos ao Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais, CCTM/IPEN, pela análise microscópica (MEV), a FAPESP e o CNPQ pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. A. S. Maxwell, W. R. Broughton, G. Dean and G. D. Sims. NPL REPORT. Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials, 2005.

2. Principles of Polymer Systems. F. Rodriguez, C. Cohen, C. K. Ober, L. A. Archer. Ed., Taylor&Francis, New York, 2003.
3. M. A. Paoli, Degradação e Estabilização de Polímeros, 2007, www.chemkeys.com, acessado em 07 de maio de 2007.
4. ASTM D 638-03 – Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
5. ASTM D 1435-05 – Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics.
6. <http://earth.google.com>, acessado em abril de 2006.
7. W. L. Oliani, H. Otaguro, L.F.C.P.Lima, A B. Lugão, D.F.Parra, PPS-23 – Comparative Study of Polypropylene (HMS-PP) Degradation Under Different Conditions, 2007.
8. G.J.M. Fechine, J.A. B. dos Santos, M. S. Rabello – Química Nova, 29, 4 674-680, 2006.
9. H. Otaguro, B.W.H., Artel, D.F.Parra, E.C.L. Cardoso, L.F.C.P.Lima e A B. Lugão . Comportamento do Polipropileno em Presença de Monômeros Trifuncionais no Estado Fundido e sua Influência na Morfologia. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 14, n° 2, p. 99-104, 2004.