AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE HMS-PP (POLIPROPILENO COM ALTA RESISTÊNCIA DO FUNDIDO) SOB CONDIÇÕES DE DEGRADAÇÃO AMBIENTAL E ACELERADA

WASHINGTON LUIZ OLIANI

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:
Drª Duclerc Fernandes Parra

São Paulo
2008

Pedras no caminho?
Guardo todas, um dia vou construir um castelo

Fernando Pessoa

Mulheres existem para serem amadas, não para serem entendidas.

Vinicius de Moraes

Aos meus pais, José Oliani e Iara Lucena Oliani, pelo incentivo e formação. A minha esposa Ivete H. da S. Oliani e filha Cibele Oliani, apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

A Drª Duclerc Fernandes Parra, pela orientação e pelo apoio cientifico.

Ao Dr. Ademar Benévolo Lugão, pela idéia do trabalho e oportunidade de participar da equipe de polímeros do CQMA.

A CBE (Companhia Brasileira de Esterilização), pela irradiação das amostras.

A todos os amigos do CQMA-IPEN e em especial ao Dr. Luis Felipe Cardoso Pedroso de Lima e Drª Harumi Otaguro pelo convívio e incentivo.

Ao colega Eleosmar Gasparin, IPEN-CQMA, Laboratório de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente, pelos ensaios em análise térmica.

Aos colegas Celso Vieira de Morais e Nildemar Aparecido Messias Ferreira, IPEN-CCTM, Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ao colega Gilberto Marcondes, IPEN-CCN, Centro do Combustível Nuclear, pelas análises de microscopia óptica (MO).

À colega Sandra do IPEN-CCTM, Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais, pela análise parcial de FTIR.

Ao Sr. Rodrigo Tasso da empresa Charis Technologies Comércio e Representação LTDA, pelos ensaios de FTIR.

Ao Dr. Prof. Marcelo Silveira Rabello, Laboratório de Polímeros da UFCG-PB, pelos ensaios em câmara de envelhecimento – QUV.

Ao grande amigo Prof. Dr. Hélio Wiebeck pela amizade e incentivo.

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE HMS-PP (POLIPROPILENO COM ALTA RESISTÊNCIA DO FUNDIDO) SOB CONDIÇÕES DE DEGRADAÇÃO AMBIENTAL E ACELERADA

WASHINGTON LUIZ OLIANI

RESUMO

O estudo do comportamento de materiais poliméricos em relação ao intemperismo (calor, luz UV, umidade, radiação de alta energia, ataque químico e poluentes) é de fundamental importância para se avaliar a estabilidade do material. Os termoplásticos avaliados foram os HMS-PPs sintetizados, a partir do iPP estabilizado e não estabilizado, por meio de irradiação gama (γ) em atmosfera de acetileno. A caracterização das amostras degradadas foi estabelecida por ensaios mecânicos, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourrier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e reometria de placas paralelas. O HMSPP, obtido a partir de esferas, nas condições de envelhecimento natural e acelerado sob radiação UV, evidencia a formação de cristais defeituosos que se organizam em diferentes estruturas. Na condição de termooxidação em estufa, apesar da cisão de cadeias, a fase cristalina diminui. O HMSPP 20 kGy parece ser mais estável às reações de cisão de cadeia nos testes que envolvem a radiação UV. A reologia indica que as ramificações com acetileno são mais estáveis à radiação ultravioleta. No HMSPP, obtido a partir de grãos, devido à eficiência dos aditivos como capturadores de espécies oxidadas e supressores de peróxido radicais, foram propiciadas mais as reações de cisão que a formação de cristais irregulares e isso conduziu ao aumento da cristalinidade tanto sob envelhecimento natural quanto térmico ou sob

radiação ultravioleta (UV). As propriedades físicas sob tração mostraram que a diferença superior da tensão de ruptura inicial do HMS 20 kGy é perdida durante exposição a diversos envelhecimentos.

STUDY OF HMS-PP (HIGH MELT STRENGTH POLYPROPYLENE) BEHAVIOUR UNDER CONDITIONS OF ENVIRONMENTAL AND ACCELERATED DEGRADATION

WASHINGTON LUIZ OLIANI

ABSTRACT

The behaviour study of polymeric materials concerning the weathering (heat, uv light, moisture, high-energy radiation, chemical attack and pollutants) is of fundamental importance to assess the stability of the material. The thermoplastics evaluated were the stabilized and not stabilized HMS-PP synthetized by gamma (γ) irradiation under acetylene atmosphere. The study of the effects of exposure of the HMS-PP to environmental and accelerated weathering conditions was conducted in several periods of aging. The characterization of degraded samples was established by mechanical testing , infrared spectroscopy FTIR, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and parallel plate rheometry. The HMSPP, obtained from spheres with natural and accelerated under UV aging conditions denotes the defective crystallization in different structures. Under the stove thermooxidative condition instead of chain scission the crystalline phase decreased. The HMS-PP 20 kGy seems to be more stable to the chain reactions in the UV tests. The rheologia indicate that the branching with acetylene are more stable to the UV radiation. In the HMSPP, obtained from pellets, due the efficiency of the additives as oxidized species trap and peroxide radical scavanger, were more promoted the reactions of scissions than of than irregular crystals arrangement and that which lead to an increased of crystallinity either under natural aging as much as thermal

or under ultraviolet radiation (UV). The mechanical properties under tensile tests showed that the higher initial rupture stress of the HMS 20 kGy is lost during exposition to different aging processes.

1 INTRODUÇÃO 1

2 OBJETIVOS 7

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 8

3.1 Polipropileno 8

3.2 Catalisadores 10

3.3 Aditivação do Polipropileno 12

3.3.1 Antioxidantes e Estabilizantes 13

3.4 Fontes de Radiação 27

3.4.1 Irradiação por Feixe de Elétrons 28

3.4.2 Irradiação por Raios Gama 29

4 MATERIAIS E MÉTODOS 32

4.1 Materiais 32

4.2 Métodos 32

4.2.1 Dispositivos para Simulação do Envelhecimento 33

4.2.1.1 Envelhecimento Ambiental 33

4.2.1.2 Envelhecimento Acelerado em Estufa 38

4.2.1.3 Envelhecimento Acelerado em Câmara UV 38

4.2.2 Ensaios Mecânicos 39

4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR) 40

4.2.4 Análise de Termogravimetria (TGA) 41

4.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 41

4.2.6 Microscopia Óptica (MO) 42

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 43

4.2.8 Reometria de Placas Paralelas 44

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 45

5.1 Envelhecimento Ambiental 47

5.1.1 Amostras de Esferas 47

5.1.1.1 Ensaios Mecânicos 47

5.1.1.2 Espectroscopia no Infravermelho 48

5.1.1.3 Análise de Termogravimetria (TGA) 52
5.1.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 55
5.1.1.5 Microscopia Óptica (MO) 58
5.1.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 60
5.1.1.7 Reometria de Placas Paralelas 62
5.1.2 Amostras de Grãos 63
5.1.2.1 Ensaios Mecânicos 63
5.1.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) 65
5.1.2.3 Análise de Termogravimetria (TGA) 69
5.1.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 73
5.1.2.5 Microscopia Óptica (MO) 76
5.1.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 77
5.1.2.7 Reometria de Placas Paralelas 78

5.2 ENVELHECIMENTO ACELERADO EM ESTUFA 79
5.2.1 Amostras de Esferas 79
5.2.1.1 Ensaios Mecânicos 79
5.2.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) 81
5.2.1.3 Análise de Termogravimetria (TGA) 87
5.2.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 89
5.2.1.5 Microscopia Óptica (MO) 93
5.2.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 94
5.2.1.7 Reometria de Placas Paralelas 95
5.2.2 Amostras de Grãos 96
5.2.2.1 Ensaios Mecânicos 96
5.2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) 98
5.2.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA) 101
5.2.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 104
5.2.2.5 Microscopia Óptica (MO) 108
5.2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 109
5.2.2.7 Reometria de Placas Paralelas 110

5.3 ENVELHECIMENTO ACELERADO EM CÂMARA UV 110
5.3.1 Amostras de Esferas 111
5.3.1.1 Teste Mecânico 111
5.3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) 112
5.3.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA) 115
5.3.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 117
5.3.1.5 Microscopia Óptica (MO) 120
5.3.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 121
5.3.1.7 Reometria de Placas Paralelas 122

5.3.2 Amostras de Grãos 123
5.3.2.1 Teste Mecânico 123
5.3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) 125
5.3.2.3 Análise de Termogravimetria (TGA) 128
5.3.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 131
5.3.2.5 Microscopia Óptica (MO) 135
5.3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 136
5.3.2.7 Reometria de Placas Paralelas 137

6 CONCLUSÕES 138

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 – Produção de resinas termoplásticas (2006 vs 2007) 2

FIGURA 2 - Representação gráfica “Pirâmide de Polímeros”.....3

FIGURA 3 - Representação das configurações estereoespecíficas do polipropileno.....8

FIGURA 4 - Arquiteturas do polipropileno molecular e supermolecular 10

FIGURA 5 - Decomposição catalítica de hidroperóxidos por metais de transição. 12

FIGURA 6 - Processo para a produção de HMS-PP.....15

FIGURA 7 - Formação e decomposição de hidroperóxidos no polipropileno.....17

FIGURA 8 - Representação esquemática do mecanismo de degradação em placas de PP: (a) Secção transversal vista da estrutura original; (b) formação de buracos na camada superficial (t_e ~ 1-2 meses); (c) formação de pequenas fissuras (t_e ~ 2-3 meses); e (d) remoção total da camada superficial original. 19

FIGURA 9 - Mecanismo de quebra homolítica da ligação C-H em polipropileno. As flechas são apenas ilustrativas e representam a transferência de um elétron da ligação para os átomos em uma cisão homolítica de ligação C-H. 24

FIGURA 10 - Mecanismo de reticulação e de cisão-β em cadeias poliméricas substituídas (carbono secundário R igual H e carbono terciário R igual CH_3, C_6H_5 ou cadeia alquílica). 25

FIGURA 11 - Reação de oxigênio com macroradicais alquila, formando radicais peroxila no meio da cadeia polimérica. 25

FIGURA 12 - Reação do macroradical peroxila com uma cadeia polimérica, formando um novo macroradical alquila e um hidroperóxido R' (macromolécula). 26

FIGURA 13 - Ciclo auto-catalítico representando o processo de auto-oxidação de poliolefinas, onde PH representa uma poliolefina e P• um macroradical alquila...27

FIGURA 14 - Desenho tradicional de uma unidade aceleradora de elétrons de alta energia. 29

FIGURA 15 - Esquema representativo de uma unidade de radiação gama por ^{60}Co. 30

FIGURA 16 – Ilustração de: (A) PP em esferas e grãos. (B) Recipiente plástico com PP e acetileno. (C) Prensa hidráulica para confecção de corpos de prova...33

FIGURA 17 - Amostras montadas em um dispositivo para ensaio de envelhecimento natural, confeccionado no laboratório de polímeros do IPEN-CQMA. 34

FIGURA 18 – Medidas de umidade relativa do ar em diferentes períodos. 34

FIGURA 19 – Medidas de incidência de radiação UV em diferentes períodos. 35

FIGURA 20 – Medidas de temperatura média em diferentes períodos.....35

FIGURA 21 - Estação metereólogica DURAR, localizada sobre o edifício da Engenharia Civil, na Cidade Universitária, USP-SP.....37

FIGURA 22 - Vista interna da estufa com as amostras ensaiadas. 38

FIGURA 23 – Ilustração de: (A) representação esquemática do teste de intemperismo acelerado (luz UV e aparato de condensação) e (B) visão externa da câmara Comexim (tipo C-UV), onde foram realizados os ensaios de envelhecimento acelerado. 39

FIGURA 24 - Máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 3000. 40

FIGURA 25 – Ilustração de: (A) dispositivo para confecção de pastilhas de KBr em amostras de PP. (B) aparelho Nexus 670 da Thermo Nicolet. (C) ATR da Thermo Nicolet modelo 380, contato direto na amostra. 40

FIGURA 26 - Equipamento da marca Mettler-Toledo – TGA/SDTA 851.....41

FIGURA 27 – Equipamento da Mettler Toledo DSC 822 42

FIGURA 28 – Ilustração de: (A) Microscópio Óptico Olympus VANUX modelo AHMT 3. (B) Microscópio Óptico Olympus modelo PM E3. 42

FIGURA 29 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), equipamento marca EDAX Philips modelo XR-30. 43

FIGURA 30 - Reômetro físico rotacional (MRC 300) com placas paralelas. 44

FIGURA 31 – Resultados do alongamento e tensão na ruptura do PP e HMS-PPs (esferas) após envelhecimento natural. 48

FIGURA 32 – Espectros de FTIR-ATR de amostras de iPP (esferas) após envelhecimento natural até o sexto mês. 49

FIGURA 33 - Espectros de FTIR-ATR de amostras de iPP (esferas) após envelhecimento natural com 1 ano. 50

FIGURA 34 - Espectros de FTIR-ATR de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) após envelhecimento natural até o sexto mês. 50

FIGURA 35 - Espectros de FTIR-ATR de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) após envelhecimento natural com 1 ano.....51

FIGURA 36 - Espectros de FTIR-ATR de amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) após envelhecimento natural até o sexto mês. 51

FIGURA 37 - Espectros de FTIR-ATR de amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) após envelhecimento natural com 1 ano.....52

FIGURA 38 – Curvas de perda de massa em atmosfera inerte de amostras de iPP (esferas) envelhecidas naturalmente em diferentes períodos, taxa de aquecimento 10 °C min^{-1}. 53

FIGURA 39 – Curvas de perda de massa em atmosfera inerte de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) envelhecidas naturalmente em diferentes períodos, taxa de aquecimento 10 °C min^{-1}. 53

FIGURA 40 – Curvas de perda de massa em atmosfera inerte de amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) envelhecidas naturalmente em diferentes períodos, taxa de aquecimento 10 °C min^{-1}. 54

FIGURA 41 – Curvas de DSC de amostras de iPP (esferas) envelhecidas naturalmente. 55

FIGURA 42 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) envelhecidas naturalmente. 56

FIGURA 43 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) envelhecidas naturalmente. 56

FIGURA 44 – Microscopia óptica, escala 200 µm, em amostras de iPP e HMSPP a partir de esferas, envelhecidas naturalmente no IPEN-CQMA, São Paulo.....59

FIGURA 45 - Microscopia eletrônica de varredura, escala 20 µm , em amostras de iPP e HMSPP a partir de esferas, envelhecidas naturalmente no IPEN-CQMA, São Paulo.....61

FIGURA 46 – Viscosidade em regime permanente para o iPP e HMS-PPs (esferas) envelhecidos naturalmente. 62

FIGURA 47 – Resultados do alongamento do PP e HMS-PPs (grãos) após exposição ambiental. 64

FIGURA 48 – Resultados da tensão na ruptura do PP e HMS-PPs (grãos) após envelhecimento ambiental. 65

FIGURA 49 – Espectro de FTIR-ATR de amostras de iPP (grãos) após o envelhecimento natural até 1 ano de exposição. 66

FIGURA 50 – Espectro de FTIR-ATR de amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) após o envelhecimento natural até 1 ano de exposição. 67

FIGURA 51 – Espectro de FTIR-ATR de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) após o envelhecimento natural até 1 ano de exposição. 68

FIGURA 52 – Espectro de FTIR-ATR de amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) após o envelhecimento natural até 1 ano de exposição. 69

FIGURA 53 - Curvas de perda de massa em atmosfera inerte de amostras de iPP (grãos) envelhecidas naturalmente em diferentes períodos, taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. 70

FIGURA 54 – Curvas de perda de massa em atmosfera inerte de amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) envelhecidas naturalmente em diversos períodos, taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. 70

FIGURA 55 – Curvas de perda de massa em atmosfera inerte de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) envelhecidas naturalmente em diferentes períodos, taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. 71

FIGURA 56 - Curvas de perda de massa em atmosfera inerte de amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) envelhecidas naturalmente em diferentes períodos, taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}. 72

FIGURA 57 – Curvas de DSC de amostras de iPP (grãos) envelhecidas naturalmente. 73

FIGURA 58 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) envelhecidas naturalmente. 74

FIGURA 59 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) envelhecidas naturalmente. 74

FIGURA 60 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) envelhecidas naturalmente. 75

FIGURA 61 – Microscopia óptica, escala 200 µm, de iPP e HMSPPs a partir de grãos, envelhecidas naturalmente no IPEN-CQMA, São Paulo. 76

FIGURA 62 – Microscopia eletrônica de varredura, escala 20 µm, em amostras de iPP e HMSPPs a partir de grãos, envelhecidas naturalmente no IPEN-CQMA, São Paulo. 77

FIGURA 63 - Viscosidade em regime permanente para o iPP e HMS-PPs (grãos) envelhecidos naturalmente. 78

FIGURA 64 – Resultados do alongamento e tensão na ruptura do PP e HMS-PPs (esferas) após envelhecimento acelerado em estufa. 80

FIGURA 65 - Espectros de FTIR de amostras de iPP (esferas) após envelhecimento acelerado em estufa, parte interna raspada. 81

FIGURA 66 - Espectros de FTIR de amostras de iPP (esferas) após envelhecimento acelerado em estufa, parte externa raspada. 82

FIGURA 67 - Espectros de FTIR de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) após envelhecimento acelerado em estufa, parte interna raspada. 83

FIGURA 68 - Espectros de FTIR de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) após envelhecimento acelerado em estufa, parte externa raspada. 84

FIGURA 69 - Espectros de FTIR de amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) após envelhecimento acelerado em estufa, parte interna raspada. 85

FIGURA 70 - Espectros de amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) após envelhecimento acelerado em estufa, parte externa raspada. 86

FIGURA 71 - Curvas de perda de massa em amostras de iPP (esferas) envelhecidas em estufa por 20 dias, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}. 87

FIGURA 72 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) envelhecidas em estufa por 20 dias, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}. 88

FIGURA 73 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) envelhecidas em estufa por 20 dias, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}. 88

FIGURA 74 – Curvas de DSC de amostras de iPP (esferas) envelhecidas em estufa. 90

FIGURA 75 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) envelhecidas em estufa. 91

FIGURA 76 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) envelhecidas em estufa. 91

FIGURA 77 - Microscopia óptica, escala 200 µm, amostras de iPP e HMSPPs a partir de esferas, envelhecidas em estufa por 20 dias. 93

FIGURA 78 - Microscopia eletrônica de varredura em amostras envelhecidas em estufa por 20 dias. Em (A) corte transversal e ampliação de 20X, escala 1 mm, em (B) corte transversal com ampliação de 50X, escala 500 µm, e (C) superfície plana ampliada 1000X, escala 20 µm, amostras de iPP e HMSPPs a partir de esferas. 94

FIGURA 79 - Viscosidade em regime permanente para o iPP e HMS-PPs (esferas) envelhecidos em estufa. 95

FIGURA 80 – Resultados do alongamento do PP e HMS-PPs (grãos) após envelhecimento acelerado em estufa.....96

FIGURA 81 - Resultados da tensão máxima na ruptura do PP e HMS-PPs (grãos) após envelhecimento acelerado em estufa. 97

FIGURA 82 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em estufa em amostras de iPP (grãos) após diferentes períodos de ensaio.....98

FIGURA 83 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em estufa em amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) após diferentes períodos de ensaio. 99

FIGURA 84 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em estufa em amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) após diferentes períodos de ensaio. 100

FIGURA 85 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em estufa em amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) após diferentes períodos de ensaio. 101

FIGURA 86 - Curvas de perda de massa em amostras de iPP (grãos) envelhecidas em estufa por 96 dias, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}. 102

FIGURA 87 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) envelhecidas em estufa por 96 dias, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}. 102

FIGURA 88 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) envelhecidas em estufa por 96 dias, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}. 103

FIGURA 89 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) envelhecidas em estufa por 96 dias, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}. 103

FIGURA 90 – Curvas de DSC de amostras de iPP (grãos) envelhecidas em estufa. 105

FIGURA 91 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) envelhecidas em estufa. 105

FIGURA 92 – Curvas DSC de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) envelhecidas em estufa. 106

FIGURA 93 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) envelhecidas em estufa. 107

FIGURA 94 - Microscopia óptica, escala 200 µm, em amostras de iPP e HMSPPs a partir de grãos, envelhecidas em estufa por 96 dias. 108

FIGURA 95 - Microscopia eletrônica de varredura, escala 20 µm, em amostras de iPP e HMSPPs a partir de grãos, envelhecidas em estufa por 96 dias. 109

FIGURA 96 - Viscosidade em regime permanente para o iPP e HMS-PPs (grãos) envelhecidos em estufa. 110

FIGURA 97 – Resultados do alongamento e tensão na ruptura do PP e HMS-PPs (esferas) após envelhecimento acelerado em câmara de UV. 111

FIGURA 98 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em câmara em amostras de iPP (esferas) após diferentes períodos de ensaio. 112

FIGURA 99 – Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em câmara em amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) após diferentes períodos de ensaio. .113

FIGURA 100 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em câmara em amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) após diferentes períodos de ensaio. 114

FIGURA 101 – Curvas de perda de massa em amostras de iPP (esferas) envelhecidas em câmara de UV, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. 115

FIGURA 102 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) envelhecidas em câmara de UV, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. 115

FIGURA 103 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) envelhecidas em câmara de UV, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. 116

FIGURA 104 – Curvas de DSC de amostras de iPP (esferas) envelhecidas em câmara de UV. 118

FIGURA 105 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) envelhecidas em câmara de UV. 118

FIGURA 106 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) envelhecidas em câmara de UV. 119

FIGURA 107 - Microscopia óptica, escala 200 µm, de amostras de iPP e HMSPPs a partir de esferas, envelhecidas em câmara de UV.....120

FIGURA 108 - Microscopia eletrônica de varredura, escala 200 µm, de amostras de iPP e HMSPPs a partir de esferas, envelhecidas em câmara UV.....121

FIGURA 109 – Resultado da viscosidade complexa em regime permanente para o iPP e HMS-PPs (esferas) envelhecidos em câmara de UV. 122

FIGURA 110 - Resultados do alongamento do PP e HMS-PPs (grãos) após o envelhecimento acelerado em câmara de UV. 123

FIGURA 111 - Resultados da tensão máxima na ruptura do PP e HMS-PPs (grãos) após o envelhecimento acelerado em câmara UV. 124

FIGURA 112 – Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em câmara em amostras de iPP (grãos) após diferentes períodos de ensaio.....125

FIGURA 113 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em câmara em amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) após diferentes períodos de ensaio. 126

FIGURA 114 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em câmara em amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) após diferentes períodos de ensaio. 127

FIGURA 115 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em câmara em amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) após diferentes períodos de ensaio. 128

FIGURA 116 - Curvas de perda de massa em amostras de iPP (grãos) envelhecidas em câmara de UV, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. 129

FIGURA 117 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) envelhecidas em câmara UV, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. 129

FIGURA 118 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) envelhecidas em câmara UV, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. 130

FIGURA 119 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) envelhecidas em câmara UV, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. 130

FIGURA 120 – Curvas de DSC de amostras de iPP (grãos) envelhecidas em câmara de UV. 132

FIGURA 121 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) envelhecidas em câmara de UV. 132

FIGURA 122 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) envelhecidas em câmara de UV. 133

FIGURA 123 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) envelhecidas em câmara de UV. 133

FIGURA 124 - Microscopia óptica ampliada, escala 200 µm, amostras de iPP e HMSPPs a partir de grãos, envelhecidas em câmara (UV). 135

FIGURA 125 - Microscopia eletrônica de varredura, escala 20 µm, amostras de iPP e HMSPPs a partir de grãos, envelhecidas em câmara (UV). 136

FIGURA 126 - Viscosidade em regime permanente para o iPP e HMS-PPs (grãos) envelhecidos em câmara de UV. 137

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – Gerações de catalisadores Ziegler-Natta para polimerização do propileno. 11

TABELA 2 – Valores total de radiação UV (W/m^2) para amostras de esferas. 36

TABELA 3 - Valores total de radiação UV (W/m^2) para amostras de grãos. 37

TABELA 4 - Resultados da caracterização inicial de amostras a partir de esferas. 45

TABELA 5 - Resultados da caracterização inicial de amostras a partir de grãos..45

TABELA 6 – Valores da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) em amostras a partir de esferas, envelhecidas naturalmente.....54

TABELA 7 - Valores obtidos na análise de DSC em amostras envelhecidas naturalmente a partir de esferas. 57

TABELA 8 - Valores da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) em amostras a partir de grãos, envelhecidas naturalmente. 72

TABELA 9 - Valores obtidos na análise de DSC em amostras envelhecidas naturalmente a partir de grãos. 75

TABELA 10 - Valores da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) em amostras a partir de esferas, envelhecidas em estufa. 89

TABELA 11 - Valores obtidos na análise de DSC em amostras envelhecidas em estufa a partir de esferas. 92

TABELA 12 - Valores da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) em amostras a partir de grãos, envelhecidas em estufa. 104

TABELA 13 - Valores obtidos na análise de DSC em amostras a partir de grãos envelhecidas em estufa. 107

TABELA 14 - Valores da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) em amostras a partir de esferas, envelhecidas em câmara UV. 116

TABELA 15 - Valores obtidos na análise de DSC em amostras envelhecidas em câmara (UV) a partir de esferas. 119

TABELA 16 - Valores da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) em amostras a partir de grãos, envelhecidas em câmara (UV). 131

TABELA 17 - Valores obtidos na análise de DSC em amostras envelhecidas em câmara (UV) a partir de grãos. 134

1 INTRODUÇÃO

A natureza sempre usou polímeros. Quase todos os sistemas biológicos são compósitos de polímeros que não somente desempenham funções mecânicas (como madeira, osso, cartilagem, couro), mas também contêm e regulam reações químicas (folhas, veias, células). As pessoas vêm usando esses polímeros naturais há milhares de anos, mas foi somente no penúltimo século que aprenderam como sintetizar seus próprios polímeros e conseqüentemente os materiais compósitos [1].

No último quarto do século XX, os plásticos tornaram-se símbolo da sociedade de consumo pelo emprego do descartável, dado a grande importância das embalagens projetadas para um só uso, sendo em seguida rapidamente descartadas. Muitos ambientalistas acreditavam que os resíduos plásticos eram os principais culpados na “crise do lixo”, de fato, os plásticos ocupam mais espaço nos aterros do que seu percentual em massa devido a sua baixa densidade apesar das operações de compactação antes da disposição final no aterro [2].

A estimativa de vida útil do plástico depende substancialmente da sua finalidade, pois a presença de vários aditivos lhe confere características não comuns aos materiais poliméricos, tais como a manutenção de propriedades físicas e mecânicas com o tempo [3].

A indústria petroquímica que outrora investiu bilhões de dólares em busca de aditivos que possam aumentar a vida útil dos seus produtos, hoje, no entanto, se defronta com problemas ambientais, que têm sua origem justamente na preocupação com a redução deste tempo de vida útil [3].

A falsa idéia de que os polímeros são indestrutíveis foi difundida pela sociedade baseada em sua durabilidade, na intenção de substituir materiais cerâmicos ou metálicos. No entanto, a decomposição de polímeros pode ser

realizada, ou seja, os polímeros podem ser degradados quimicamente, fisicamente ou reciclados, desde que sejam conhecidas as suas propriedades, o que induz a um conhecimento prévio de formulações e, por conseqüência, esbarra-se em interesses comerciais que dificultam este processo e nem sempre o tornam uma alternativa barata [3].

O polipropileno isotáctico (iPP) é uma resina termoplástica e o mais comum entre os PP`s comercializados. Uma das razões para a boa aceitação do PP comercial é que o mercado requer produtos com qualidade de plásticos de engenharia a preços dos materiais *commodities* [4].

O PP tem competido fortemente com os demais termoplásticos por ser versátil em sua estrutura molecular. As estruturas químicas são baseadas na estereorregularidade, grau de estereorregularidade e distribuição destas. As propriedades mecânicas são dependentes da relação entre as fases cristalinas e amorfas do PP [4].

A FIG. 1, apresenta a produção por resinas termoplásticas entre 2006 e 2007 no Brasil [8], destacando-se a produção de polipropileno que em 2006 foi de 1235 kton e em 2007 de 1293,4 kton com um aumento de 4,2%.

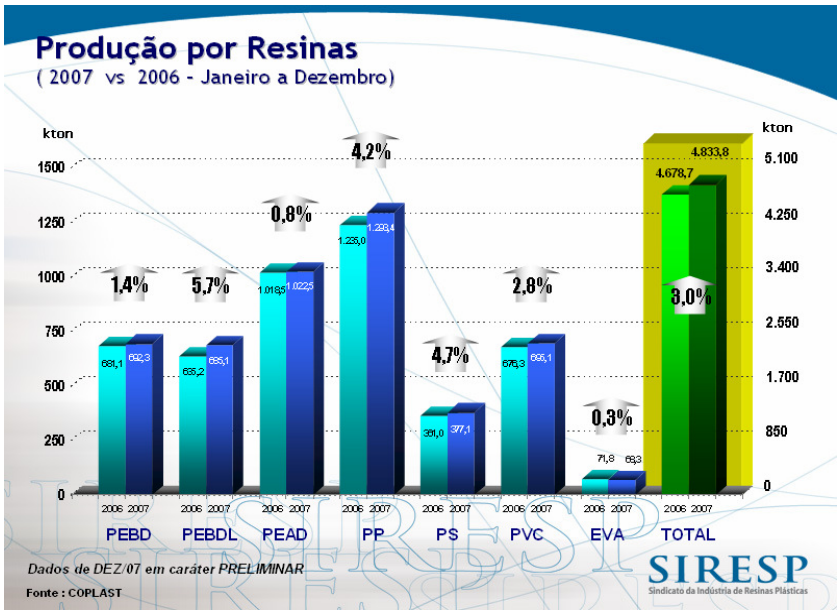


FIGURA 1 – Produção de resinas termoplásticas (2006 vs 2007) [8].

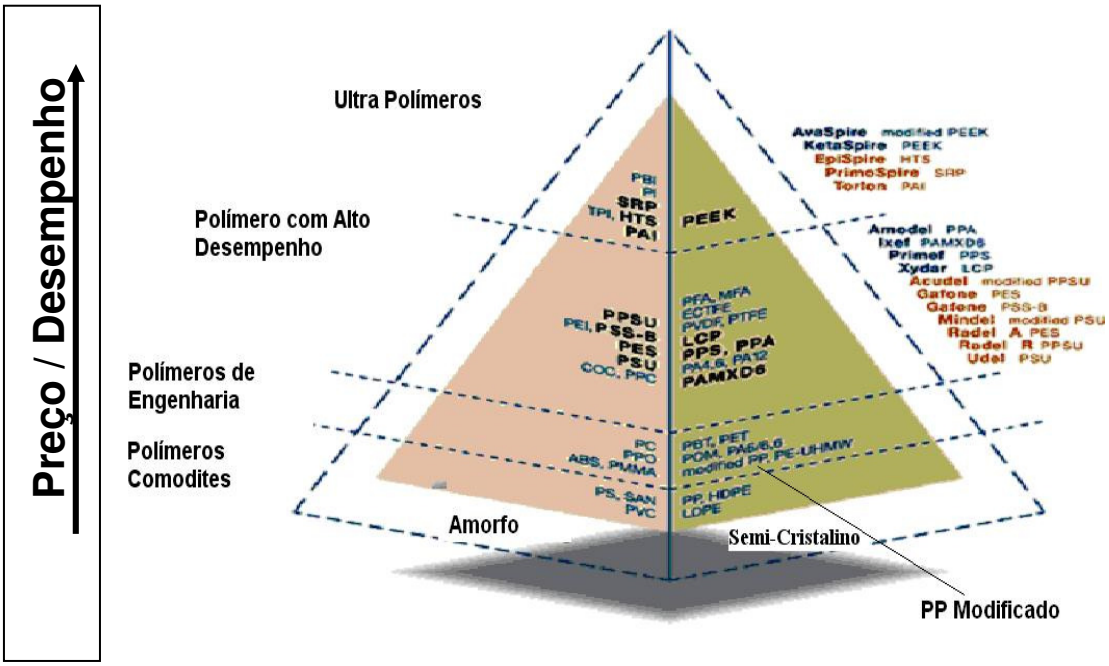


FIGURA 2 - Representação gráfica “Pirâmide de Polímeros” [5,6].

A FIG. 2, representa o gráfico de “Pirâmides de Polímeros” onde observa-se que, modificando o polipropileno ele passa a uma categoria mais nobre, ou seja, passa a ser polímero de engenharia agregando conseqüentemente desempenho ao novo material.

O PP durante o processamento não oferece resistência ao estiramento durante o alongamento do material fundido, a massa fundida do PP sendo alongada ou estirada não resiste e apresenta rupturas indevidas, falta de homogeneidade dimensional, defeitos visíveis durante o processamento. Isto se deve a sua estrutura molecular totalmente linear e às forças de interação moleculares fracas. Essa deficiência acarreta inúmeros problemas em processos de produção que exijam um rápido estiramento da massa polimérica fundida como o escoamento descontrolado durante termoformagem, a instablidade de bolhas na obtenção de espumas, ocorrência de rasgo na direção de puxamento , formação de rugas e não homogeneidade de espessura.

Um novo tipo de PP foi sintetizado com estrutura molecular modificada e características reológicas únicas, maior viscosidade elongacional e maior resistência do fundido (maior força tênsil), denominado polipropileno de alta

resistência do fundido, no inglês será High Melt Strenght Polypropylene (HMSPP) [7].

Recentes desenvolvimentos do PP com ramificações vêm sendo foco de novos produtos, principalmente para aplicação em filmes onde a resistência do fundido durante o estiramento torna-se importante [4,7].

Gradativamente o polipropileno de alta resistência do fundido (HMS-PP) vem ganhando mercado em múltiplas aplicações, tais como: produção de filmes, pratos e folhas de PP espumado, bandejas translúcidas para embalagens em geral, espumas técnicas para preencher portas, painéis acústicos e coberturas fronteiriças na indústria automobilística, fibras de alta tenacidade, recipientes para alimentos e de aquecimento em microondas, em razão de possuir propriedades de alta resistência do fundido e tenacidade.

O HMS-PP é um produto que tem um apelo ambiental importantíssimo pela facilidade de reciclagem, pois o contrário, outros produtos com características técnicas semelhantes, que consistem em misturas de resinas oferecem muitos obstáculos para reciclar.

Antes de se iniciar a produção de um artefato polimérico é necessário analisar o seu comportamento, do ponto de vista da estabilidade, simulando as condições em que será usado. Torna-se necessário estudar o comportamento degradativo que no caso do HMS-PP é pouco conhecido e inexistente na literatura, pois como a maioria dos materiais poliméricos deverá sofrer diferentes reações de degradação. Para avaliar esta estabilidade é necessário submeter o HMS-PP a ensaios que simulem as condições de uso às quais ele estaria exposto durante a sua vida útil [9].

Conforme a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a degradação do polímero é a mudança química no material polimérico que resulta habitualmente em mudanças nas propriedades do material. A degradação é acompanhada de decréscimo da massa molar e em muitos casos, a degradação muda à estrutura química e pode ser acompanhada por reticulação.

Usualmente, degradação resulta em perda ou deterioração das propriedades usuais do material [10] e portanto perda de desempenho.

A definição de degradação segundo CANEVAROLO [11], é o conjunto de reações que envolvem quebra de ligações primárias de cadeia principal do polímero e formação de outras, com conseqüente mudança da estrutura química e redução da massa molar. Isto é uma alteração química e normalmente implica em mudanças nas propriedades físico-químicas.

As causas da degradação podem ser assim designadas segundo a IUPAC. A degradação causada por exposição à luz visível ou ultravioleta é expressa com termo ***fotodegradação***; para degradação induzida por ação de oxigênio ou por combinação da ação da luz com oxigênio é usado o termo degradação ***oxidativa*** ou degradação ***fotooxidativa***, respectivamente; degradação induzida por ação do calor ou por combinação de efeitos de agentes químicos e calor é usado o termo degradação térmica ou degradação ***termoquímica***; degradação induzida por ação de combinação de calor e oxigênio é usado o termo degradação ***termooxidativa*** [12].

Diversos autores pesquisam incessantemente a degradação em materiais poliméricos e utilizam como parâmetros os fatores que influenciam nesta degradação (calor, luz, radiação de alta energia, oxigênio, umidade, poluentes e intensidade de UV) [13, 14, 15, 16,17].

Curiosamente a degradação de polímeros foi citada pela primeira vez pelos exploradores que acompanharam Cristóvão Colombo. Após levar à Europa uma bola de borracha feita com o látex retirado das árvores do mundo recém-descoberto, eles perceberam que ela não pulava mais quando arremessada ao chão. Havia a percepção, influenciada pela teoria do vitalismo, de que a borracha pulava porque estaria viva, já que havia sido retirada de uma árvore, e teria morrido durante a travessia do oceano [18]**.** Alguns séculos depois Hoffman comprovou que o oxigênio estava envolvido na degradação da borracha, gerando o termo “oxidação”. Esse termo será usado muitas vezes neste trabalho para

designar a reação com esse gás e o termo “antioxidante” para as substâncias que retardam a degradação por oxidação.

No início do século XX foi discutida pela primeira vez na literatura científica a influência da luz na degradação de polímeros, com estudos da exposição de soluções de borracha natural à radiação ultravioleta [18].

De um modo geral, os testes de envelhecimento acelerado não substituem os testes de campo [19]. A desvantagem do teste em campo é a demora e, como conseqüência o custo alto. Para evitar este tipo de problema costumam-se fazer ensaios de envelhecimento acelerado em equipamentos que simulem o intemperismo, o uso em serviço ou o processamento. Os resultados darão uma idéia relativa da estabilidade, mas são extremamente úteis para se ganhar tempo antes de programar um envelhecimento natural [19].

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo estudar os efeitos da exposição do HMS-PP a condições de intemperismo natural e envelhecimento acelerado, tendo como referência o iPP de origem.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polipropileno

Desde o desenvolvimento do Polipropileno (PP) em 1954, e do início de sua comercialização pela empresa Montecatini, em Ferrara (Itália), em 1957, a produção tem experimentado espetacular progresso [4].

O PP devido à presença do grupo metila (CH_3) pode formar diferentes configurações esteroespecíficas: isotáctica, sindiotáctica ou atáctica, como representado na FIG.3.

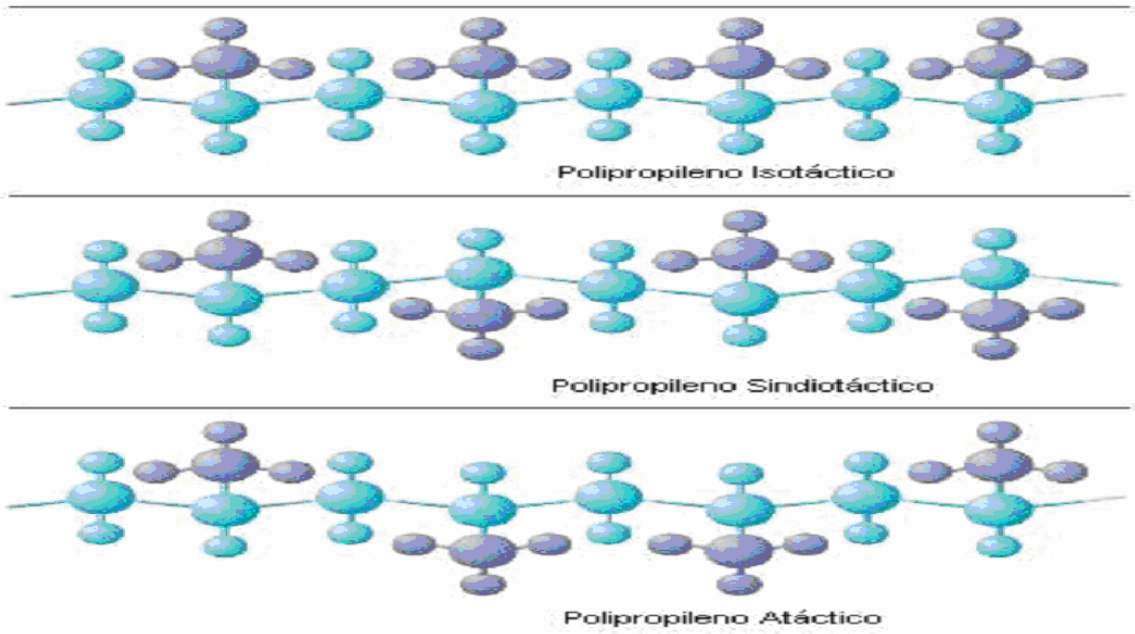


FIGURA 3 - Representação das configurações estereoespecíficas do polipropileno.

Dependendo de sua configuração ocorre a cristalização do polímero em um polímero semicristalino que possui importante contribuição da fase amorfa. A taxa de cristalização alcançada pelo iPP é da ordem de 30 a 65%, e essa variação depende de vários fatores como: cinética de cristalização, massa molar,

distribuição da massa molar, presença de aditivos, grau de orientação molecular e do efeito de cisalhamento na indução de cristalização [4].

O polipropileno isotáctico é o mais comum entre os PP´s comercializados. Possui uma estrutura de cristais predominantemente conhecida como forma-α e, em menor quantidade, β e γ. A estrutura cristalina α apresenta uma conformação helicoidal das cadeias de PP que se arranjam em uma célula unitária monoclínica, FIG. 4.

No estado cristalino, o iPP normalmente possui configurações do tipo lamelar e esferulítica da fase-α. As lamelas são cadeias moleculares dobradas, que formam aglomerados com dimensões que variam de 50 a 200 $^{\circ}$A.

O ponto de fusão no equilíbrio de um PP isotáctico, de alto peso molecular na fase-α, encontra-se em uma faixa bastante larga que varia de 180 a 220°C. A entalpia de fusão do iPP é ΔH_f = 209 kJ kg^{-1} e a temperatura de transição vítrea é ao redor de – 3,2 °C [20]. A densidade, que também depende do grau de cristalinidade, apresenta valores variados: para o material 100% amorfo, ρ_a = 0,850 g/cm^3 a 0,855 g/cm^3; para o material 100% cristalino, ρ_c= 0,936 g/cm^3 a 0,946 g/cm^3 [4, 20].

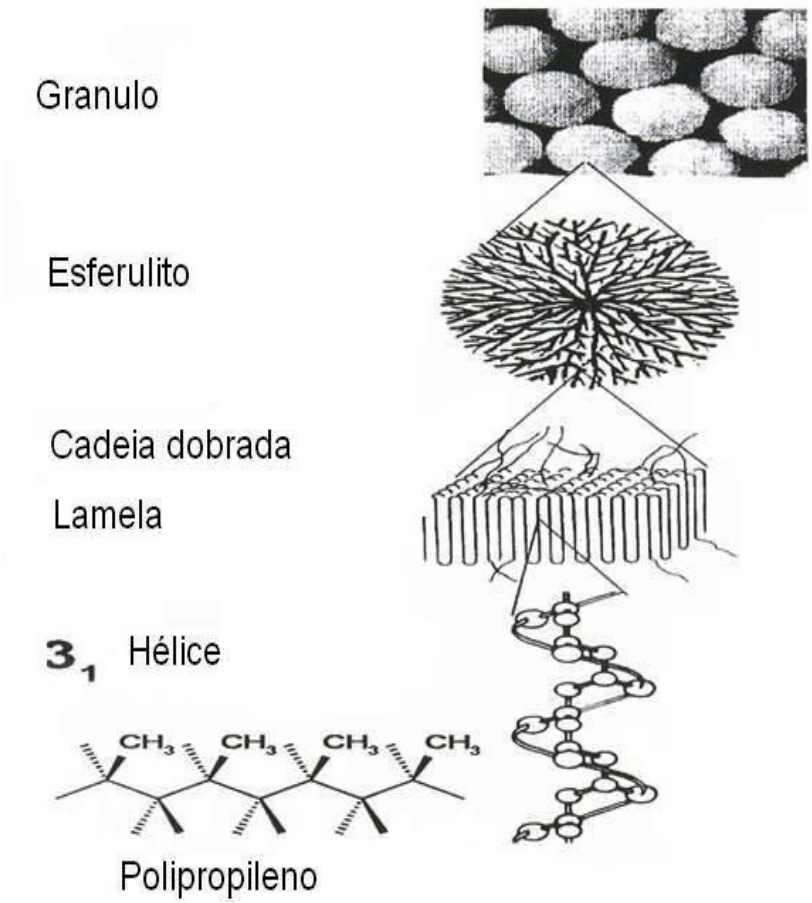


FIGURA 4 - Arquiteturas do polipropileno molecular e supermolecular [21].

3.2 Catalisadores

Os processos modernos de polimerização garantem o controle da massa molar e de estruturas supermoleculares cristalinas esferulíticas, e a estereoquímica durante a transformação. Catalisadores altamente ativos e estéreo-seletivos garantem o controle em reatores para a produção de PP granulado, esférico e polimerização em fase gasosa.

Os catalisadores metalocênicos têm sido reconhecidos como importantes potencialmente para poliolefinas. No início dos anos 90, foram descobertos vários deles capazes de polimerizar PP com elevada massa molar e alta isotacticidade.

TABELA 1 – Gerações de catalisadores Ziegler-Natta para polimerização do propileno[a] [21, 23].

Geração (Ano)	Composição do Catalisador	Nome	Produtividade (Kg_{pp}/g_{cat})
Primeira (1954)	**δ-$TiCl_3$.0,33$AlCl_3$ + $AlEt_2Cl$**	Ziegler & Natta	2-4
Segunda (1970) (1968)	**δ-$TiCl_3$ + $AlEt_2Cl$** **$MgCl_2$/ $TiCl_4$ + AlR_3**	Alto rendimento de catálise	10-15 15
Terceira (1971)	**$MgCl_2$/$TiCl_4$/benzoato + AlR_3/benzoato**	Alto rendimento do catalisador e alta estereoseletividade	15-30
Quarta (1980)	**$MgCl_2$/$TiCl_4$/ftalato + AlR_3/silano**	Controle da morfologia	40-70
Quinta (1988)	**$MgCl_2$/$TiCl_4$/dieter+AlR_3** **$MgCl_2$/$TiCl_4$/dieter + AlR_3/silano**	Metalocênicos	100-130 70-100
Sexta (1999)	**$MgCl_2$/$TiCl_4$/sucinato + AlR_3/silano**	Monômeros polares	10-15

[a](Condições para polimerização: líquido propileno, 70°C, H_2).

Ressalta-se o fato de que polímeros obtidos com catalisadores de Ziegler-Natta, como o polietileno de alta densidade e polipropileno, merecem atenção especial devido ao resíduo dos catalisadores presentes (contendo titânio) [9].

Os metais podem acelerar de forma considerável os processos de degradação de poliolefinas. Isso tanto é válido para resíduos de metais dos catalisadores usados na polimerização, quanto para o contato com metais depois da peça processada [24, 25]. Os metais que possuem diferentes estados de oxidação com relativa estabilidade são catalisadores muito ativos para a reação de decomposição de peróxidos, acelerando o processo degradativo, de acordo com as reações exemplificadas na FIG. 5.

$$M^{+n} + ROOH \rightarrow M^{(n+1)} + RO\bullet + HO^{-}$$

$$M^{(n+1)} + ROOH \rightarrow M^{n+} + ROO\bullet + H^{+}$$

FIGURA 5 - Decomposição catalítica de hidroperóxidos por metais de transição [24, 25].

A presença de íons de ferro, cobalto, manganês, cobre, titânio, cério ou outros metais de transição, aumenta a velocidade de decomposição dos hidroperóxidos, aumentando a velocidade de oxidação dos polímeros [24, 25]. Resíduos de catalisadores são contaminantes que podem agir na degradação dos polímeros.

Com a nova geração de catalisadores desenvolvida nos anos 80, TAB.1, os polímeros produzidos têm uma limitada variedade de comprimentos de cadeia e também carregam menos resíduos metálicos de catalisadores. Os catalisadores tem seu custo amortizado com a produção do polipropileno, obtendo-se um produto com melhor equilíbrio entre força de impacto e rigidez, pois têm uma taticidade mais controlada [26].

3.3 Aditivação do Polipropileno

A indústria química do mundo está produzindo por ano, mais de 200 Mtons de polímeros sintéticos e isto requer mais do que 100 tons (0,05% de plásticos) de antioxidantes para a estabilização contra a degradação. Dois terços destes antioxidantes são aplicados no PE e PP, só para maior proteção contra efeitos da radiação [27].

A exposição de polímeros ao calor, luz ou oxigênio atmosférico pode resultar em algum tipo de perda de suas propriedades durante o processamento, armazenagem e uso final [4, 22]. A presença de átomos de hidrogênio terciário nos polímeros torna-os propensos à formação de radicais livres, resultando em cisão de cadeias ou reticulação diminuindo o seu desempenho. Os antioxidantes são usados em todos polímeros. Fatores severos são considerados quando se seleciona um antioxidante, incluindo a concentração, compatibilidade com o substrato, estabilidade, toxicidade, facilidade de uso e custo. Organofosfitos são antioxidantes muito usados como proteção contra a cor e diminuição da massa molar do polímero durante o processamento e têm sido eficientes para decomposição de peróxidos, assim como quelantes (desativam o metal) e reagem com os metais. Outros grupos de antioxidantes incluem fenóis estericamente bloqueados, fosfitos, tioesteres e aminas [22].

3.3.1 Antioxidantes e Estabilizantes

Os antioxidantes retardam a degradação oxidativa de plásticos, que é iniciada quando radicais livres são criados, por calor, cisalhamento ou impurezas metálicas. Podem ser divididos em estabilizantes primários e secundários. Os estabilizantes primários interrompem o ciclo de propagação, reagindo com os radicais livres. Um exemplo é o Irganox 1010 comercializado pela Ciba-Gegy - AO18, que é um antioxidante fenólico estericamente bloqueado e o Irganox B 215 comercializado pela Ciba-Gegy, que é uma mistura de Irganox 1010 com Irgafox 168 usados como sistema de estabilização para processamento e uso de longo prazo do polímero [9, 22]. Os estabilizantes secundários atuam sobre os produtos de degradação, decompondo os hidroperóxidos, um exemplo importante é o Irgafos 168 comercializado pela Ciba-Gegy – PS-2, que é um organofosfito de baixa volatilidade e resistente à hidrólise [9, 22].

A fotooxidação é uma das principais fontes causadoras da degradação de polímeros pela radiação ultravioleta (comprimento de onda entre 290 e 400 nm). Em função da sua estrutura química, cada polímero apresenta uma sensibilidade espectral diferente, o que significa que cada material absorve radiação UV em determinados comprimentos de onda específicos. Os

fotoestabilizantes podem ser divididos em primários e secundários. Os primários podem ser filtros ou camadas protetoras, absorvedores de luz UV ou supressores do estado excitado. Os secundários são antioxidantes e capturadores de radicais livres ou terminadores de reações em cadeia.

Galli e Vecellio [34], estudaram o mercado crescente de poliolefinas, suas tendência e inovação tecnológica. Neste contexto se insere o fato de que o PP tem intrinsicamente baixa resistência do fundido, o que limita seu uso em chapas e peças finais termoformadas. Entretanto, com as tecnologias disponíveis no mercado, empresas como Montell e Himont foram capazes de produzir eficientemente, longas ramificações na cadeia principal (LCB) do polipropileno e conseqüentemente, obter uma nova família de polipropilenos exibindo a característica de alta resistência do fundido (HMS-PP). São tecnologias que empregam o processo de irradiação.

O polímero irradiado, após o processo de desativação dos radicais livres, FIG. 8, pode ser misturado ao polipropileno tradicional ou vendido como tal. O processo patenteado pela Montell é extremamente simples e ambientalmente limpo.

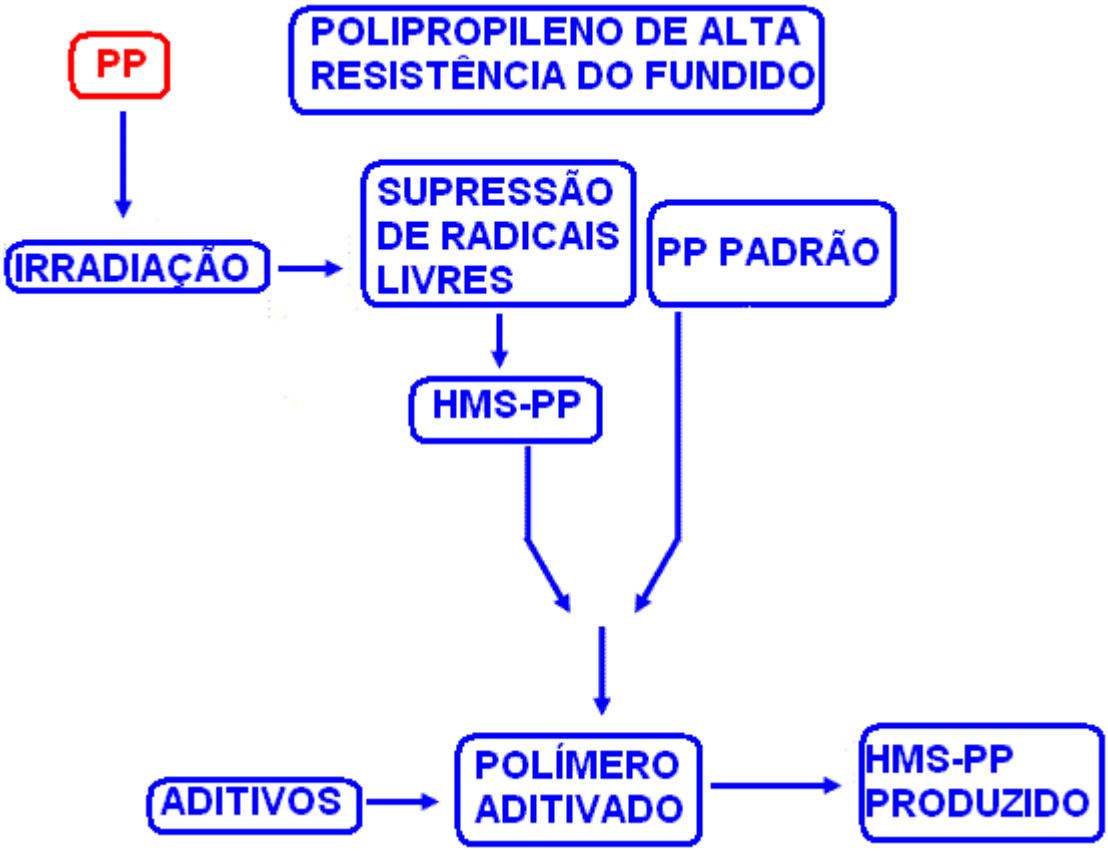


FIGURA 6 - Processo para a produção de HMS-PP

O polipropileno tradicional com baixa resistência do fundido possui um mercado restrito, no que se refere a algumas tecnologias de processamento como por exemplo a termoformagem, moldagem por sopro, espumas e extrusão de filmes. Em contra partida o HMS-PP como novo material tem características reológicas substancialmente diferentes se comparados com as resinas de PP convencionais e abre novas oportunidades para o polipropileno antes restritas por algumas tecnologias de processamento em novos campos de aplicação: termoformagem para o mercado de refrigeradores (competindo com ABS e PS); extrusão, podendo-se empregar alta velocidades: duas vezes a convencional; filmes e embalagens para indústria alimentícia; tecidos; moldagem por sopro (HMS é mais competitivo que o HDPE); espumas (competindo com PS) e isolamento.

O polipropileno de alta resistência do fundido comercializado pela Chisso, Borealis e Montell por radiação permite competir efetivamente na

extrusão de espumas, extrusão de placas e termoformagem, produção de fibras e parte de moldagem por sopro. O HMS-PP obtido por processo de radiação em presença de acetileno objeto do presente estudo, traz em si os efeitos da radiação desde sua síntese.

SCOTT [35] apresenta um estudo detalhado da degradação e estabilização do polipropileno com ênfase na formação de hidroperóxidos (POOH) e sua importância para degradação de polímeros. Radicais livres são produzidos pela sua dissociação (reação 1), são iniciadores de reações na cadeia polimérica (2).

$$\text{POOH} \xrightarrow{\Delta, h\nu} \text{PO}\bullet + \bullet\text{OH} \ (1) \qquad \xrightarrow{2PH} 2\text{P}\bullet + \text{POH} + \text{H}_2\text{O} \ (2)$$

A seqüência de peroxidação (3) e (4) continua (reação em cadeia) uma vez que o oxigênio está presente no sistema:

$$\text{P}\bullet + \text{O}_2 \longrightarrow \text{POO}\bullet \ (3)$$

$$\text{POO}\bullet + \text{PH} \rightarrow \text{POOH} + \text{P}\bullet \ (4)$$

A reação (3) é determinante da velocidade do processo e, conseqüentemente, as reações de terminação ocorrem pela combinação do POO• com outra espécie radicalar do sistema ou recombinação com outros radicais. A formação de radical POO• dá origem a outros produtos de degradação, de baixa massa molar, sendo facilmente bioassimilados por microorganismos.

SCOTT [35] enfatiza que, na ausência de antioxidantes e estabilizantes, a concentração de hidroperóxidos aumenta rapidamente em uma autooxidação até que a proporção de decomposição por hidroperóxidos do polímero seja igual à proporção de sua formação. A velocidade em que este estado chega no ambiente é normalmente determinado pela influência de fatores externos que promovem a decomposição dos hidroperóxidos. A ativação da decomposição do hidroperóxido pela ação da luz UV, reação (1), é a principal causa da peroxidação de poliolefinas sob luz solar.

A peroxidação abiótica de poliolefinas representada nas reações (5) e (6) dá origem a vários hidroperóxidos e este processo é particularmente favorável para poli α olefinas, tal como o polipropileno, devido à suscetibilidade do carbono terciário à abstração do átomo de hidrogênio via intermediário de ligação de hidrogênio-peroxi, FIG. 9. A maior proporção de produtos peroxidados é a de hidroperóxidos de ligação de hidrogênio vicinal que quebram em pequenas moléculas biodegradáveis como ácidos carboxílicos, álcoois e cetonas bem como produtos de cadeias longas oxidadas, que são mais lentamente oxi-biodegradados.

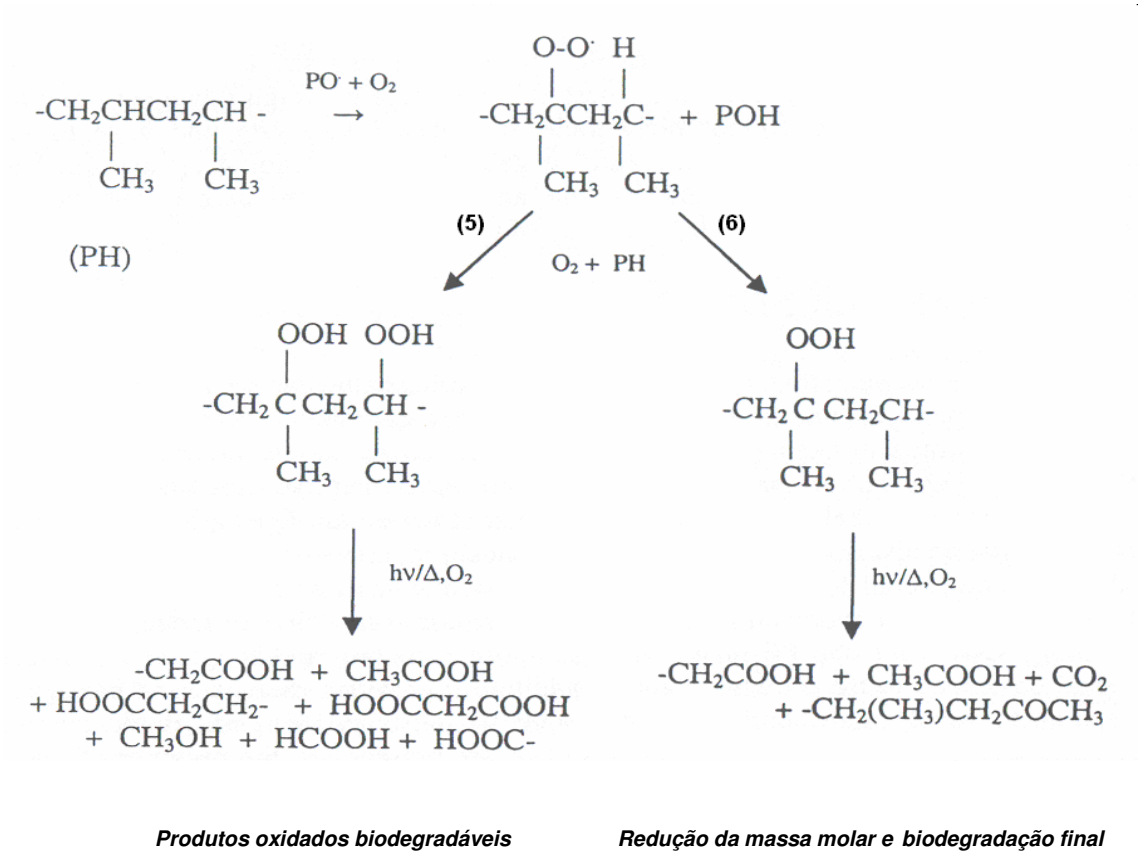


FIGURA 7 - Formação e decomposição de hidroperóxidos no polipropileno [35, 36].

A decomposição do hidroperóxido vizinho é, também, facilitada pela ligação hidrogênio interna conduzindo a produtos de baixa massa molar, moléculas biodegradáveis, como ácido acético e ácido fórmico.

Radicais alcóxidos formados por decomposição de hidroperóxidos contêm ligação carbono-carbono frágil na posição α em grupos hidroperóxidos,

que conduz à formação de aldeídos e álcoois de baixo peso molar que oxidam rapidamente, formando ácidos carboxílicos.

GALLO ET. AL [37], estudaram a influência do intemperismo ambiental sobre o polipropileno isotáctico contendo estabilizante de processamento na ausência de estabilizante de luz. Amostras envelhecidas 4.000 horas (aproximadamente 6 meses) apresentaram drástica queda do alongamento na ruptura além de aspecto quebradiço. Na Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 200 vezes observaram microfraturas na superfície plana das amostras.

Os espectros de infravermelho no FTIR-ATR após 4696 horas de exposição mostraram o aparecimento de absorções na região de 1700 cm^{-1}, atribuídas a grupo carbonila (-C=O). A combinação de diferentes técnicas permitiu relacionar a degradação química com a oxidação superficial de placas expostas constatando-se que, com o aparecimento de hidroperóxidos, formam-se facilmente radicais alcoxi e estes produtos decompõem-se por β – cisão com conseqüente perda de massa molar das macromoléculas envolvidas.

BEDIA ET. AL [38], estudaram a influência do intemperismo natural no polipropileno isotáctico. As amostras para exposição foram preparadas em placas de 2 mm e envelhecidas por 15 meses na cidade de Manila, Filipinas (Zona Tropical). O iPP utilizado não continha absorventes de luz ultravioleta, sofrendo a ação dos fatores atmosféricos que afetam o desempenho do iPP, que são: luz solar, temperatura, umidade, variações sazonais e poluentes atmosféricos. Após 3 meses de exposição houve perda de brilho na superfície e por técnica de microscopia (MEV) observaram rachaduras superficiais. O espectro de FTIR indicou a ocorrência de reação termooxidativa pois apresentou sinal na região de 1715 cm^{-1} atribuído a grupo carbonila. As amostras foram preparadas por injeção em molde e resfriadas. Na FIG. 10 temos a representação esquemática em várias etapas da degradação na superfície do polipropileno. Em (a) a representação em círculos corresponde a grandes esferulitos provavelmente rodeados por cristalitos pequenos e fase amorfa. No primeiro estágio de degradação (b), a camada superficial (200-300 nm de espessura) analisada por AFM representa buracos,

que aumentam com o período de exposição. Em (c) a formação de pequenas fissuras na camada superficial pode seguir até um segundo estágio. Finalmente, a camada superficial original deve ser totalmente corroída, mostrando a estrutura da camada interna (d) que poderá refletir a textura do esferulito.

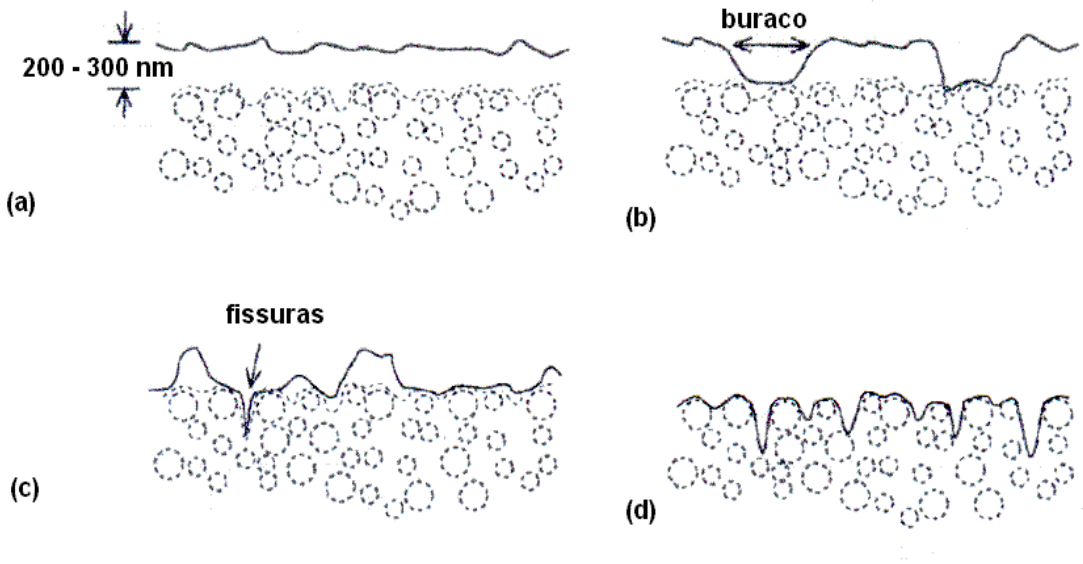


FIGURA 8 - Representação esquemática do mecanismo de degradação em placas de PP: (a) Secção transversal vista da estrutura original; (b) formação de buracos na camada superficial (t_e ~ 1-2 meses); (c) formação de pequenas fissuras (t_e ~ 2-3 meses); e (d) remoção total da camada superficial original.

WHITE e SHYICHUK [39], analisaram o PP exposto à luz UV pela análise de GPC em diferentes estágios da fotodegradação e observaram, avaliando a massa molar, a ocorrência de cisão e reticulação. Resultados do polipropileno (PP) sem fotoestabilizantes foram comparados com o polipropileno comercial fotoestabilizado (PPE). Foram preparadas amostras com espessura de 3 mm e foram medidos seus perfis de superfície, obtendo-se diversos valores de profundidade após exposição em diferentes períodos de tempo. Os perfis da superfície do PP e PPE foram bem diferentes. Na presença de fotoestabilizantes foi possível verificar a presença de cisões e reticulações nas superfícies expostas, sendo que no PP estabilizado essa ocorrência apresentou-se menor se comparada ao PP não estabilizado. A superfície do PP não estabilizado exposta a

UV, mostrou um aumento significativo de velocidade de cisões, devido a uma autoaceleração causada por um acúmulo progressivo dos produtos reativos de oxidação, porém, no PP estabilizado essa velocidade se apresentou relativamente menor com um leve acréscimo em exposição prolongada a UV. Conseqüentemente, a razão cisão/reticulação no interior do PP caiu com o prolongamento da exposição, devido ao esgotamento do oxigênio, e devido ao aumento da velocidade de reticulação próximo à superfície proporcionado por UV, enquanto que no PPE a razão cisão/reticulação aumenta relativamente devido a velocidade de reação pequena (estabilizado) e a auto-aceleração é um efeito dominante em exposição prolongada.

FECHINE ET. AL [40], apresentaram um estudo avaliativo da fotodegradação de poliolefinas provocada por exposições natural e artificial. Tentaram avaliar possíveis correlações entre as exposições natural e artificial de polietileno de baixa densidade (PEBD) e PP, objetivando estabelecer um grau multiplicador da exposição artificial em relação à natural. Foi constatado que diferentes mecanismos de degradação fotoquímica ocorrem sendo que no polipropileno predominam reações de cisão de cadeia e no PEBD reações de reticulação. A degradação nas condições empregadas: fonte de radiação de lâmpadas fluorescentes Philips de 40 W, (280 e 350 nm) à dose diária foi de 50 Wh/m^2 enquanto no ambiente natural variaram de 18,3 na estação chuvosa a 26,3 Wh/m^2, na estação seca. O ciclo estabelecido foi de 4 horas de lâmpadas ligadas a 60°C, seguida de 4 horas de condensação a 50°C. Nessas condições a degradação artificial, combinação fotoquímica e térmica foi mais acentuada que a ambiental para os dois polímeros como observado em todas as propriedades. Existe, portanto, uma dificuldade de se estabelecer um fator de aceleração que seja exato e possibilite a correlação de maneira confiável entre exposição natural e artificial e que sirva para todos os polímeros. Nos casos em que se utiliza o conceito de fator de aceleração, este deve ser particularizado e empregado com limitações, pois depende do polímero, da propriedade avaliada e do local e das condições de exposição.

GUGUMUS [41], estudou o desempenho do estabilizante de luz UV (HALS) - aminas com impedimento estérico, em poliolefinas, ressaltando neste

estudo as dificuldades de relacionar o envelhecimento natural e artificial. A alta temperatura durante a exposição artificial é uma razão adicional que impede a correlação satisfatória com o intemperismo natural.

Prognosticar o tempo de vida do plástico em intemperismo natural é difícil. Entretanto, usualmente tenta-se relacionar um tempo de exposição sob condição artificial a um tempo maior ou energia maior sob intemperismo natural, obter uma correlação linear seria mais uma exceção que uma regra. Com as devidas precauções sobre as características de instrumentos de exposição – comprimento de luz emitida, intensidade, temperatura – é possível achar a relação mais linear entre dados da exposição natural e artificial, porém, tal correlação é usualmente válida somente para sistemas estabilizados. Portanto, é muito difícil prognosticar valores. Visto que se aproximar da previsão do tempo de vida não é muito promissor, propõe-se outro método baseado na demanda experimentalmente quantitativa determinada pelo desempenho do estabilizante em poliolefinas. O conhecimento do resultado com uma concentração em determinado sistema estabilizante de um substrato permite-nos prognosticar outros resultados em diferentes concentrações, dentro dos limites da não saturação.

POSPISIL ET. AL [42] , estudaram o efeito dos componentes atmosféricos na fotoestabilidade de polímeros e no fenômeno da degradação. Os processos caracterizaram heterogeneidade na distribuição de produtos de degradação de polímeros e produtos da transformação de estabilizantes. O gradiente de concentração dos produtos indicou mudanças preferencialmente próximas à superfície, sendo o material polimérico afetado em sua espessura, na dependência dos limites da penetração do oxigênio. Aumentando-se a intensidade da fonte de radiação artificial induz-se o material a diferentes mudanças em relação às mudanças resultantes do intemperismo natural, complicando a correlação entre os dois processos e dificultando o prognóstico do tempo de vida dos polímeros.

O aprimoramento dos estabilizantes tem forçado cada vez mais o desenvolvimento e aplicação de testes de simulação acelerada e exposição

natural. Teste acelerado é necessário para o desenvolvimento de novos produtos e aceitação comercial, encurtando o tempo projeto-desenvolvimento-ciclo de produção. O intemperismo acelerado impõe condições mais agressivas em comparação com o natural (intensidade de radiação e temperatura) alterando de diferentes maneiras o mecanismo de oxidação. Além disso, testes de projetos comerciais diferem na intensidade de radiação e fornecem diferentes respostas da oxidação das poliolefinas estabilizadas e, conseqüentemente, levam a diferenças nos estabilizantes consumidos.

Os fatores que interferem no ciclo de vida dos polímeros estabilizados são: radiação solar, oxigênio e oxidantes eventuais, poluentes atmosféricos como ácidos, além de temperatura e umidade, que reduzem a durabilidade de polímeros estabilizados expostos ao ambiente.

A radiação UV de 295 – 400 nm característica de um espectro contínuo e constituinte por volta de 1-5% do total da radiação solar é um perigoso componente de iniciação que atua em polímeros expostos naturalmente. Ocasiona processos de fotólise no polímero pela excitação de cromóforos ou ligações covalentes dos aditivos e fotólise de hidroperóxidos. Isso significa que, aumentando-se a intensidade da radiação UV ou participação do comprimento de onda mais energético (radiação UV-B abaixo de 295 nm) na radiação artificial, causam-se muito maiores diferenças no mecanismo de degradação em resposta à durabilidade do polímero. A fonte radiação artificial do fornecimento da linha de espectro UV são menos recomendados devido a baixa reprodução dos efeitos da radiação natural. A luz visível (400-760 nm) forma 39-53% da radiação solar terrestre e aumenta a fotodegradação pela sensibilização da luz absorvida no visível de cromóforos ou aditivos.

Por tudo isso é evidente a dificuldade que ainda existe de se estabelecer uma correlação precisa entre os processos de envelhecimento natural e acelerado, conforme alguns autores de notório conceito aqui referenciados (Fechine, Rabello, Gugumus e Billingham) [40, 41,42].

Em publicação recente, ROSA ET. AL [43], enfatizaram a importância das técnicas de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e ensaios mecânicos (alongamento) como técnicas importantes e versáteis no estudo do comportamento degradativo de materiais poliméricos. A observação visual e a medição das propriedades mecânicas são usadas geralmente como parâmetros muito comuns. Microscopia é uma técnica importante na investigação de alterações morfológicas dos polímeros, sendo usada neste estudo como instrumento para monitorar a aparência, tamanho e aumento do número de fissuras causadas pelo envelhecimento natural do iPP.

Os mecanismos de degradação têm sido intensamente investigados. De Paoli [44] estuda há muitos anos o processo degradativo em polímeros e disponibilizou recentemente um importante material a isso relacionado na literatura. Para o polipropileno na primeira etapa da degradação, a iniciação está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente. Este rompimento irá gerar espécies reativas, radicais livres, que serão responsáveis pela propagação do processo. A geração destas espécies, ou seja a iniciação, pode ser causada por calor, luz, radiação de alta energia, ataque químico, biológico, etc. Todas estas formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas.

No caso do ataque químico, o processo de iniciação vai definir a cinética das reações. Quando o ataque ocorre por agentes externos, ele é localizado na superfície do material polimérico.

O polipropileno têm o carbono terciário cuja energia da ligação C-H é 404 KJ. mol^{-1}, que é menor do que a energia da ligação C-H do carbono primário 425 ou secundário 411 KJ mol^{-1}. Portanto a presença de átomos de carbono terciário implica na existência de ligações C-H que podem ser rompidas mais facilmente (mais labil) que as ligações C-H de carbonos primários ou secundários.

A cisão de cadeias ou o rompimento de uma ligação química ocorrerá quando a energia localizada nesta determinada ligação química for superior à

energia de ligação. Esta energia pode ser fornecida de diferentes formas: luz (fotólise), radiação gama (radiólise), calor (termólise) ou cisalhamento mecânico.

Os átomos de carbonos terciários vão ocorrer nos pontos onde há ramificação de cadeia ou substituintes, como no caso do polietileno de baixa densidade e do polipropileno, FIG. 11. A ordem de estabilidade segue a seqüência: polietileno de alta densidade > polietileno linear de baixa densidade > polietileno de baixa densidade > polipropileno.

FIGURA 9 - Mecanismo de quebra homolítica da ligação C-H em polipropileno. As flechas são apenas ilustrativas e representam a transferência de um elétron da ligação para os átomos em uma cisão homolítica de ligação C-H.

Uma vez formados os radicais livres, localizados nos carbonos terciários, poderemos ter, dependendo do polímero, dois mecanismos de propagação: a reticulação e a cisão-β, FIG. 12. No caso do polietileno, na ausência de oxigênio predomina a reticulação com um aumento da massa molar em função da degradação. No polipropileno, que tem um carbono terciário a cada unidade de repetição, durante a degradação na ausência de oxigênio a cisão-β (carbono vizinho ao carbono terciário) predomina e ocorre uma redução acentuada de massa molar acompanhada de formação de insaturações terminais.

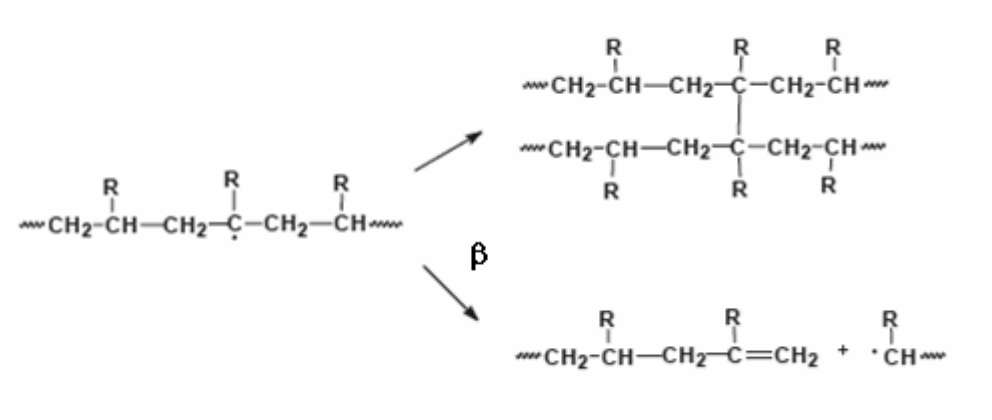


FIGURA 10 - Mecanismo de reticulação e de cisão-β em cadeias poliméricas substituídas (carbono secundário R igual H e carbono terciário R igual CH_3, C_6H_5 ou cadeia alquílica).

A auto-oxidação é um processo de catálise autônoma. Como outros processos auto-catalíticos ele ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação pode ocorrer a partir de defeitos na cadeia polimérica ou contaminações geradas no processo de polimerização. A reação iniciará a partir de um radical alquila com o O_2 formando o primeiro radical peroxila, FIG. 13. Conforme enfatizado anteriormente, a presença de carbonos terciários levará à formação de radicais peroxila no meio da cadeia polimérica.

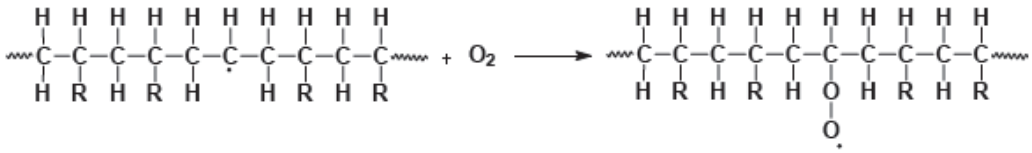


FIGURA 11 - Reação de oxigênio com macroradicais alquila, formando radicais peroxila no meio da cadeia polimérica.

Na etapa de propagação, o macroradical peroxila (representado por R'-OO•) reagirá com outra cadeia ou outro segmento da mesma cadeia polimérica, abstraindo um hidrogênio, formando um hidroperóxido e um novo macroradical alquila, FIG. 14.

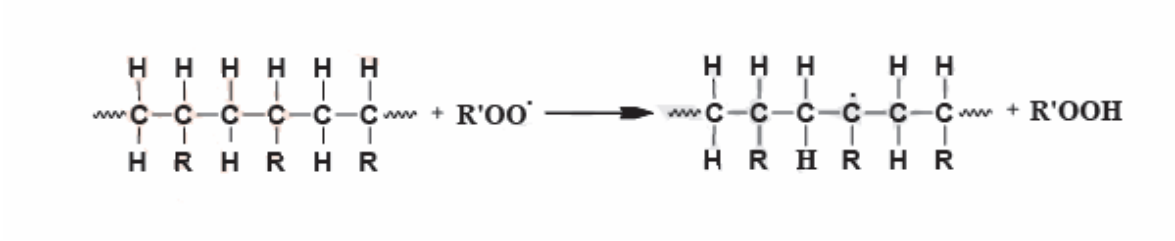


FIGURA 12 - Reação do macroradical peroxila com uma cadeia polimérica, formando um novo macroradical alquila e um hidroperóxido R' (macromolécula).

A energia da ligação O-O do hidroperóxido é muito baixa e os hidroperóxidos podem se decompor à temperatura ambiente. O rompimento dessa ligação por termólise à temperatura ambiente também é homolítica, formando dois radicais, um alcoxila e um hidroxila (R'OOH → R'O• + •OH). O radical alcoxila poderá abstrair um hidrogênio de outra cadeia polimérica gerando outro macroradical alquila e um grupo álcool. O radical hidroxila poderá também reagir com uma outra cadeia polimérica gerando água e um outro macroradical alquila.

A terminação, ou interrupção do ciclo auto-catalítico poderá ocorrer pela recombinação de dois radicais livres. Também pode ocorrer terminação pela reação de dois radicais peroxila com uma molécula de água formando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido. As reações são esquematizadas abaixo, onde P representa a cadeia polimérica e P• o macro radical alquílico:

$$2\,P\bullet \rightarrow P - P$$

$$P\bullet + POO\bullet + H_2O \rightarrow POH + POOH$$

O ciclo completo de reações de auto-oxidação está esquematizado na FIG. 15, com a mesma simbologia das reações já citadas.

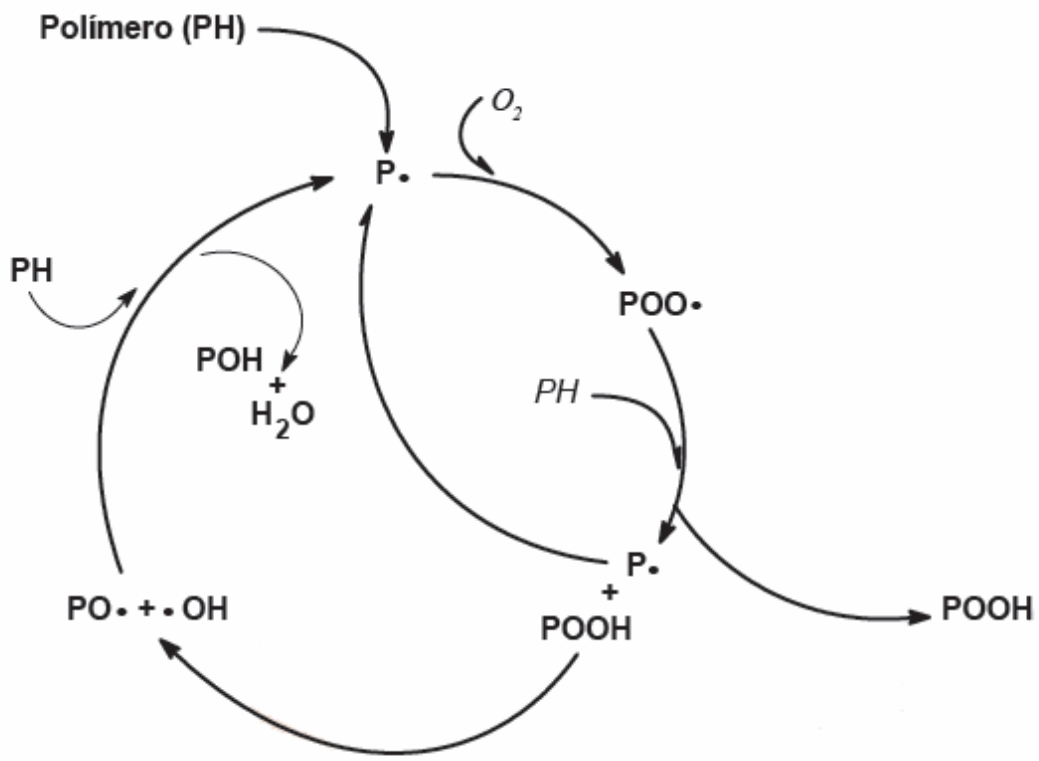


FIGURA 13 - Ciclo auto-catalítico representando o processo de auto-oxidação de poliolefinas, onde PH representa uma poliolefina e P• um macroradical alquila [44].

3.4 Fontes de Radiação

Existem várias fontes de radiação, usadas para irradiação de materiais. No caso de materiais poliméricos, as mais usadas são: cobalto 60 e os aceleradores (feixes de elétrons). A escolha de uma determinada fonte de radiação depende da natureza e do tipo de objeto a ser irradiado. Materiais gasosos podem ser irradiados com sucesso usando-se qualquer tipo de radiação ionizante, mas a irradiação de massas líquidas ou amostras sólidas requer uma radiação mais penetrante como a radiação gama ou feixe de elétrons energéticos. As radiações menos penetrantes como α, β ou elétrons de baixa energia, podem ser usadas se se pretende irradiar a camada superficial da amostra. Em algumas circunstâncias, a perda de energia, ao atravessar o meio, é importante e influenciará na seleção da fonte de radiação [28].

3.4.1 Irradiação por Feixe de Elétrons

O processo de radiação por feixe de elétrons é amplamente empregado para modificação de polímeros.

Na FIG. 6, temos a representação de uma unidade de alta energia de feixe de elétrons. Energia do feixe de elétrons é o produto da aceleração de voltagem pela corrente do feixe de elétrons, expressa em kW (1 kW = 10 mA x 100 kV) [29].

A corrente do feixe de elétrons que é o número de elétrons por segundo emitido pelo cátodo, medido em mA (1mA = 6,25 x 10^{15} elétrons por segundo) unidade de alta voltagem [29]. A dose absorvida é um meio de avaliação da energia da radiação ionizante absorvida por unidade de massa do material processado. A unidade de dose absorvida é 1 Gray (Gy) = 1 J kg^{-1} e a taxa de dose é a dose absorvida por unidade de tempo, expressa em Gy s^{-1} = J kg^{-1} s^{-1} . Uma constante de aceleração de voltagem é proporcional à corrente do feixe de elétrons [29].

Em polietileno os efeitos de radiação por feixe de elétrons são: evolução de hidrogênio, formação de reticulações C-C, redução de cristalinidade. A reticulação processa-se, principalmente, na região amorfa e na interface das duas fases. Tanto o PEBD quanto o PE linear possuem um grupo vinílico terminal. A baixas doses de radiação esse grupo favorece o aumento do peso molecular pela formação de ligações – Y com radicais alquila produzidos pela radiação.

Quando o PP é exposto à radiação ionizante, radicais livres são formados devido a mudanças químicas. O PP é altamente cristalino e os radicais criados nesta fase têm pouca mobilidade, conseqüentemente, podem estar pouco disponíveis para reações em um longo período de tempo [29, 32].

Sob radiação de alta energia, feixe de elétrons, a possibilidade de formação de radical no grupo metila pendente conduz à reticulação. Entretanto, se o radical for formado na cadeia principal, o final da cadeia poderá reagir com o

hidrogênio, causando cisão irreversível. Embora os processos de cisão de cadeia e reticulação ocorram simultaneamente o efeito global é a perda de resistência mecânica do polímero [29, 32].

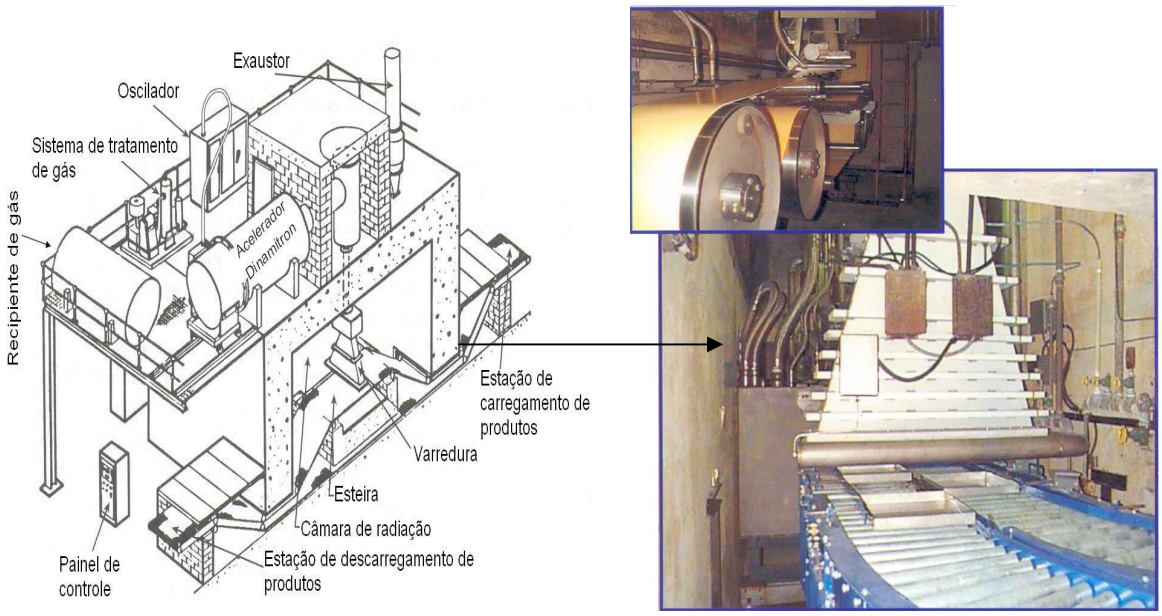


FIGURA 14 - Desenho tradicional de uma unidade aceleradora de elétrons de alta energia [12].

3.4.2 Irradiação por Raios Gama

Raios γ são ondas eletromagnéticas de alta energia da mesma natureza da luz visível ou ultravioleta, porém de menor comprimento de onda (λ). São gerados por núcleos de isótopos radioativos naturais, sendo o mais usado o ^{60}Co, devido à sua meia-vida de 5,3 anos e facilidade de preparação.

A fonte de ^{60}Co emite raios γ que transportam uma energia média de 1,25 MeV que, interagindo com o polímero, provocam alterações na sua estrutura. Quando o polímero é irradiado pode-se ter a cisão da cadeia principal com a formação de radicais livres. Os radicais livres são átomos ou moléculas que têm um ou mais elétrons sem par e disponível para formar as ligações químicas. Esses radicais podem se recombinar, reagir com o oxigênio do ar ou promover a

reticulação entre as cadeias poliméricas. Se o polímero irradiado for um sólido, os radicais livres podem ficar aprisionados por um tempo considerável após a irradiação e poderão causar, algum tempo depois, transformações químicas no polímero [28]. Na FIG. 7 é representado um desenho esquemático típico de um irradiador industrial de cobalto-60.

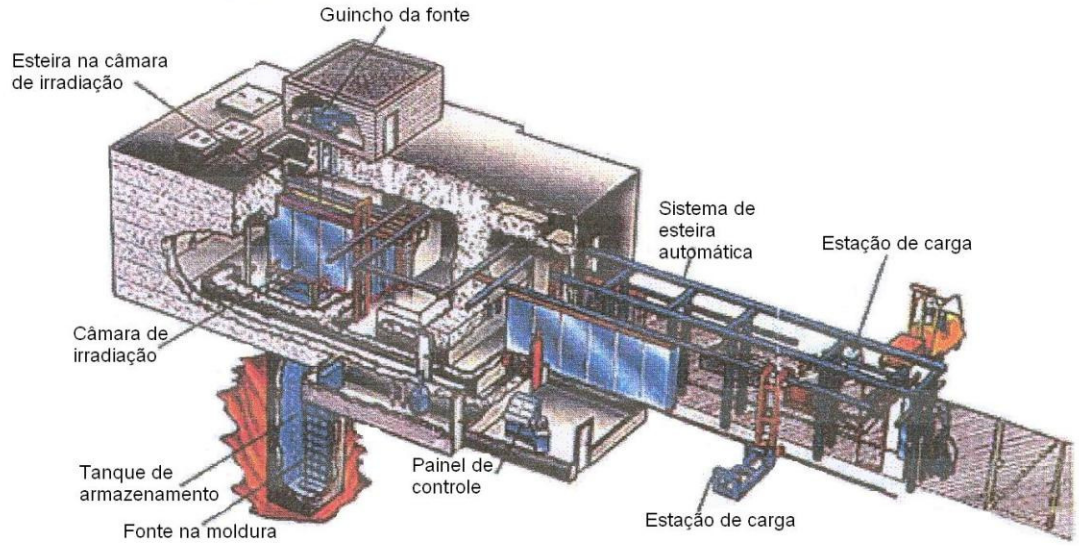


FIGURA 15 - Esquema representativo de uma unidade de radiação gama por ^{60}Co.

Três aspectos que devem ser considerados quando se discute os efeitos da radiação de alta energia em polímeros são: a dose de radiação por unidade de tempo e de área, a temperatura e a presença ou não de oxigênio. A dose vai determinar o teor de radicais livres formados em função do tempo e isso vai influenciar na ocorrência de cisão de cadeias ou reticulação. A maior ou menor mobilidade dos macroradicais formados impedirá ou favorecerá a recombinação. Neste caso, a associação da radiação com o aquecimento aumentará a mobilidade dos radicais livres e reduzirá as recombinações [31].

Dependendo do material, a degradação por radiação de alta energia provocará predominantemente quebra de cadeia principal ou reticulação, que depende do teor, tipo de radicais livres formados e de sua mobilidade. O

polipropileno quando irradiado por radiação γ à temperatura ambiente e sob vácuo ou na presença de um gás inerte sofre predominantemente o processo de reticulação [30, 31, 32] e quebra de cadeias na degradação térmica e fotoquímica [31, 33]. Novamente ressalta-se que na escala macroscópica ocorre a perda de propriedades físicas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O HMS-PP foi sintetizado (tendo como base o iPP H-603 fornecido pela Braskem), por meio de irradiação gama do PP sob atmosfera de acetileno seguido de tratamento térmico para recombinação dos radicais restantes [7, 45].

Materiais usados neste trabalho:

1 - iPP esfera com Índice de Fluidez = 2,9 g. $(10\ min)^{-1}$.

2 - HMS-PP esfera à dose de 12,5 kGy, com Índice de Fluidez = 28,0 g $(10\ min)^{-1}$.

3 - HMS-PP esfera à dose de 20 kGy, com Índice de Fluidez = 39,0 g $(10\ min)^{-1}$.

4 - iPP grãos com Índice de Fluidez = 1,5 g $(10\ min)^{-1}$.

5 - HMS-PP grãos à dose de 5 kGy, com Índice de Fuidez =1,8 g$(10\ min)^{-1}$.

6 - HMS-PP grãos à dose de 12,5 kGy, com Índice de Fuidez = 2,2 g $(10\ min)^{-1}$.

7 - HMS-PP grãos à dose de 20 kGy, com Índice de Fluidez = 3,3 g $(10\ min)^{-1}$.

A irradiação foi realizada em um irradiador de fonte de cobalto (^{60}Co), à temperatura ambiente e taxa de irradiação de 10 kGy h^{-1} e monitorado com dosímetro marca Harwell Red Perspex 4034.

As amostras de polipropileno deste trabalho foram irradiadas na empresa Embrarad, que utiliza irradiadores JS 7500 e JS 9600 de procedência MDS Nordion, Canadá [30].

4.2 Métodos

A síntese das amostras (2, 3, 5, 6, 7) foi conduzida por irradiação das esferas e grãos, em sacos plásticos de PET/Nailon, contendo acetileno, FIG. 16 A e B.

Os corpos de prova para os testes de envelhecimento e caracterização foram obtidos a partir de termoprensagem em molde sobre pressão de 80 bar à temperatura de 190 °C com dimensões correspondentes ao tipo IV, conforme norma ASTM D 638-03 [46], FIG. 16 C.

FIGURA 16 – Ilustração de: (A) PP em esferas e grãos. (B) Recipiente plástico com PP e acetileno. (C) Prensa hidráulica para confecção de corpos de prova.

Após preparação das amostras na prensa, estas foram resfriadas imediatamente em tanque de água à temperatura ambiente, o que, em geral, favorece a formação da fase amorfa.

Essencialmente todas as poliolefinas e, particularmente, o polietileno (PE) e o polipropileno (PP), oxidam exclusivamente na fase amorfa em razão da fase cristalina ser impermeável ao oxigênio [47,48].

4.2.1 Dispositivos para Simulação do Envelhecimento

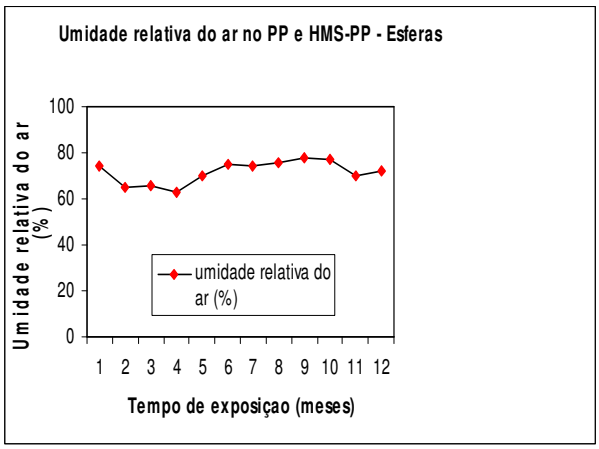
4.2.1.1 Envelhecimento Ambiental

Envelhecimento natural ou ambiental é um excelente instrumento avaliativo e real para o estudo comparativo da degradação de materiais poliméricos com outros dispositivos de envelhecimento e muito usado em pesquisas e estudos sobre degradação [50].

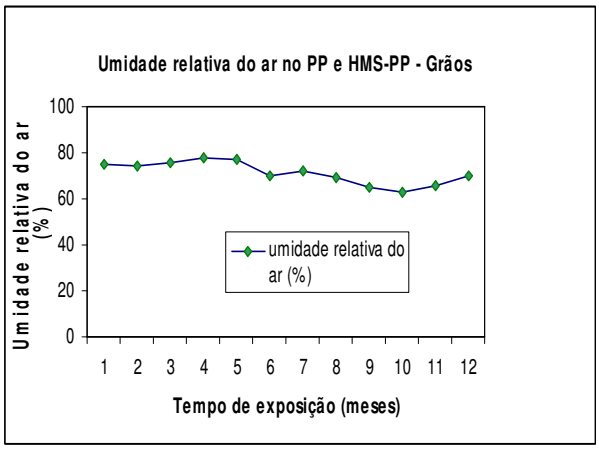
As amostras foram dispostas em um suporte para envelhecimento ambiental, cuja posição é norte 45°, conforme norma ASTM D 1435-05 [49], FIG. 17. Posição geográfica: Latitude (23° 33` Sul); Longitude (46° 44` Oeste) e Altitude (750 metros).

FIGURA 17 - Amostras montadas em um dispositivo para ensaio de envelhecimento natural, confeccionado no laboratório de polímeros do IPEN-CQMA.

O envelhecimento natural depende estritamente das condições de exposição: posição geográfica e condições atmosféricas. Para este trabalho foram coletadas informações meteorológicas, FIG. 18, 19, 20, TAB. 2 e 3 da Rede Brasileira de Estações de Envelhecimento Natural – DURAR, USP, localizada na Cidade Universitária, São Paulo, FIG. 21.

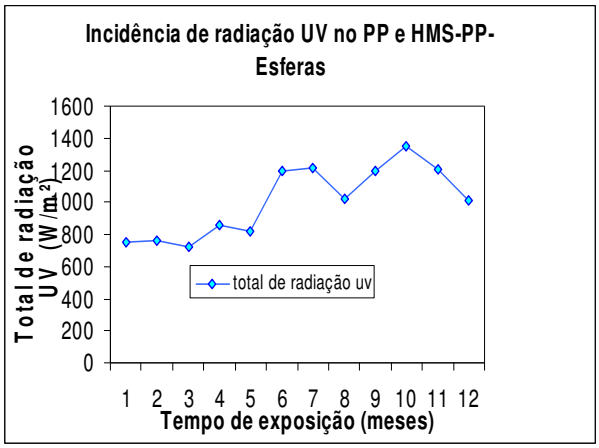


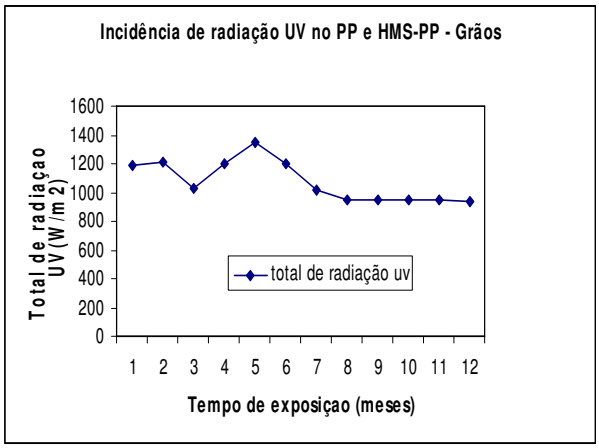
A -(Mai/06 à Abr/07)



B – (Out/06 à Set/07)

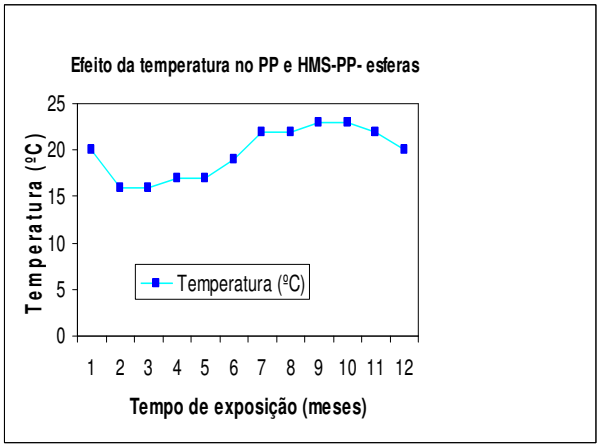
FIGURA 18 – Medidas de umidade relativa do ar em diferentes períodos.

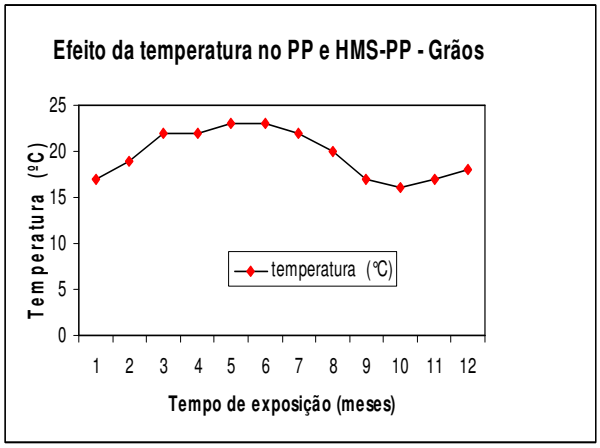




A –(Mai/06 à Abr/07) **B – (Out/06 à Set/07)**

FIGURA 19 – Medidas de incidência de radiação UV em diferentes períodos.





A - (Mai/06 à Abri/07) **B – (Out/06 à Set/07)**

FIGURA 20 – Medidas de temperatura média em diferentes períodos.

TABELA 2 – Valor total de radiação UV (W/m^2) para amostras de esferas.

	Tempo de Exposição (meses)	**Total de radiação UV (W/m^2)**
Mai/06	1	752
Jun/06	2	763
Jul/06	3	725
Ago/06	4	854
Set/06	5	823
Out/06	6	1192
Nov/06	7	1215
Dez/06	8	1025
Jan/07	9	1198
Fev/07	10	1346
Mar/07	11	1204
Abr/07	12	1016

TABELA 3 - Valor total de radiação UV (W/m^2) para amostras de grãos.

	Tempo de Exposição (meses)	**Total de radiação UV (W/m^2)**
Out/06	1	1192
Nov/06	2	1215
Dez/06	3	1025
Jan/07	4	1198
Fev/07	5	1346
Mar07	6	1204
Abr/07	7	1016
Mai/07	8	950
Jun/07	9	950
Jul/07	10	950
Ago/07	11	950
Set/07	12	938

FIGURA 21 - Estação metereólogica DURAR, localizada sobre o edifício da Engenharia Civil, na Cidade Universitária, USP-SP.

4.2.1.2 Envelhecimento Acelerado em Estufa

O controle da difusão pelo oxigênio em amostras estabilizadas de um polímero é considerado como significante em testes acelerados, especialmente em polímeros que oxidam rapidamente [47]. O ensaio foi realizado em estufa com circulação de ar à temperatura de 90°C. As amostras "gravatinhas" de PP e HMS-PP foram fixadas por meio de arame flexível de aço inoxidável em um suporte vazado tipo bandeja que foi conectado dentro da estufa. A estabilidade térmica foi avaliada em diferentes períodos (6, 12, 24, 48 e 96 dias), conforme norma ASTM D 3045-92 (revisada em 2003) [51].

O ensaio das amostras de PP e HMS-PP esferas, foi interrompido no 20° dia, devido ao elevado estágio de degradação térmica com conseqüentemente desprendimento das amostras do suporte de fixação dentro da estufa, conforme FIG. 22.

FIGURA 22 - Vista interna da estufa com as amostras ensaiadas.

4.2.1.3 Envelhecimento Acelerado em Câmara UV

O equipamento utilizado foi uma Câmara Comexim (tipo C-UV), FIG. 23. As amostras foram presas em suporte de aço inox, com face exposta para a

parte interna da câmara onde foram ensaiadas, submetidas à ação de intempéries (luz UV, calor e umidade). As condições de ensaio foram 8 horas sob radiação UV a 50°C e 4 horas sob condensação de umidade a 40°C. Fonte de UV, lâmpadas fluorescentes Phillips FS-40 com intensidade 12,4 W/m^2 na faixa de 300-320 nm.

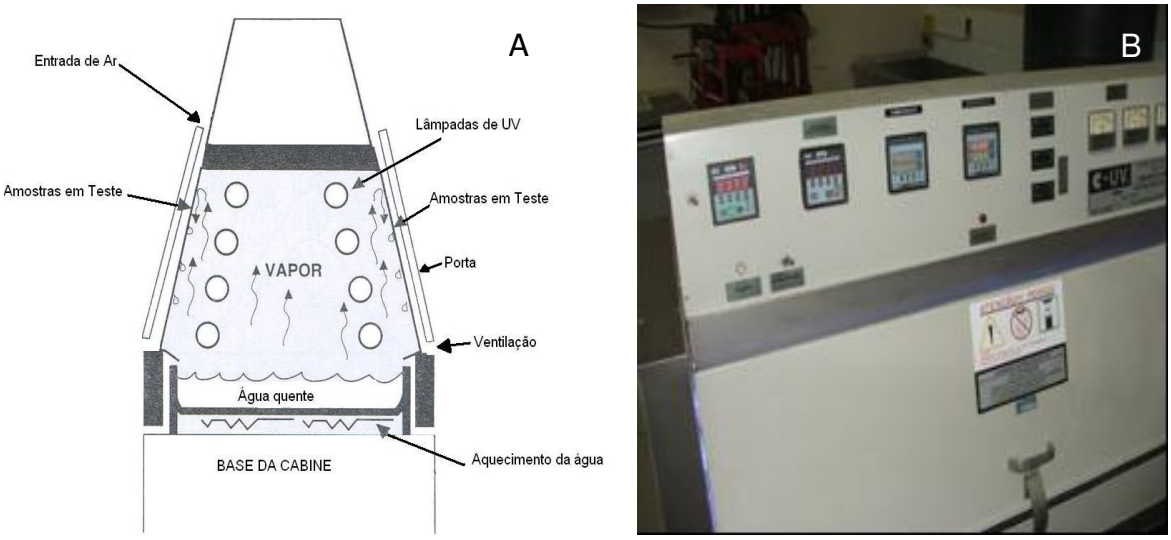


FIGURA 23 – Ilustração de: (A) representação esquemática do teste de intemperismo acelerado (luz UV e aparato de condensação) [52] e (B) visão externa da câmara Comexim (tipo C-UV), onde foram realizados os ensaios de envelhecimento acelerado. Cortesia do Prof. Rabello, laboratório de polímeros da UFCG-PB.

4.2.2 Ensaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos foram executados em máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 3000 com velocidade de deformação de 2. 10^{-2} s^{-1}, FIG. 24. A deformação longitudinal é medida por extensômetro e sistema de vídeo-tração, segundo norma ASTM D 638-03 [46] e a amostras foram acondicionadas à temperatura de 23 ± 2°C e umidade relativa de 50 ± 5%. O teste de tração foi aplicado para avaliar a tensão máxima de ruptura (τ, MPa) e a elongação (ε, %).

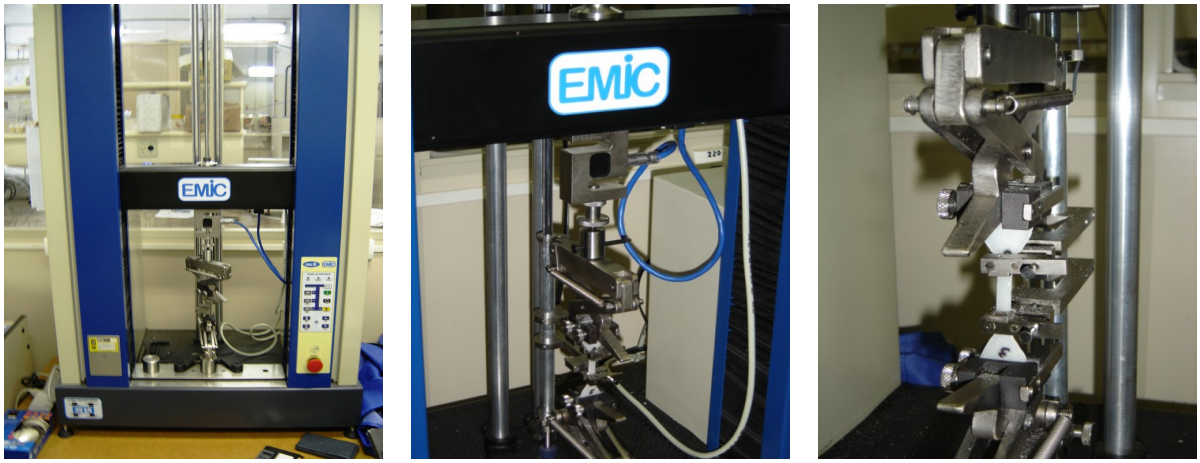


FIGURA 24 - Máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 3000.

4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos no aparelho Nexus 670 da Thermo Nicolet, modelo 074-154, MID – FT-IR 100, na região de 400 a 4000 cm^{-1} e Thermo Nicolet modelo 380 FT-IR com acessório Smart Orbit (cristal de diamante), apresentadas na FIG. 25 B e C.

Para obtenção dos espectros no infravermelho foram utilizados: a) prensa, para confecção das pastilhas de KBr, b) aparelho Nexus 670, FTIR para análise das pastilhas de KBr com amostras, c) Acessório de refletância total atenuada (ATR) com contato direto nas amostras degradadas.

FIGURA 25 – Ilustração de: (A) dispositivo para confecção de pastilhas de KBr em amostras de PP. (B) aparelho Nexus 670 da Thermo Nicolet. (C) ATR da Thermo Nicolet modelo 380, contato direto na amostra.

4.2.4 Análise de Termogravimetria (TGA)

Análise de termogravimetria (TGA) foi efetuada em equipamento da marca Mettler-Toledo – TGA/SDTA 851 com termobalança, FIG. 26. Os testes foram programados para atmosfera de nitrogênio 50 mL. min^{-1}, na faixa entre 25 a 600°C com razão de aquecimento de 10°C.min^{-1}. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumina 40 µL, conforme ASTM D 6370-99 (revisada em 2003) [53]. O gás nitrogênio utilizado nas análises possui grau de pureza 99,999% com nível de oxigênio menor que 1 ppm da empresa White Martins.

FIGURA 26 - Equipamento da marca Mettler-Toledo – TGA/SDTA 851.

4.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os ensaios foram realizados no equipamento Mettler Toledo DSC 822 sob atmosfera de nitrogênio, FIG. 27. O programa utilizado foi: aquecimento de -50 a 280 °C a razão de 10°C.min^{-1}, mantendo-se a 280 °C por 5 minutos; resfriamento de 280 a -50 °C a uma taxa de -5 °C min^{-1}; e reaquecimento de -50 a 280 °C a uma razão de reaquecimento de 10°C.min^{-1}. As amostras foram pesadas com 10 a 15 mg e acondicionadas em cadinhos com tampas em alumínio, conforme ASTM D 3418-03 [54]. O gás nitrogênio utilizado nas análises possui grau de pureza de 99,999% com nível de oxigênio menor que 1 ppm da empresa White Martins.

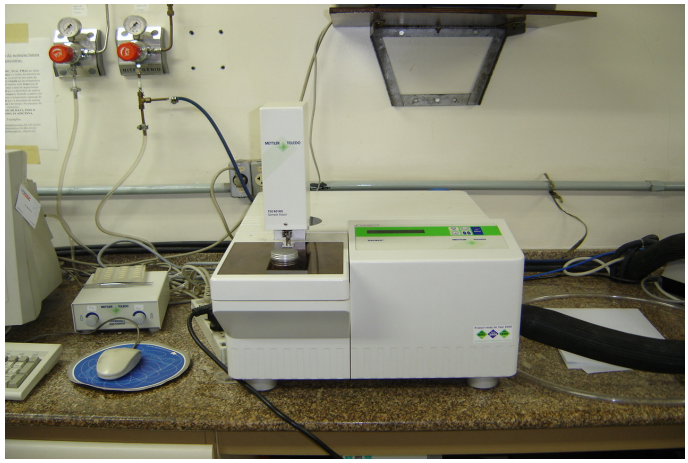


FIGURA 27 – Equipamento da Mettler Toledo DSC 822

4.2.6 Microscopia Óptica (MO)

A microscopia é a mais comumente usada para investigar a morfologia dos polímeros [43,55]. Os microscópios ópticos utilizados foram da marca Olympus VANOX AHMT3 e modelo PM E3 com luz polarizada, FIG. 28, que permitiu melhor visualização das fraturas do material polimérico em sua superfície [57].

FIGURA 28 – Ilustração de: (A) Microscópio Óptico Olympus VANUX modelo AHMT 3. (B) Microscópio Óptico Olympus modelo PM E3.

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por ter uma resolução melhor para visualização de detalhes do polímero degradado utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura, equipamento da marca EDAX Philips modelo XR-30, FIG.29.

As amostras foram fixadas sobre suporte metálico adequado e recobertas com ouro pela técnica de *sputtering*. Esta técnica consiste em recobrir uma amostra, carregada positivamente em uma câmara de alto vácuo, através de elétrons ejetados. Por diferença de potencial aplicado, os elétrons aceleram para o eletrodo positivo, colidindo com uma molécula de gás, liberando íons e elétrons livres. Os íons positivos são então acelerados para o alvo, negativamente carregado, recobrindo assim a amostra [56]. O revestimento da amostra por um filme condutor tem como objetivo evitar o acúmulo de carga negativa, no caso da mesma ser formada por um material não condutor [56].

A microscopia eletrônica de varredura é um excelente instrumento investigativo no estudo da degradação em polímeros [57,58,59]. As micrografias foram obtidas das superfícies expostas ou de seu corte transversal em amostras preparadas a partir de corte com disco adiamantado no aparelho Isomet.

FIGURA 29 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), equipamento marca EDAX Philips modelo XR-30.

4.2.8 Reometria de Placas Paralelas

A caracterização do fluxo de cisalhamento foi realizada a 200 °C usando-se o Reômetro físico rotacional (MRC 300) com placas paralelas e geometria de 25 mm no diâmetro, FIG. 30. Foi usada a faixa de freqüência angular de 0.1 a 100 Hz, com deformação de 5% e abertura de 1,0 mm, de acordo com ASTM D 4440-07 [61]. As amostras envelhecidas com espessura de (3,2 ± 0,4) mm, foram inseridas entre as placas paralelas e aquecidas retirando-se o excesso após 10 minutos com o que adquire-se 1,0 mm de espessura, iniciando-se então o ensaio.

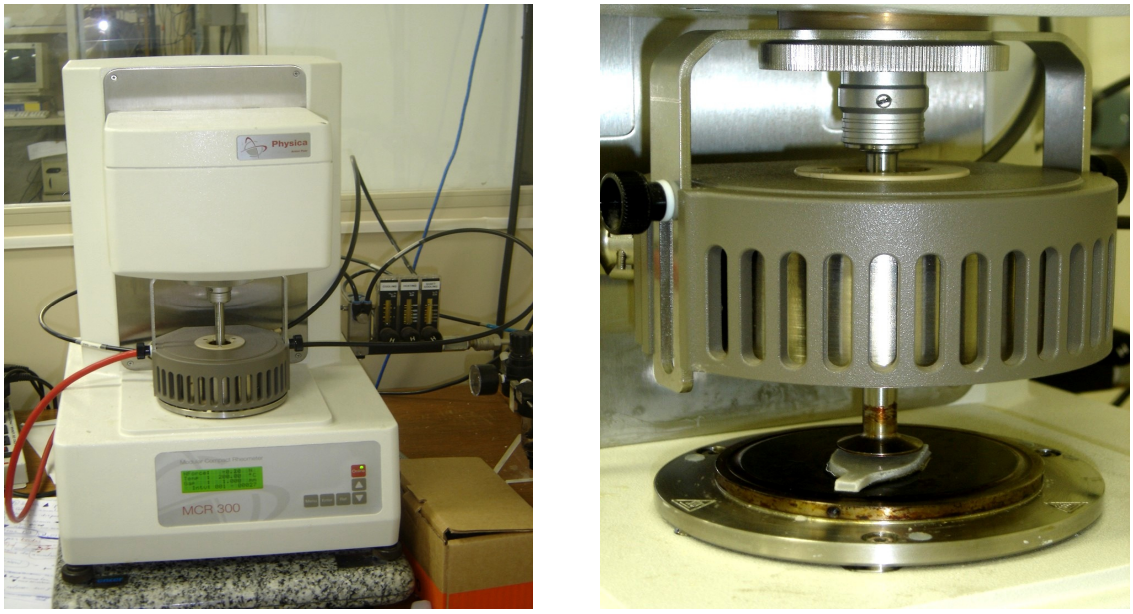


FIGURA 30 - Reômetro físico rotacional (MRC 300) com placas paralelas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais utilizados para os testes de envelhecimento foram previamente caracterizados de acordo com as TAB. 4 e 5.

TABELA 4 - Resultados da caracterização inicial de amostras a partir de esferas.

Amostra	I.F. $g(10min)^{-1}$	T_{onset} (°C)	T_{fa} (°C)	T_{fb} (°C)	X_C (%)	σ (MPa)	ε (%)
iPP	2,9	439	168	ombro	51	17	537
HMS12,5 kGy	28	430	164	158	53	31	4
HMS 20 kGy	39	432	162	154	52	31	5

I.F. = índice de fluidez; T_{onset} = temperatura inicial de decomposição; T_{fa} = fusão principal; T_{fb} = fusão secundária atribuída a produtos de síntese; X_c = grau de cristalinidade; σ = tensão na ruptura; ε = alongamento.

TABELA 5 - Resultados da caracterização inicial de amostras a partir de grãos.

Amostra	I.F. $g(10min)^{-1}$	T_{onset} (°C)	T_{fa} (°C)	T_{fb} (°C)	X_C (%)	σ.(MPa)	ε (%)
iPP	1,5	442	167	-	49	19	490
HMS 5 kGy	1,8	439	168	-	47	17	281
HMS 12,5 kGy	2,2	437	167	ombro	44	20	27
HMS 20 kGy	3,3	437	165	159	51	29	11

I.F. = índice de fluidez; T_{onset} = temperatura inicial de decomposição; T_{fa} = fusão principal; T_{fb} = fusão secundária atribuída a produtos de síntese; X_c = grau de cristalinidade; σ = tensão na ruptura; ε = alongamento.

A irradiação em presença de acetileno produz materiais com maior índice de fluidez o que indica a ocorrência de cisões de cadeia, por outro lado a irradiação em presença de acetileno promove também reticulação e ramificação.

Usualmente as reações de cisão, ramificação e reticulação são simultâneas e dependem de diferentes parâmetros como: estrutura química, morfologia do polímero e condições de irradiação.

A viscosidade de cisalhamento η_o detecta sensivelmente as ramificações de cadeia longa mesmo em baixas quantidades [60].

No caso do PP tanto esferas a baixas freqüências possui comportamento newtoniano (platô) enquanto que para os HMSPP a baixa freqüência angular ocorre aumento de viscosidade complexa o que será observado nas curvas de viscosidade x freqüência angular que serão apresentadas na seqüência dos resultados. Este aumento está associado a reações de ramificação com acetileno [7].

São observadas características diferentes para os produtos de síntese a partir de esferas (PP não estabilizado ou sem anti-oxidante) e grãos (PP estabilizado ou com anti-oxidante), TAB. 4 e 5.

Como efeito do processamento do HMSPP a termoestabilidade das amostras de esferas decresce em relação ao iPP e o mesmo efeito é observado em HMS de grãos apenas na dose de 20 kGy.

Por outro lado, a cristalinidade dos HMSPP esfera modificado é ligeiramente superior sendo o ponto de fusão deslocado para temperatura inferior de até 6 °C. Já para o HMS de PP grãos ocorre em alguns casos diminuição e, em outro, aumento da cristalinidade com deslocamento do ponto de fusão apenas no caso relativo à dose de 20 kGy.

Durante a fusão dos cristais formados nota-se dupla fusão, existência de dois picos, como será ilustrada na seqüência dos resultados de DSC. Os HMS de grãos apresentam um pico sendo que para o HMS 20 kGy nota-se um ombro à esquerda, a temperatura mais baixa (159 °C).

No caso do HMS de esferas a fusão apresenta o segundo pico observado tanto na dose 12,5 kGy quanto na de 20 kGy. Esse segundo pico de

fusão está associado a cristais defeituosos produzidos durante a irradiação ionizante por efeito de cristalização química. Cristalização química é a cristalização de segmentos emaranhados originadas do efeito químico de cisão de cadeias provocado pela irradiação.

Essas reações ocorrem principalmente na fase amorfa envolvendo redução de peso molecular e aumento de cristalinidade (%). Além disso, a síntese sob atmosfera de acetileno produz ramificação de cadeias, como resultado das reações de adição a radicais polienos (formados sob irradiação gama) [7] para a qual verifica-se pico de fusão à temperatura inferior.

Reações de ramificação propiciam a formação de estruturas cristalinas menos regulares (T_{fb}) que, por segregação [62], não participam da cristalização das estruturas regulares que permanecem fundindo a temperaturas maiores (T_{fa}). Nas condições da síntese apenas uma parte das cadeias macromoleculares são afetadas por reações de ramificação.

Os efeitos de cada procedimento de degradação: envelhecimento natural, envelhecimento acelerado em estufa e em câmara de UV serão discutidos na seqüência deste trabalho.

5.1 Envelhecimento Ambiental

5.1.1 Amostras de Esferas

5.1.1.1 Ensaios Mecânicos

O ensaio mecânico foi um importante instrumento para avaliar a perda de propriedades e a evolução do processo degradativo do material polimérico. Em todos os casos, para cada ensaio mecânico foram usados conjuntos de 8 corpos de prova e estabelecida uma média com desvio padrão.

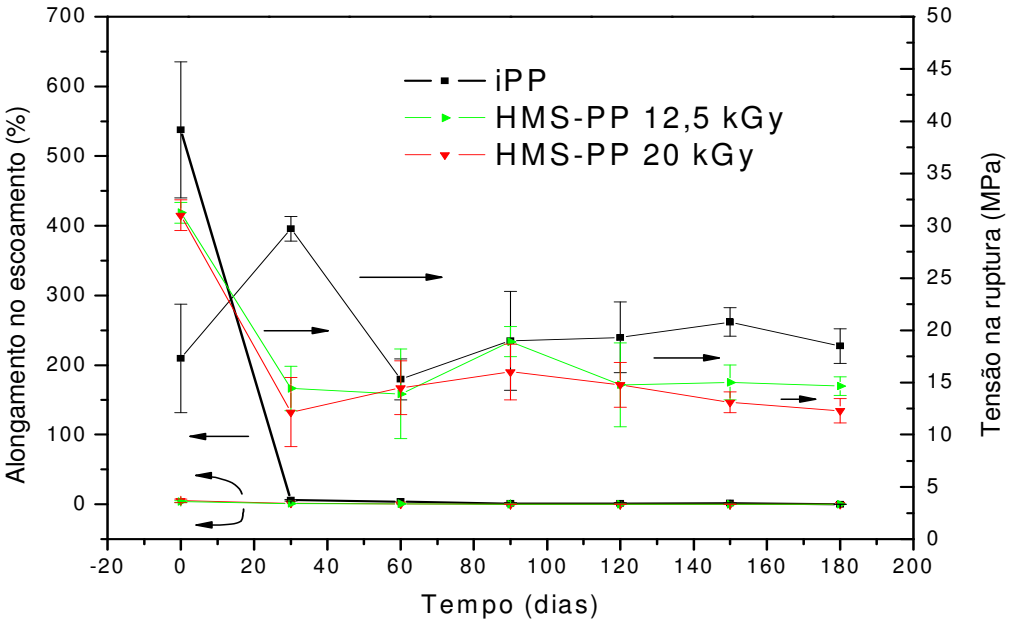


FIGURA 31 – Resultados do alongamento e tensão na ruptura do PP e HMS-PPs (esferas) após envelhecimento natural.

O iPP apresentou valores de alongamento no escoamento superiores a 500%, sofrendo um decréscimo acentuado após 1 mês de exposição natural, mantendo-se próximo a zero nos períodos subseqüentes de envelhecimento. As amostras de HMS-PP 12,5 kGy e 20 kGy apresentaram valores próximos de zero desde o inicio do teste. Na tensão máxima na ruptura as amostras de HMS-PP 12,5 kGy e 20 kGy apresentaram perda considerável, com 1 mês de exposição mantendo-se praticamente o mesmo valor até o fim do teste. O iPP teve um acréscimo do valor de tensão na ruptura com 1 mês de exposição, decrescendo com 2 meses e permanecendo constante até o final do ensaio com 18 MPa . Com 6 meses de exposição as amostras de HMS-PP 12,5 kGy e 20 kGy apresentaram valores de tensão na ruptura entre 12 e 15 MPa inferiores ao iPP, FIG. 31.

5.1.1.2 Espectroscopia no Infravermelho

A espectrofotometria de infravermelho, IR, é um método sensível para acompanhar modificações químicas em um material polimérico e identificar os

seus produtos de degradação. Alguns resultados foram obtidos a partir da análise de reflectância total (FTIR-ATR) diretamente na superfície da amostra e outros por transmitância da amostra preparada em pastilha de KBR (1:1) e indicando-se por FTIR Produtos de oxidação geralmente apresentam bandas no espectro de infravermelho na região de 1700 a 1750 cm^{-1} que correspondem a grupos carbonílicos (C=O) de diversos tipos de funções orgânicas (cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos ou ésteres).

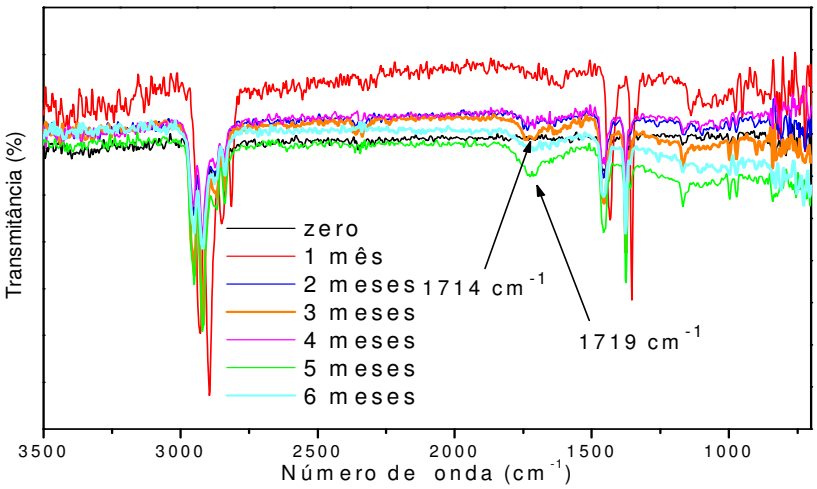


FIGURA 32 – Espectros de FTIR-ATR de amostras de iPP (esferas) após envelhecimento natural até o sexto mês.

Alterações como a absorção na região entre 1714 - 1719 cm^{-1} foram detectadas após o segundo mês de envelhecimento natural, atribuindo-se a grupos carbonílicos de produtos oxidados, conforme FIG. 32.

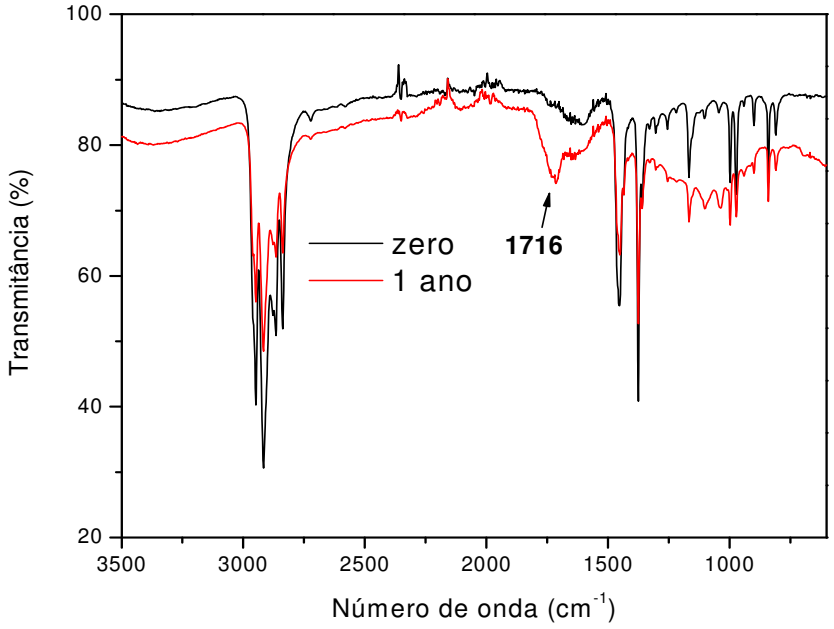


FIGURA 33 - Espectros de FTIR-ATR de amostras de iPP (esferas) após envelhecimento natural com 1 ano.

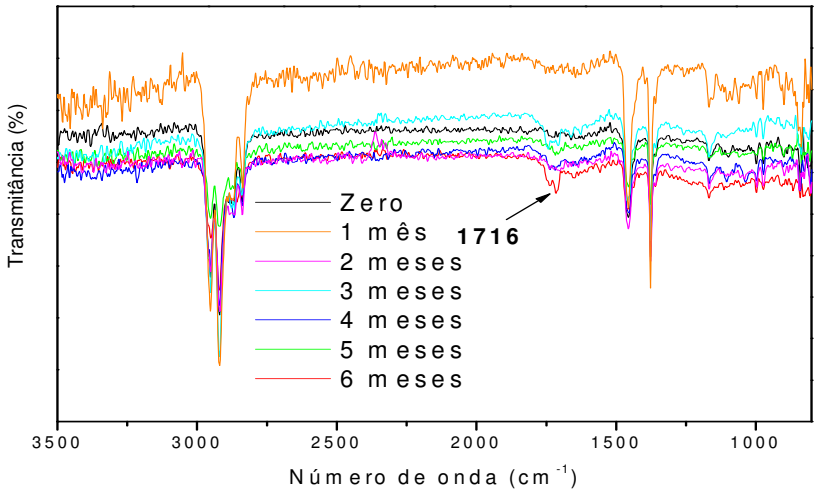


FIGURA 34 - Espectros de FTIR-ATR de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) após envelhecimento natural até o sexto mês.

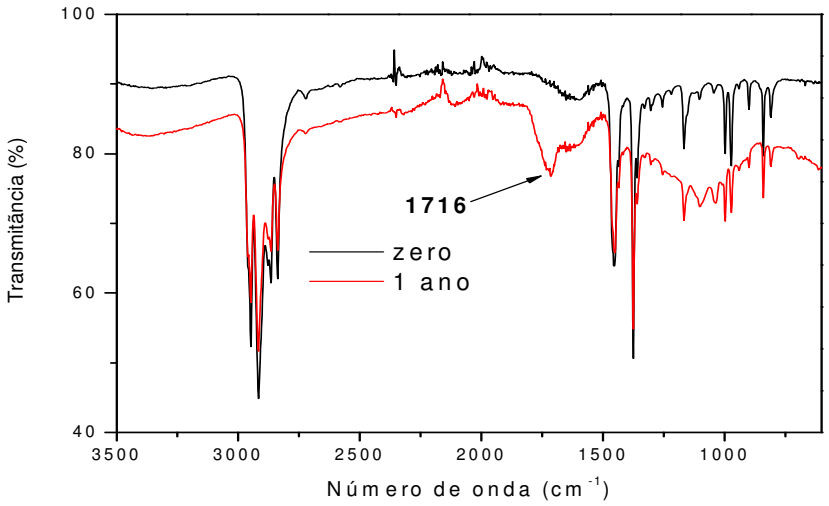


FIGURA 35 - Espectros de FTIR-ATR de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) após envelhecimento natural com 1 ano.

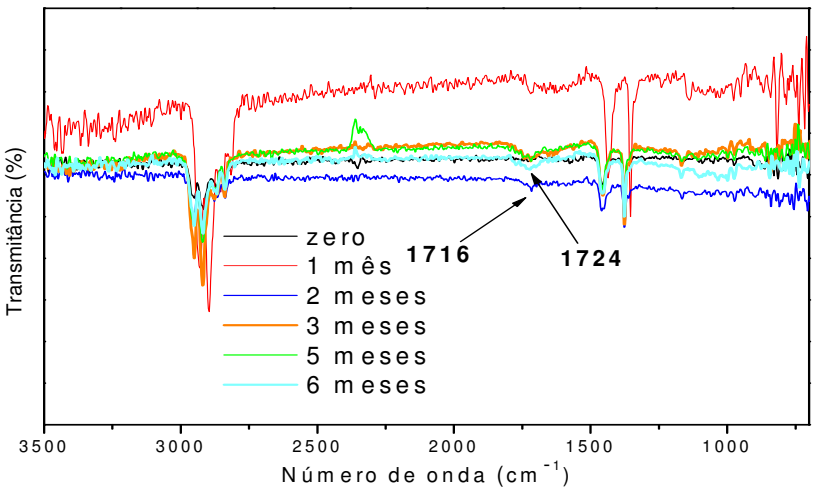


FIGURA 36 - Espectros de FTIR-ATR de amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) após envelhecimento natural até o sexto mês.

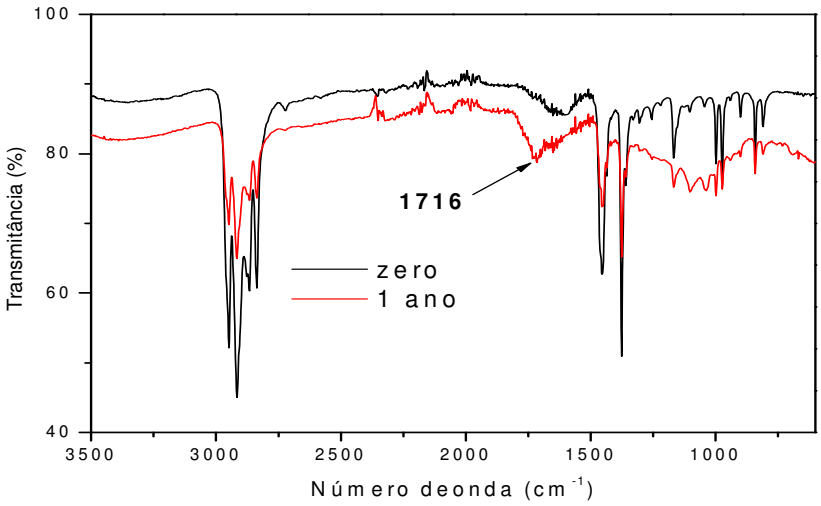


FIGURA 37 - Espectros de FTIR-ATR de amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) após envelhecimento natural com 1 ano.

As absorções na região entre 1716 e 1724 cm^{-1}, FIG. 33 a 37 em amostras de HMS-PPs envelhecidas naturalmente, são atribuídas também ao estiramento de grupos carbonílicos de produtos oxidados.

5.1.1.3 Análise de Termogravimetria (TGA)

É uma técnica que possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, e, as temperaturas de inicio de decomposição a cada patamar. São observadas mudanças na temperatura de início de decomposição T_{onset}.

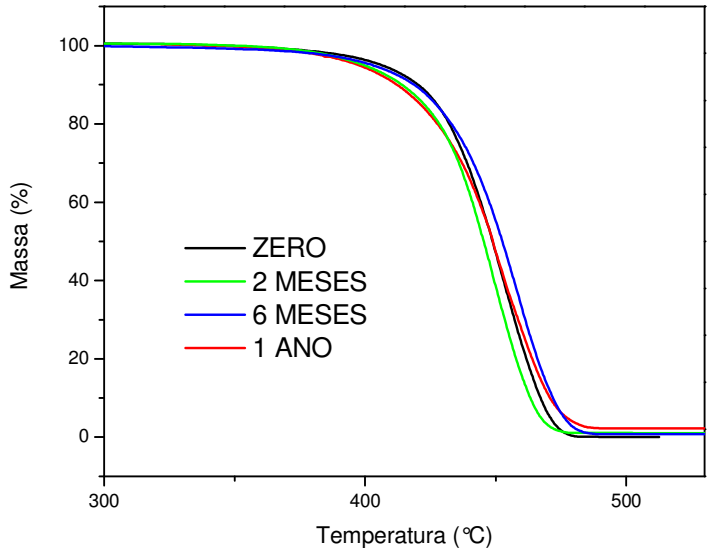


FIGURA 38 – Curvas de perda de massa em atmosfera inerte de amostras de iPP (esferas) envelhecidas naturalmente em diferentes períodos, taxa de aquecimento 10 °C min^{-1}.

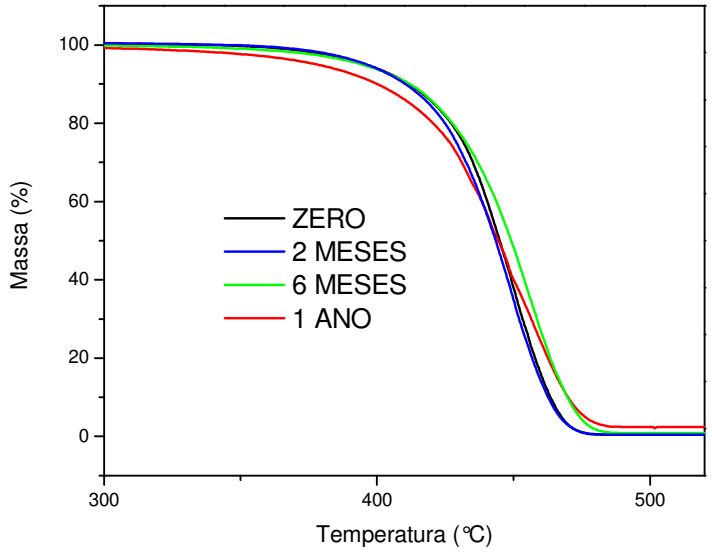


FIGURA 39 – Curvas de perda de massa em atmosfera inerte de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) envelhecidas naturalmente em diferentes períodos, taxa de aquecimento 10 °C min^{-1}.

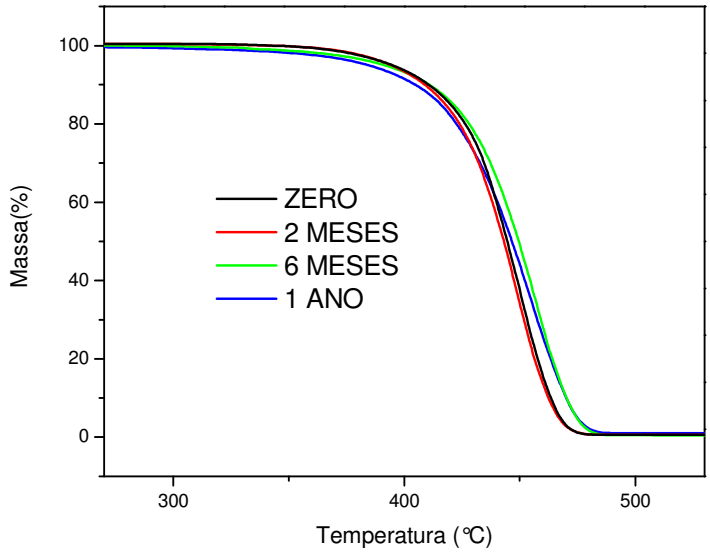


FIGURA 40 – Curvas de perda de massa em atmosfera inerte de amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) envelhecidas naturalmente em diferentes períodos, taxa de aquecimento 10 °C min^{-1}.

Observa-se que as amostras de HMSPP são ao início menos estáveis termicamente, porém ao longo do tempo de envelhecimento natural essas amostras são as que mais resistem mantendo praticamente o mesmo valor de T_{onset} ou variando muito pouco (2°C – 3°C). Isto indica que a reticulação em presença de acetileno do PP esferas estabiliza as amostras no decorrer do tempo.

TABELA 6 – Valores da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) em amostras a partir de esferas, envelhecidas naturalmente.

Tempo / Amostra	T_{onset} (°C)			
	zero	2 meses	6 meses	1 ano
iPP	439	428	427	419
HMS 12,5 kGy	430	425	428	424
HMS 20 kGy	432	423	430	424

T_{onset} = temperatura inicial de decomposição

5.1.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Em relação ao iPP as amostras irradiadas sob atmosfera de acetileno (HMS-PP 12,5 kGy e HMS-PP 20 kGy) mostram deslocamento de ponto de fusão de 2 a 4 °C respectivamente. Com o envelhecimento natural as temperaturas de fusão são deslocadas para a esquerda (menores temperaturas) devido a progressiva diminuição de peso molecular (cisão de cadeias) e formação de cristais com imperfeições. Imperfeições podem ser provocadas pela presença de grupos carbonílicos [63] o que leva a redução de T_{fa} .

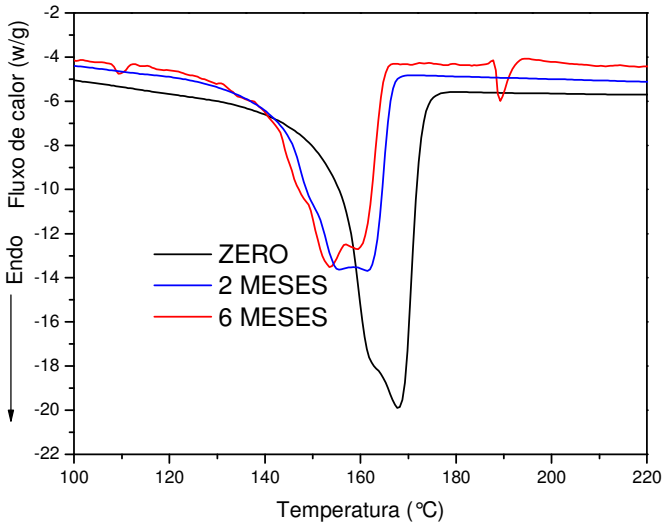


FIGURA 41 – Curvas de DSC de amostras de iPP (esferas) envelhecidas naturalmente.

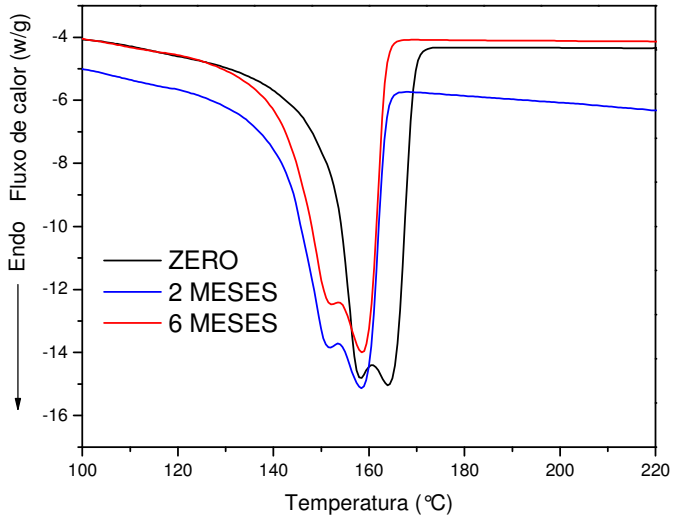


FIGURA 42 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) envelhecidas naturalmente.

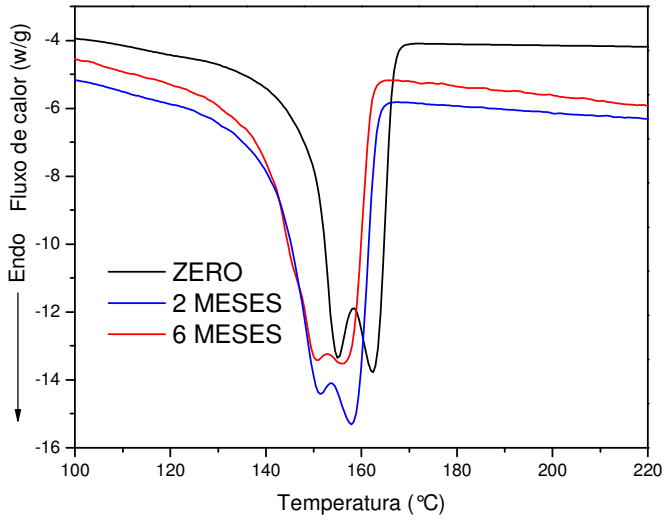


FIGURA 43 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) envelhecidas naturalmente.

TABELA 7 - Valores obtidos na análise de DSC em amostras envelhecidas naturalmente a partir de esferas.

Tempo / Amostra	T_{fa} (°C)			X_c (%)		
	zero	2 meses	6 meses	zero	2 meses	6 meses
iPP	168	161	153	51	54	49
HMS 12,5 kGy	164	158	158	53	51	51
HMS 20 kGy	162	158	156	52	49	50

T_{fa}: temperatura de fusão; X_c: grau de cristalinidade.

Observa-se como efeito do envelhecimento natural no iPP (esferas) além do deslocamento da fusão do material um segundo pico à temperatura inferior que aparentemente se intensifica com o tempo de exposição, FIG. 41. Atribui-se a segunda fusão à quimiocristalização formando cristais imperfeitos causados por irradiação de UV da luz solar. Para os HMS-PP de 12,5 kGy e 20 kGy o deslocamento das fusões, FIG. 42 e 43, são indicações dos processos de cisão de cadeia e formação de estruturas defeituosas que se fundem separadamente da endoterma principal.

No entanto nesta condição de envelhecimento não se observa aumento de cristalinidade com o aumento das cisões de cadeia. De fato são reações que ocorrem principalmente na fase amorfa devido à permeabilidade do oxigênio, no entanto sob fusão uma vez possuindo mobilidade para a fase cristalina os segmentos cindidos deveriam se cristalizar. Porém conhece-se que durante a fotodegradação a redução de peso molecular compete com a formação de impurezas oxidadas no processo de cristalização. Sob exposição relativamente longa o intenso número de defeitos químicos provocados nas cadeias previne a cristalização.

5.1.1.5 Microscopia Óptica (MO)

A microscopia óptica é um excelente instrumento investigativo das alterações superficiais e morfológicas dos polímeros, mas por suas limitações muitas vezes é insuficiente. Na FIG. 44, estão ilustradas as superfícies das amostras após diferentes períodos de envelhecimento natural.

Para o PP (de esferas) e HMS-PP o aparecimento de fraturas foi registrado com dois meses de exposição. Considerando-se fraturas mais intensas aquelas mais profundas, a intensidade de fraturas aumenta na seguinte ordem: HMS-PP 20 kGy < HMS-PP 12,5 kGy < iPP, onde o HMS-PP 20 kGy apresenta fraturas menos profundas e mais numerosas e portanto mais superficiais.

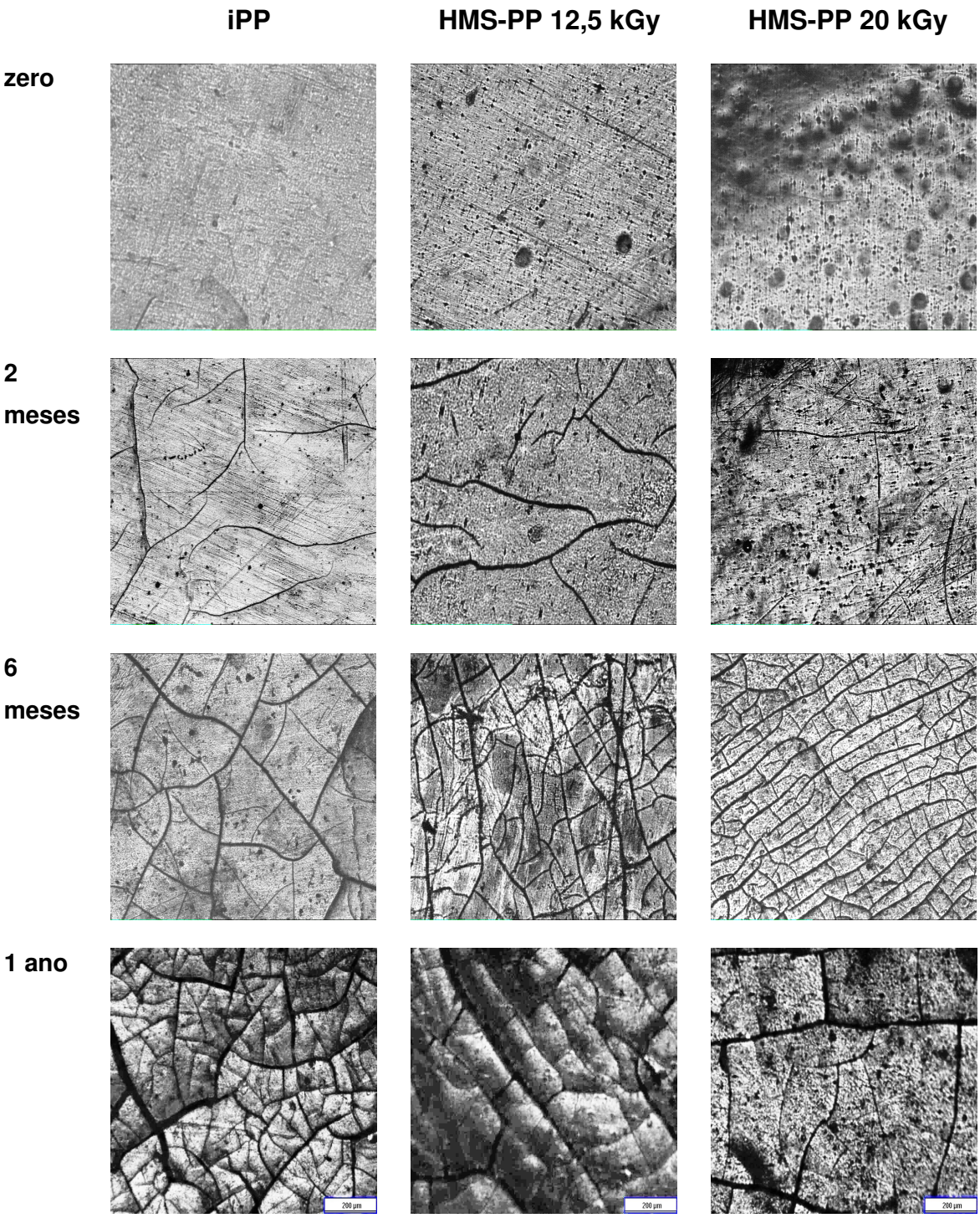


FIGURA 44 – Microscopia óptica, escala 200 µm, em amostras de iPP e HMSPP a partir de esferas, envelhecidas naturalmente no IPEN-CQMA, São Paulo.

5.1.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV tem sido especialmente valioso na análise de fraturas superficiais obtidas em ambas as classes de polímeros, vítreos ou semicristalinos, nos quais a fratura seja causada pelas condições de exposição ao meio ambiente ou a envelhecimento acelerado.

Podemos observar na FIG. 45 que as amostras a partir de esferas são muito susceptíveis ao envelhecimento ambiental e apresentaram fraturas registradas a partir do 2º mês de exposição.

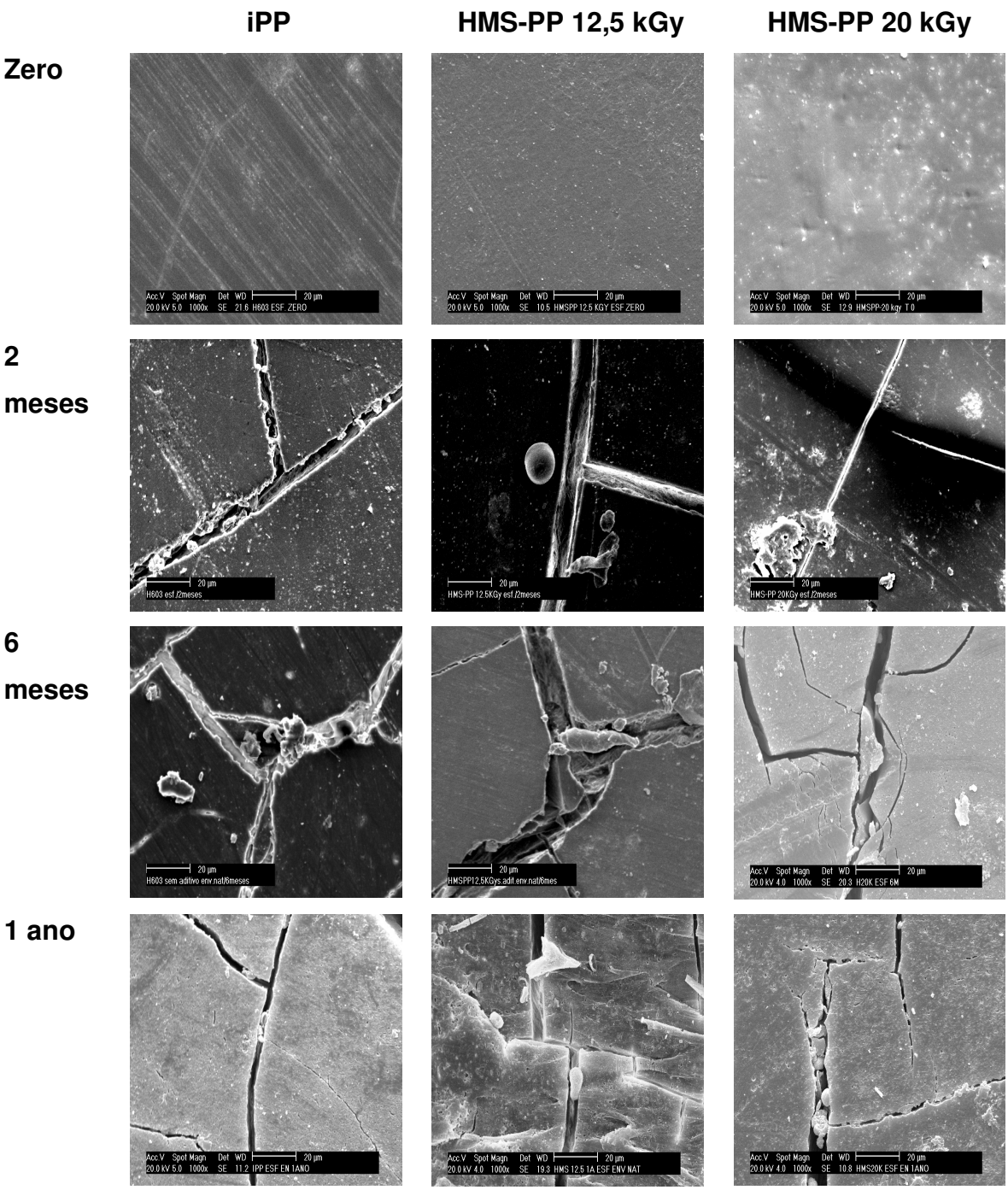


FIGURA 45 - Microscopia eletrônica de varredura, escala 20 µm , em amostras de iPP e HMSPP a partir de esferas, envelhecidas naturalmente no IPEN-CQMA, São Paulo.

5.1.1.7 Reometria de Placas Paralelas

O reômetro de placas paralelas permite realizar uma caracterização do comportamento reológico do polímero sob deformação em cisalhamento, sendo possível correlacionar os resultados com a estrutura molecular [64]. Foram empregadas baixas taxas de cisalhamento (baixas freqüências angulares) no ensaio e os resultados mostram que a viscosidade complexa é fortemente alterada com o tempo de envelhecimento.

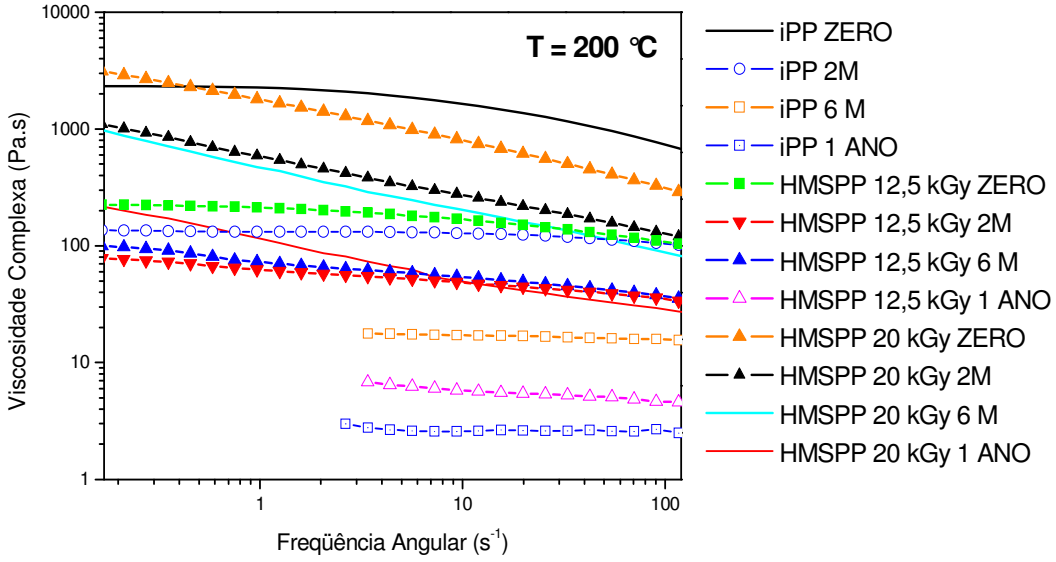


FIGURA 46 – Viscosidade em regime permanente para o iPP e HMS-PPs (esferas) envelhecidos naturalmente.

O HMS-PP 20 kGy apresentou no tempo zero, M_w maior que as demais amostras, sendo um forte indicativo da existência de ramificações e com o tempo de exposição apresentou queda uniforme da viscosidade complexa para a faixa de freqüência analisada.

As amostras de polipropileno ramificadas (HMS-PP) não mostram um comportamento newtoniano para baixas freqüências como mostra o iPP zero e 2 meses de envelhecimento conforme FIG. 46. O iPP apresentou uma queda bem uniforme da viscosidade complexa em função do tempo de exposição. O HMS-PP

20 kGy é o que apresenta menor perda de viscosidade complexa com 1 ano. Atribui-se essa queda de viscosidade a reações de cisão de cadeias em decorrência do tempo de exposição dos materiais o que acarreta diminuição de massa molar.

No caso das amostras de iPP 6 meses, HMS-PP 12,5 kGy 1 ano e iPP 1 ano, não foi possível finalizar o ensaio, pois houve perda de contato entre as placas. Esta perda de contato se deve ao elevado estágio de decomposição das amostras.

5.1.2 Amostras de Grãos

O iPP em forma de grãos é um material aditivado durante o processo de fabricação onde estão presentes antioxidantes.

5.1.2.1 Ensaios Mecânicos

O alongamento do HMS 5kGy acompanha o iPP, tendendo a zero em 2 meses de exposição natural, FIG. 47. O alongamento do HMS-PP 20 kGy tende a zero inicialmente. As propriedades mecânicas do polipropileno são fortemente afetadas pela fotodegradação.

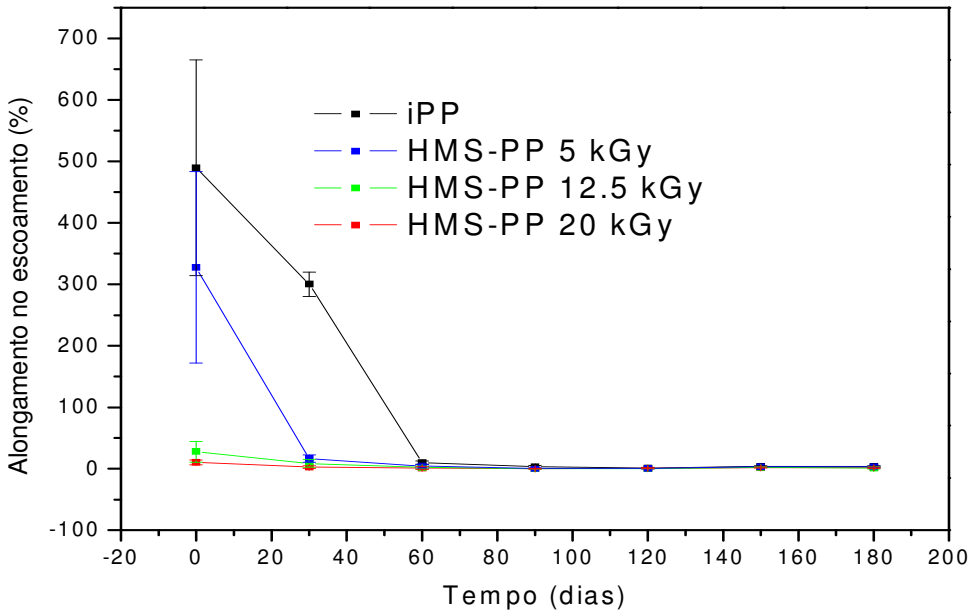


FIGURA 47 – Resultados do alongamento do PP e HMS-PPs (grãos) após exposição ambiental.

Foi observado alteração no alongamento no escoamento com o envelhecimento natural, nas amostras de PP, HMS 5 kGy e HMS 12,5 kGy, apesar deste último também apresentar valor muito pequeno desde o início.

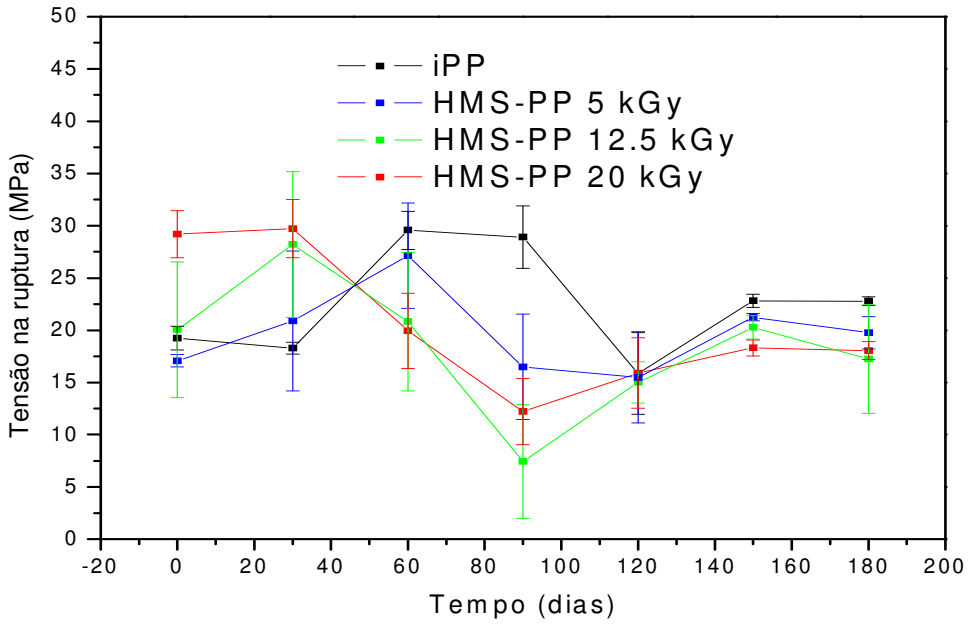


FIGURA 48 – Resultados da tensão na ruptura do PP e HMS-PPs (grãos) após envelhecimento ambiental.

Os valores iniciais de tensão na ruptura mostram que HMS-PP 12,5 kGy e HMS-PP 20 kGy são superiores enquanto HMS-PP 5 kGy é pouco inferior ao iPP. Entre 30 e 90 dias o iPP apresenta-se superior a todas as amostras irradiadas. No final da exposição natural, 180 dias, encontramos valores de tensão na ruptura do iPP superiores aos dos HMSPPs, FIG. 48.

5.1.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Produtos de oxidação geralmente apresentam bandas no espectro de infravermelho correspondentes a grupos carbonílicos (C=O) de diversas funções orgânicas.

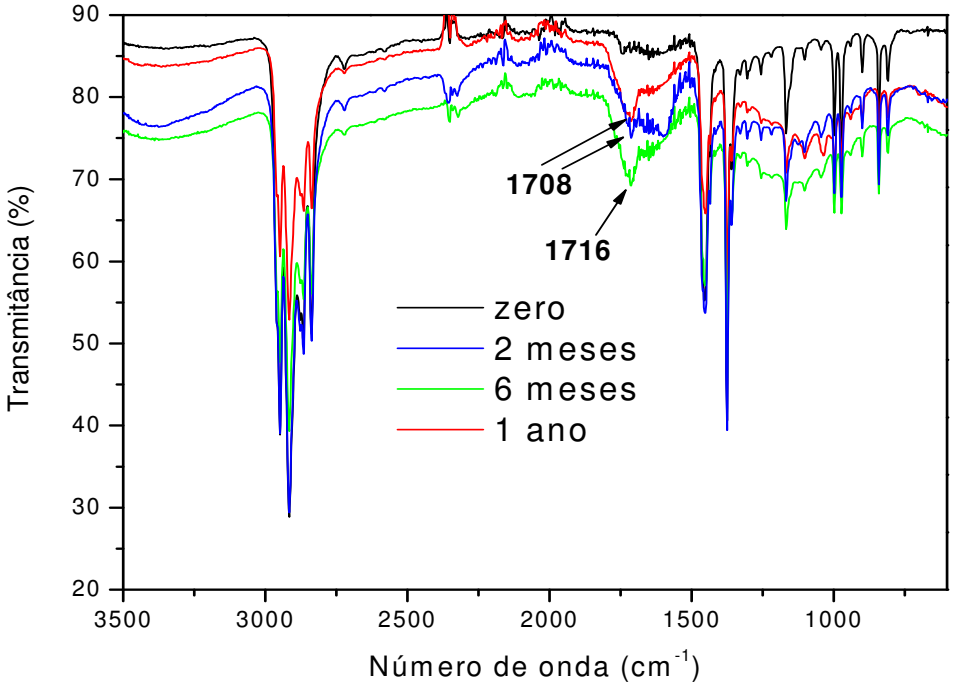


FIGURA 49 – Espectro de FTIR-ATR de amostras de iPP (grãos) após o envelhecimento natural até 1 ano de exposição.

A absorção na região entre 1708 e 1716 cm^{-1} foi detectada após dois meses de envelhecimento natural, atribuindo-se a grupos carbonílicos de produtos oxidados, conforme FIG. 49.

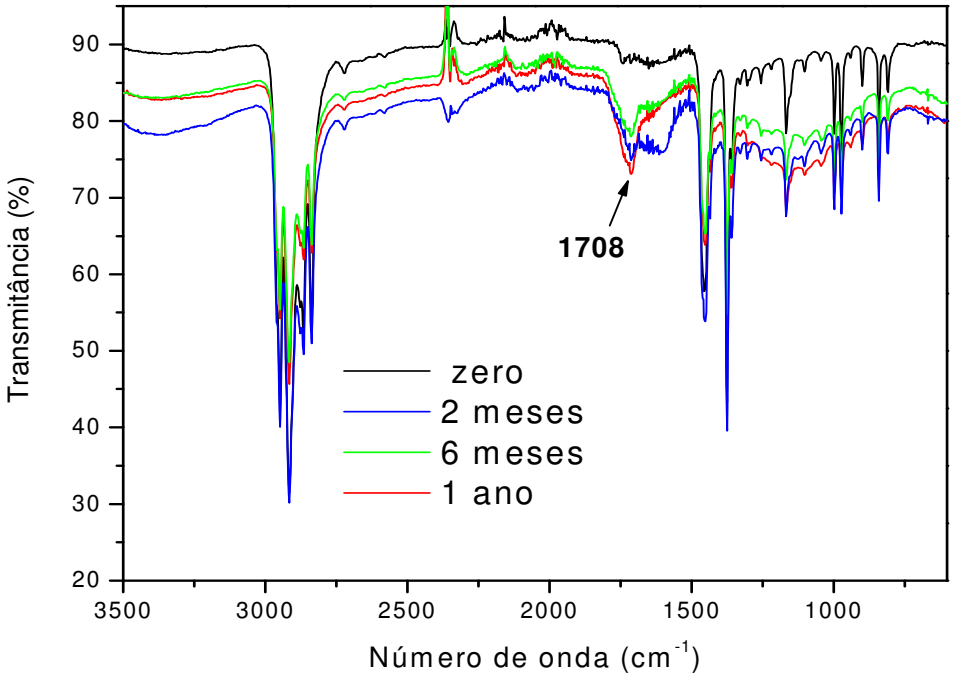


FIGURA 50 – Espectro de FTIR-ATR de amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) após o envelhecimento natural até 1 ano de exposição.

A absorção em 1708 cm^{-1} foi detectada após dois meses de envelhecimento natural atribuindo-se a grupos carbonílicos de produtos oxidados, conforme FIG. 50.

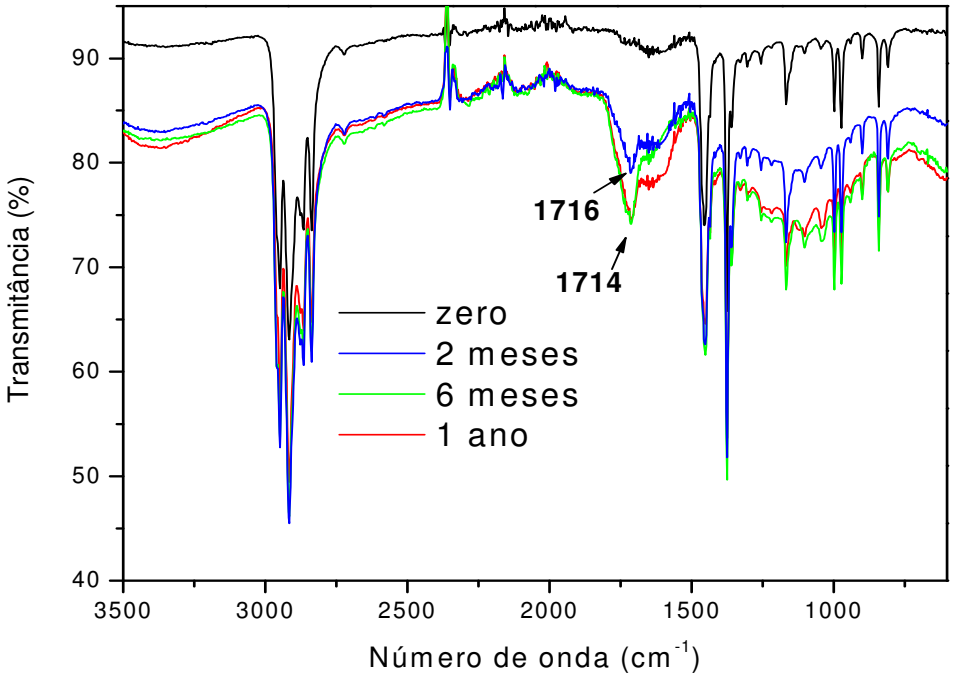


FIGURA 51 – Espectro de FTIR-ATR de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) após o envelhecimento natural até 1 ano de exposição.

A absorção na região entre 1714 a 1716 cm^{-1} foi detectada após dois meses de envelhecimento natural do HMS-PP 12,5 kGy, grupos carbonílicos estão presentes em produtos oxidados, conforme FIG. 51. Também para amostra de HMS-PP 20 kGy observa-se absorção na região de 1708 a 1716 cm^{-1} que foi detectada após dois meses de envelhecimento natural, FIG. 52.

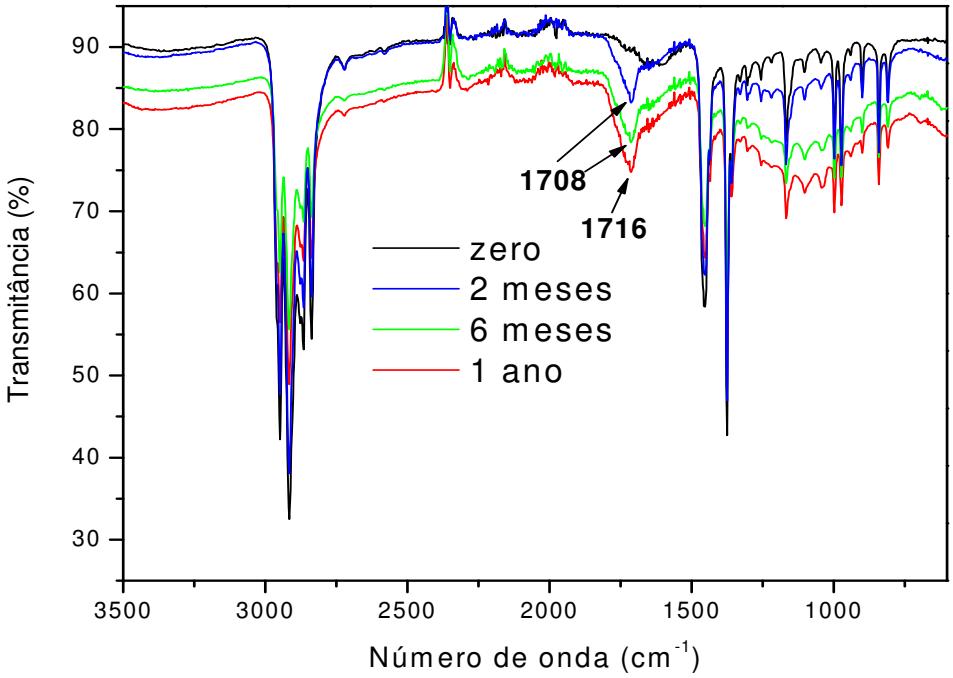


FIGURA 52 – Espectro de FTIR-ATR de amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) após o envelhecimento natural até 1 ano de exposição.

5.1.2.3 Análise de Termogravimetria (TGA)

Os termogramas obtidos das amostras sob envelhecimento natural estão ilustrados nas FIG. 53 a 56.

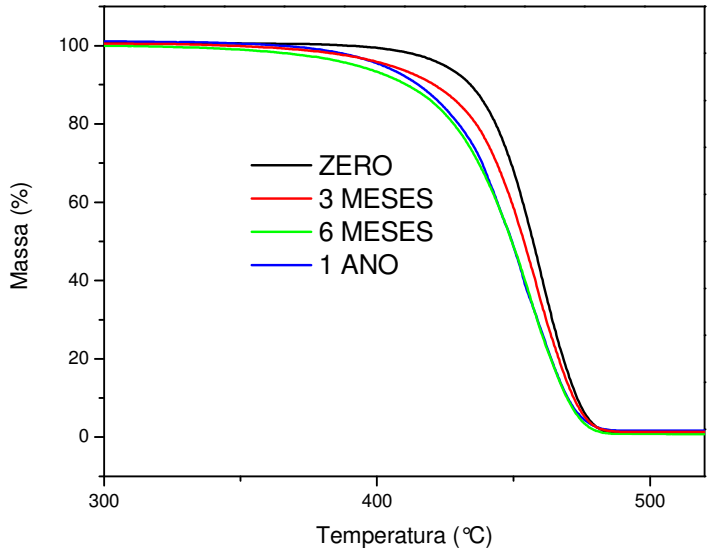


FIGURA 53 - Curvas de perda de massa em atmosfera inerte de amostras de iPP (grãos) envelhecidas naturalmente em diferentes períodos, taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

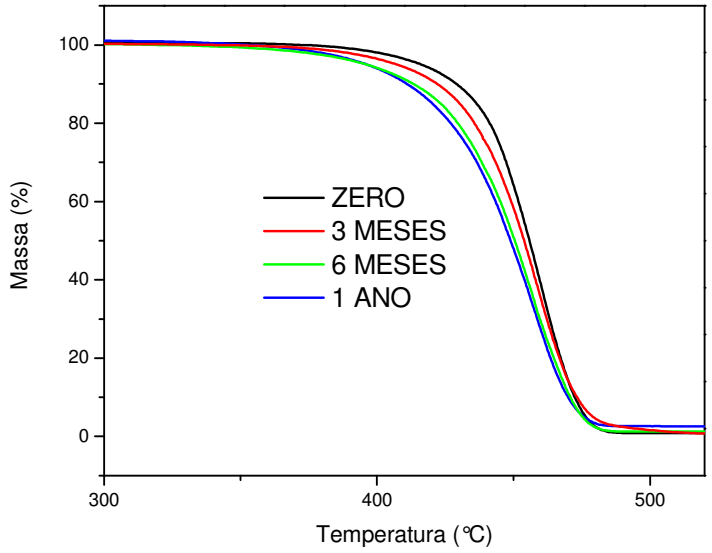


FIGURA 54 – Curvas de perda de massa em atmosfera inerte de amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) envelhecidas naturalmente em diversos períodos, taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

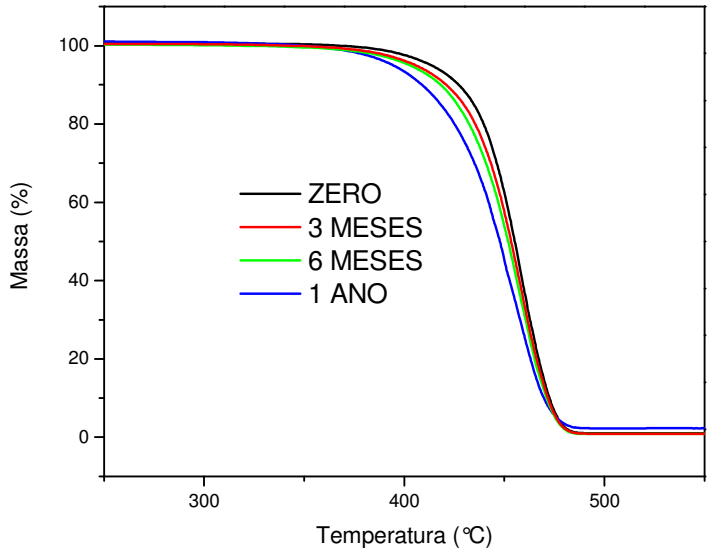


FIGURA 55 – Curvas de perda de massa em atmosfera inerte de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) envelhecidas naturalmente em diferentes períodos, taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

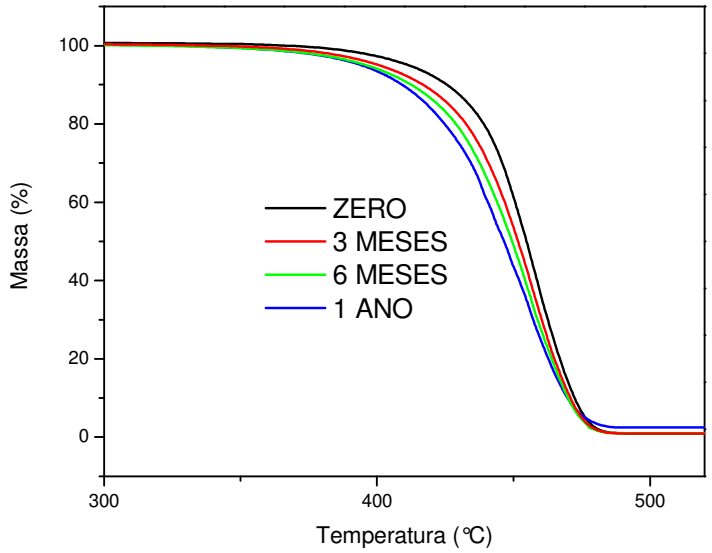


FIGURA 56 - Curvas de perda de massa em atmosfera inerte de amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) envelhecidas naturalmente em diferentes períodos, taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}.

Observa-se que mesmo sendo estabilizadas essas amostras apresentam diminuição de resistência à termodegradação.

TABELA 8 - Valores da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) em amostras a partir de grãos, envelhecidas naturalmente.

Tempo / Amostra	T_{onset} (°C)			
	zero	3 meses	6 meses	1 ano
iPP	442	436	431	429
HMS 5 kGy	439	435	432	426
HMS 12,5 kGy	437	435	432	426
HMS 20 kGy	437	431	430	425

Verificando-se as FIG. 53 a 56 e a TAB. 8, os valores de T_{onset} (°C), na condição de tempo zero as amostras modificadas por irradiação apresentaram estabilidade térmica inferior se comparadas ao iPP com decréscimo da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) em todas as amostras (iPP e HMS-PPs). Comparando-se todas as amostras em um mesmo período de exposição natural, TAB. 8, nota-se que onde há diferença a estabilidade ocorre na ordem: iPP ≈ 5 kGy > 12,5 kGy ≈ 20 kGy.

5.1.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nas curvas obtidas por DSC observa-se um deslocamento da endoterma de fusão, FIG. 57 a 60. Também é notório o surgimento de uma segunda endoterma à temperatura inferior que se intensifica com o tempo até 6 meses.

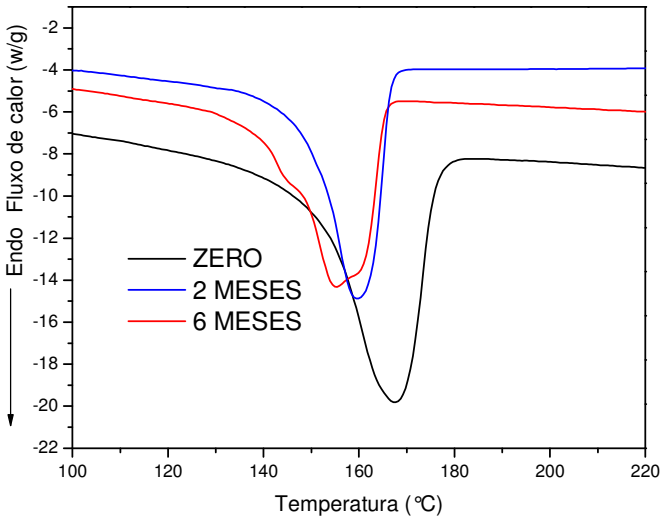


FIGURA 57 – Curvas de DSC de amostras de iPP (grãos) envelhecidas naturalmente.

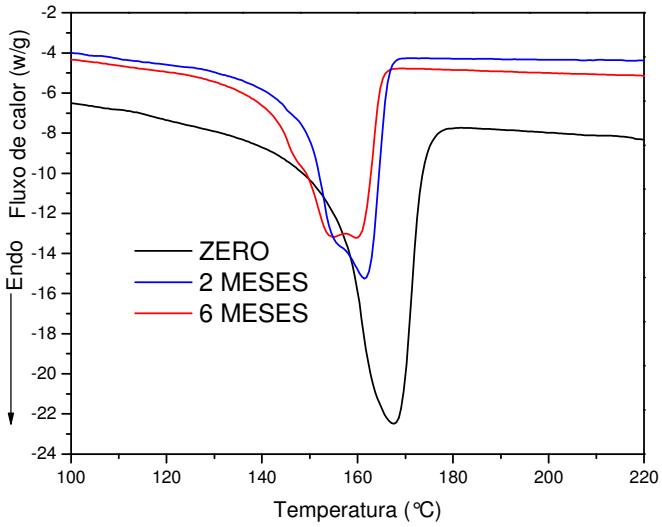


FIGURA 58 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) envelhecidas naturalmente.

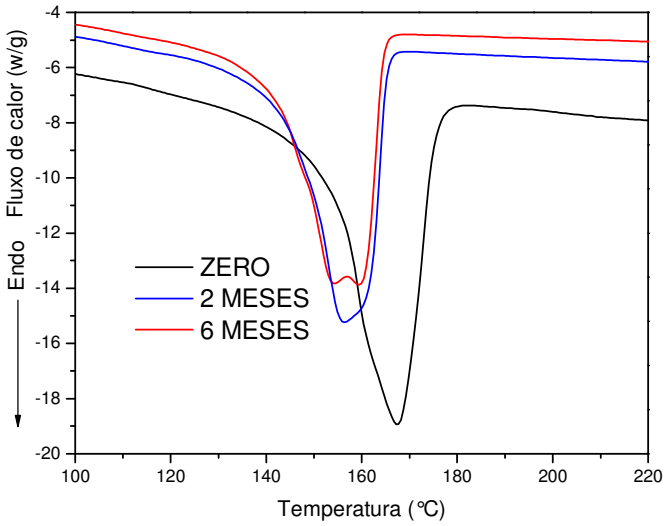


FIGURA 59 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) envelhecidas naturalmente.

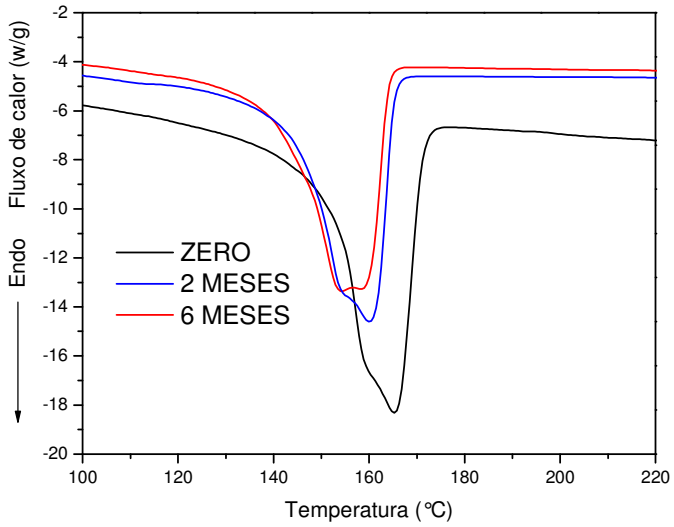


FIGURA 60 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) envelhecidas naturalmente.

Neste caso as amostras de iPP apresentam aumento de cristalinidade, TAB. 9, o que demonstra que os aditivos antioxidantes protegeram em parte a formação de impurezas oxidadas, mas o deslocamento da fusão é maior o que indica intensa cisão de cadeias pela fotodegradação.

TABELA 9 - Valores obtidos na análise de DSC em amostras envelhecidas naturalmente a partir de grãos.

Tempo / Amostra	T_f (°C)			X_c (%)		
	zero	2 meses	6 meses	zero	2 meses	6 meses
iPP	167	160	155	49	52	52
HMS 5 kGy	168	161	155	47	54	51
HMS 12,5 kGy	167	158	159	44	51	52
HMS 20 kGy	165	160	154	51	52	51

T_f: temperatura de fusão; X_c: grau de cristalinidade.

5.1.2.5 Microscopia Óptica (MO)

A microscopia é uma técnica chave para solução e entendimento das estruturas, propriedades e processos estabelecendo conexão com os materiais poliméricos. É uma técnica complementar necessária [65] para avaliação da morfologia das superfícies em geral.

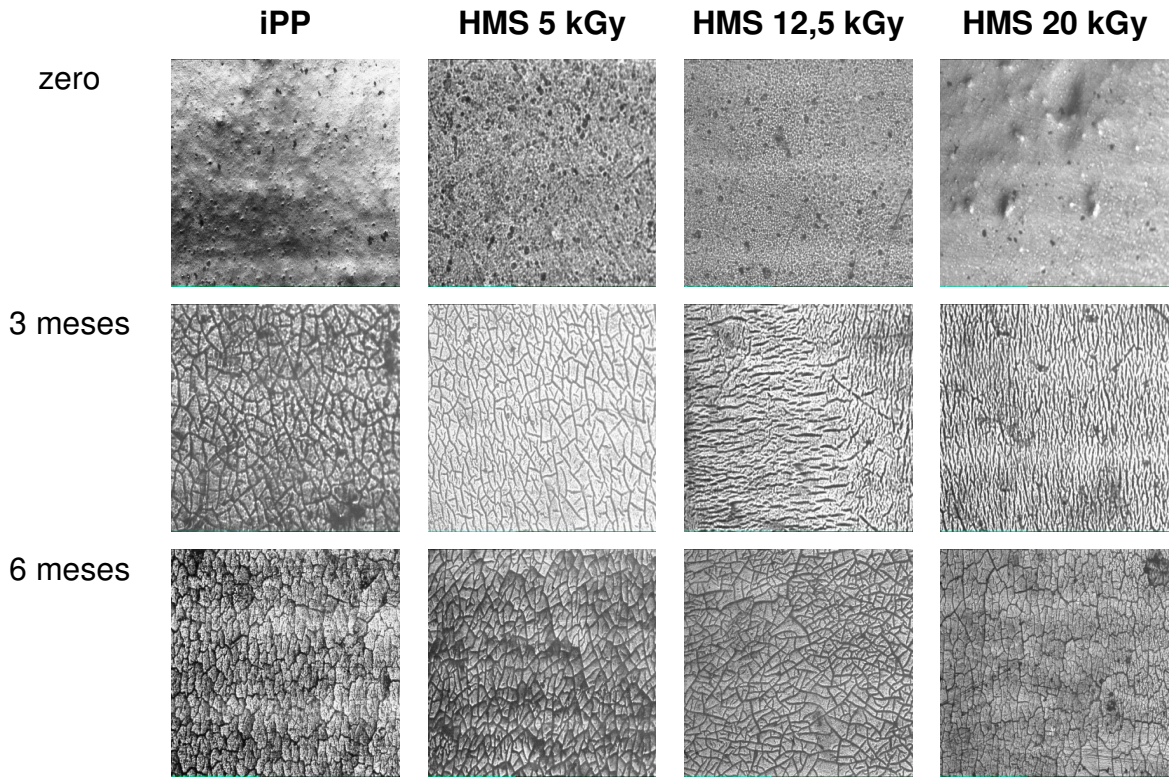


FIGURA 61 – Microscopia óptica, escala 200 µm, de iPP e HMSPPs a partir de grãos, envelhecidas naturalmente no IPEN-CQMA, São Paulo.

O aparecimento das fraturas ocorreu nas superfícies com 3 meses de exposição, FIG. 61. Comparando-se as amostras a partir de grãos com as de esferas, podemos afirmar que as amostras a partir de grãos apresentaram fraturas superficiais após um período maior de envelhecimento natural com aparência menos profundas e mais estreitas, efeito típico da ação de antioxidantes na superfície. A intensidade de fraturas nos HMS-PPs a partir de grãos apresenta-se na mesma ordem de intensidade de fraturas, considerando-se intensas as fraturas mais profundas, do que a partir de esferas ou seja: HMS-PP 20 kGy < 12,5 kGy < 5 kGy < iPP.

5.1.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Em polímeros semicristalinos a presença da fase amorfa tem significante influência no comportamento das fraturas. A observação das superfícies de fratura de polímeros semicristalinos em alta ampliação mostra uma aparência próxima da estrutura de fratura de polímeros na fase vítrea, porém, com falhas do material remanescentes nas linhas da propagação de fendas, muitas vezes em forma de fibrilas [66].

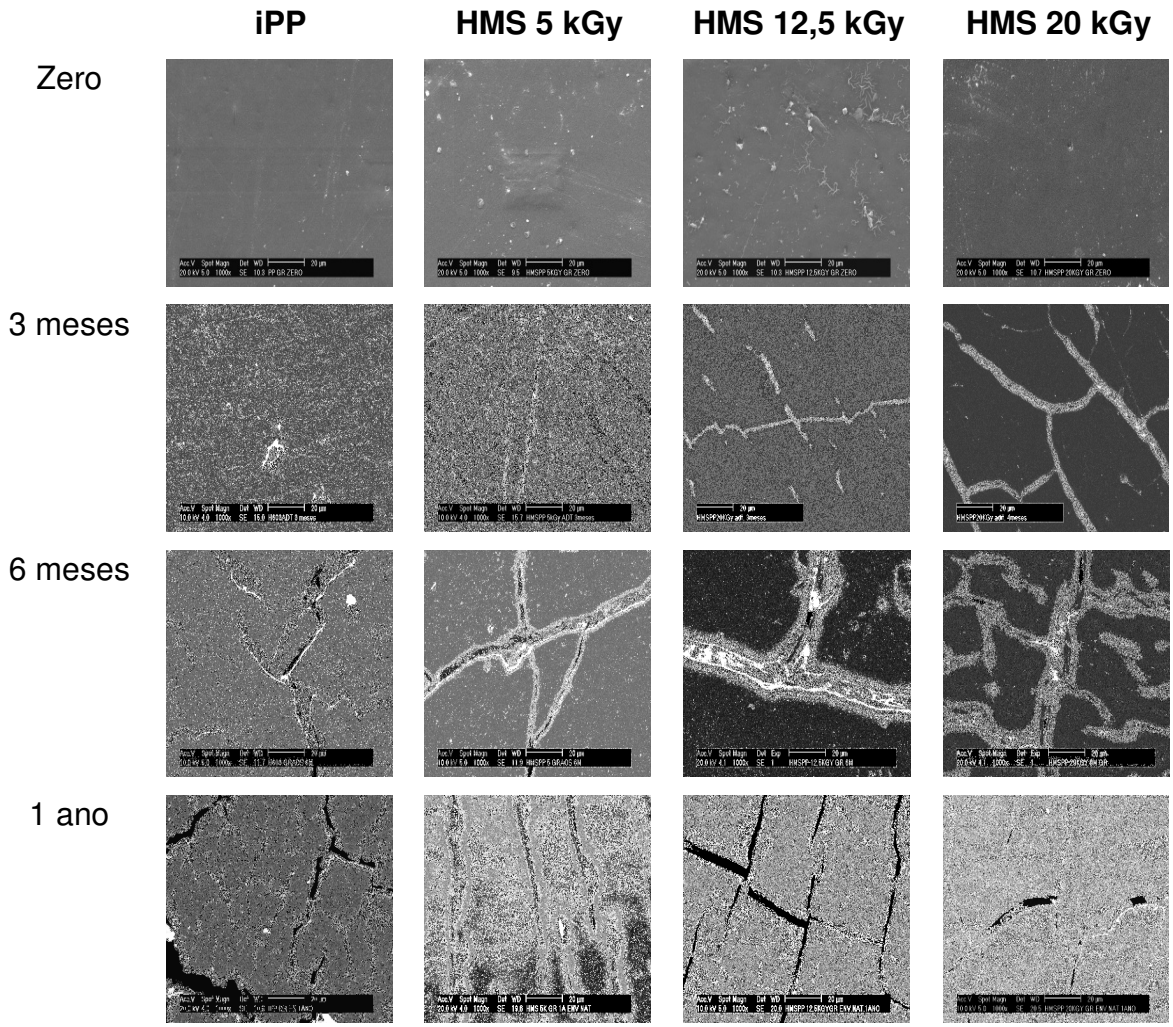


FIGURA 62 – Microscopia eletrônica de varredura, escala 20 µm, em amostras de iPP e HMSPPs a partir de grãos, envelhecidas naturalmente no IPEN-CQMA, São Paulo.

As amostras apresentaram fraturas registradas a partir do 3º mês de exposição ambiental, FIG. 62, resistindo mais ao envelhecimento ambiental do

que as amostras a partir de esferas, que no 2º mês de exposição ambiental apresentaram sinais de fratura.

Com relação ao padrão de fraturas observado na microscopia óptica, constata-se que assim como o antioxidante presente minimiza a fotodegradação das superfícies (fraturas menos profundas e mais numerosas) a reticulação com acetileno provocada pela radiação gama, também torna as superfícies (HMSPP a partir de esferas) mais resistentes à formação de fendas profundas.

5.1.2.7 Reometria de Placas Paralelas

As propriedades do polipropileno tanto estruturais como reológicas, dependem fortemente do seu grau de taticidade, das suas massas molares, da distribuição de massas molares e da presença de ramificações [67].

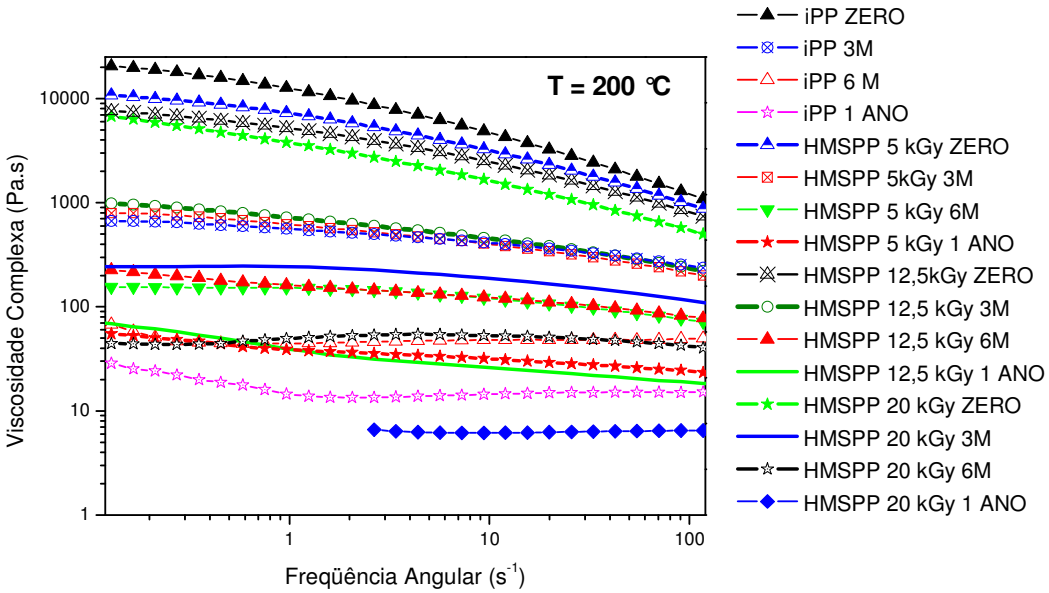


FIGURA 63 - Viscosidade em regime permanente para o iPP e HMS-PPs (grãos) envelhecidos naturalmente.

Conforme FIG. 63, as amostras de polipropileno (HMSPPs) não mostram comportamento newtoniano para baixas freqüências. Os valores de

viscosidade complexa diminuem acentuadamente com o tempo de exposição dos diversos materiais. Existe uma uniformidade da queda da viscosidade complexa em função do tempo de exposição, tanto para o iPP quanto para os HMSPPs. Atribui-se essa queda de viscosidade a reações de cisão de cadeias em decorrência do tempo de exposição dos materiais. Amostra de HMS-PP 20 kGy 1 ano, a queda de M_w foi elevada a ponto de o teste não finalizar por falta de contato das placas paralela com a amostra.

5.2 ENVELHECIMENTO ACELERADO EM ESTUFA

5.2.1 Amostras de Esferas

5.2.1.1 Ensaios Mecânicos

O envelhecimento acelerado em estufa pretende avaliar os efeitos da degradação termooxidativa levando-se em conta a temperatura e a presença de oxigênio do ar. Um conjunto de amostras foi mantido em ambiente controlado do laboratório e os outros foram envelhecidos. A variação das propriedades mecânicas é reportada em relação ao conjunto que não foi envelhecido.

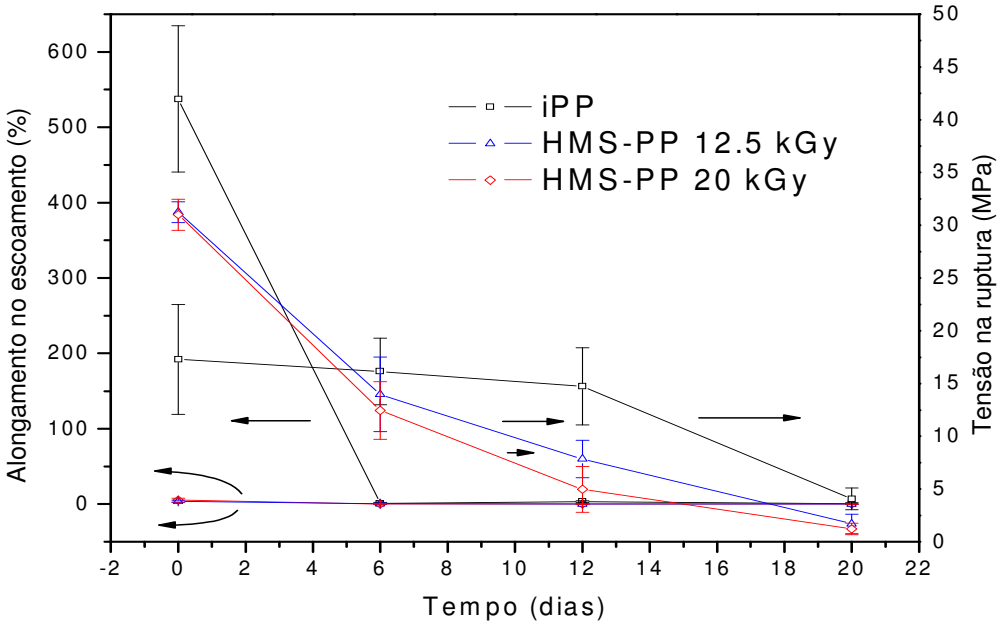


FIGURA 64 – Resultados do alongamento e tensão na ruptura do PP e HMS-PPs (esferas) após envelhecimento acelerado em estufa.

O iPP apresentou inicialmente valores de alongamento superiores a 500%, sofrendo decréscimo acentuado a partir do 6º dia de envelhecimento na estufa. Os valores de alongamento no escoamento inicial para amostras de HMSPP 12,5 kGy e 20 kGy são praticamente zero, romperam sem alongamento.

A tensão na ruptura das amostras de HMS-PP 12,5 kGy e 20 kGy inicialmente são superiores ao iPP. Após o envelhecimento em estufa apresentaram perda acentuada, sendo mais crítico nas amostras irradiadas alcançando valores inferiores ao iPP a partir do sexto dia e próximo de zero no 20º dia de exposição, FIG. 64.

5.2.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As amostras envelhecidas em estufa apresentaram diferença aparentemente acentuada entre o interior “branco” e o exterior “amarelado” das amostras.

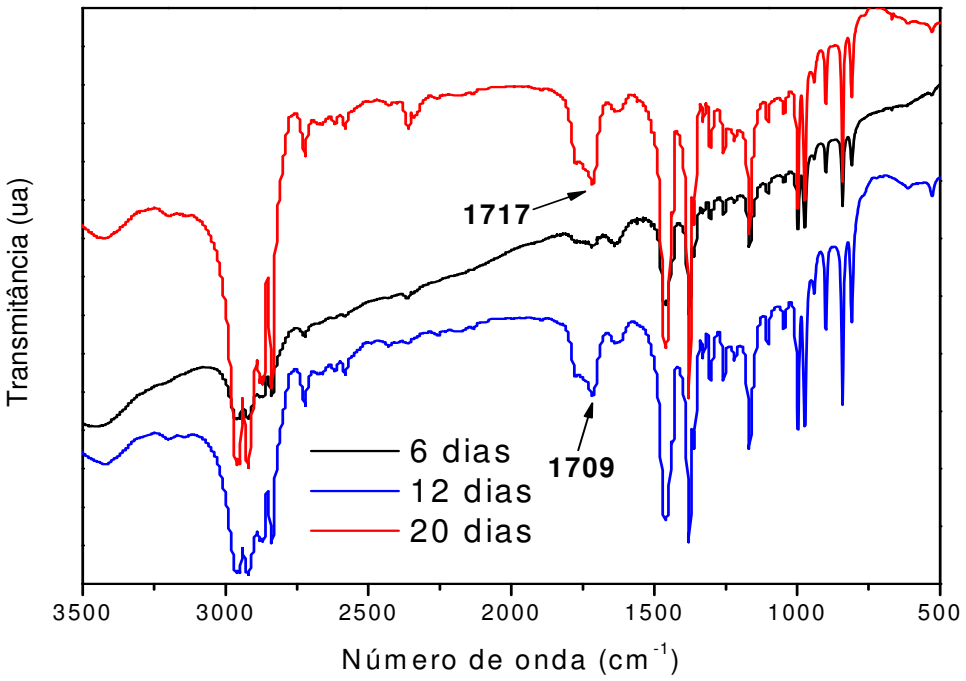


FIGURA 65 - Espectros de FTIR de amostras de iPP (esferas) após envelhecimento acelerado em estufa, parte interna raspada.

A absorção em 1709 e 1717 cm^{-1} foi detectada após 12 dias de envelhecimento acelerado em estufa, atribuindo-se a grupos carbonílicos de produtos oxidados, conforme FIG. 65.

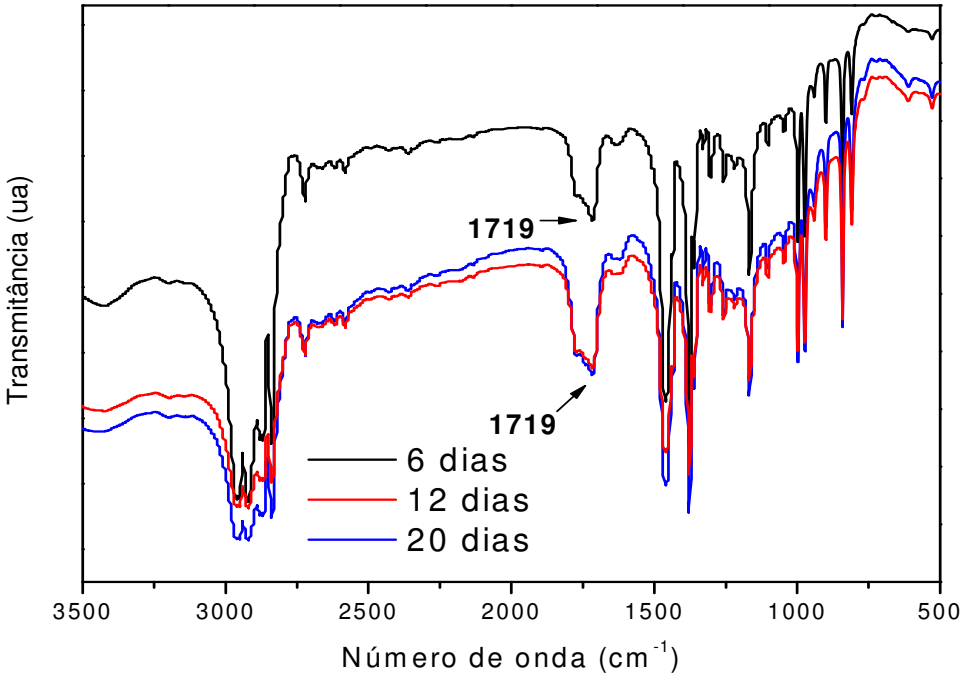


FIGURA 66 - Espectros de FTIR de amostras de iPP (esferas) após envelhecimento acelerado em estufa, parte externa raspada.

Na parte externa a absorção de grupos carbonílicos de produtos oxidados foi detectada a 1719 cm^{-1} após 6 dias de envelhecimento acelerado em estufa, conforme FIG. 66.

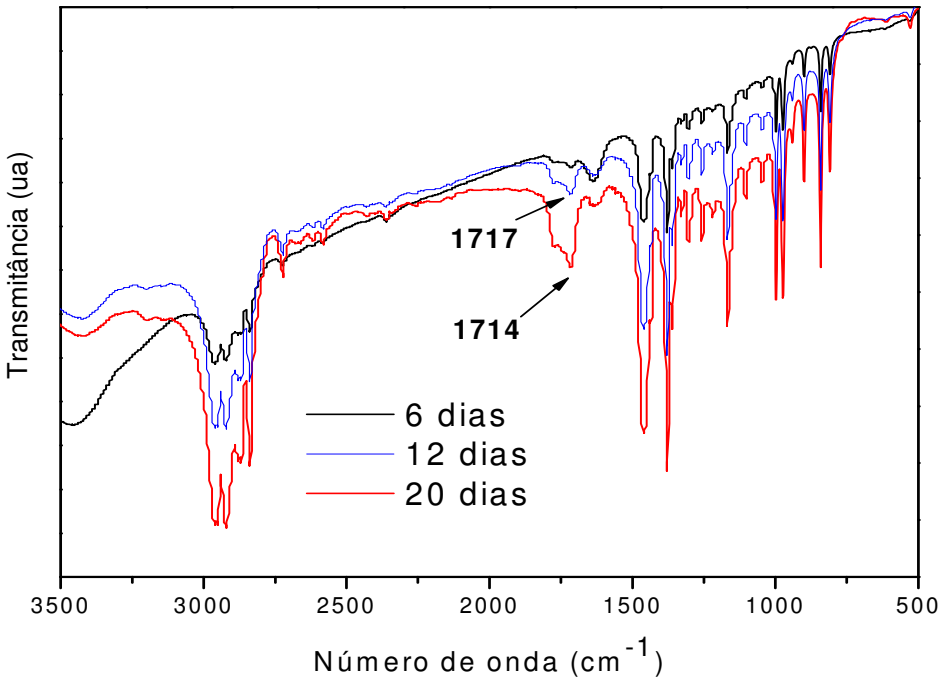


FIGURA 67 - Espectros de FTIR de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) após envelhecimento acelerado em estufa, parte interna raspada.

No caso do HMS-PP 12,5 kGy a absorção na região entre 1714 e 1717 cm^{-1} foi detectada após 12 dias de envelhecimento acelerado em estufa, atribuindo-se a grupos carbonílicos de produtos oxidados, conforme FIG. 67.

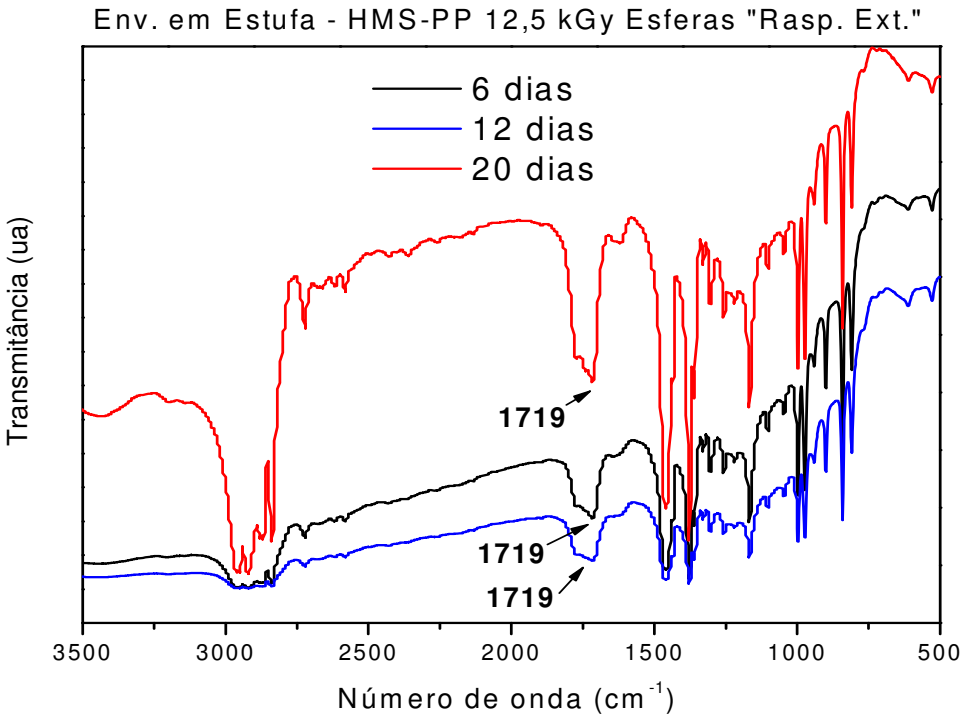


FIGURA 68 - Espectros de FTIR de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) após envelhecimento acelerado em estufa, parte externa raspada.

A absorção em 1719 cm^{-1} foi detectada após o período de 6 dias de envelhecimento acelerado em estufa, conforme FIG. 68.

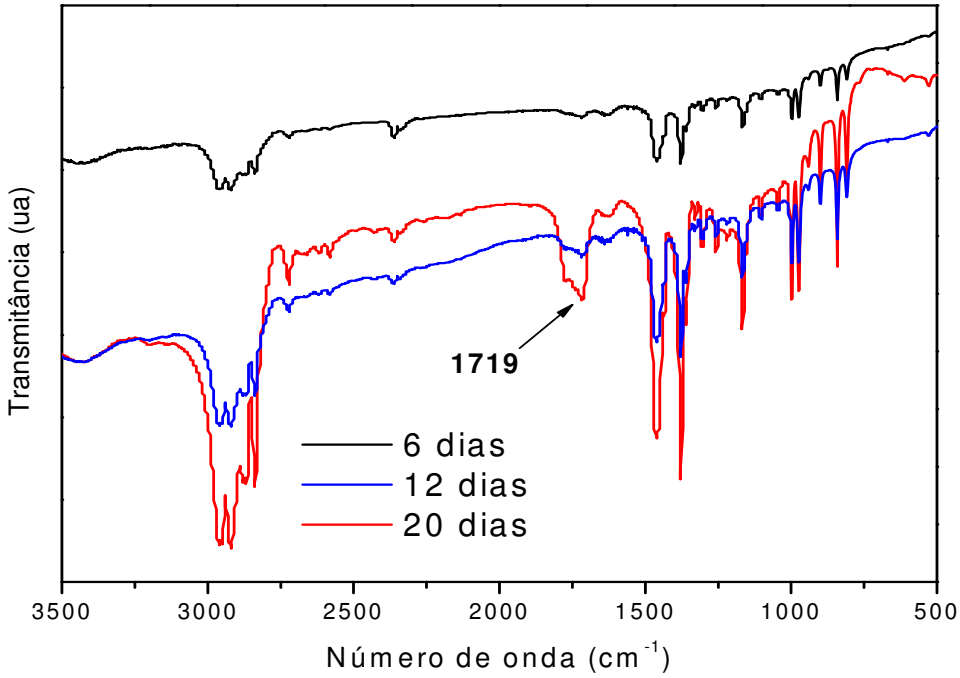


FIGURA 69 - Espectros de FTIR de amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) após envelhecimento acelerado em estufa, parte interna raspada.

A absorção em 1719 cm^{-1} foi detectada com 20 dias de envelhecimento acelerado em estufa, atribuindo-se a grupos carbonílicos de produtos oxidados, conforme FIG. 69, enquanto que na parte externa o efeito oxidativo aparece com o período de 6 dias, FIG. 70.

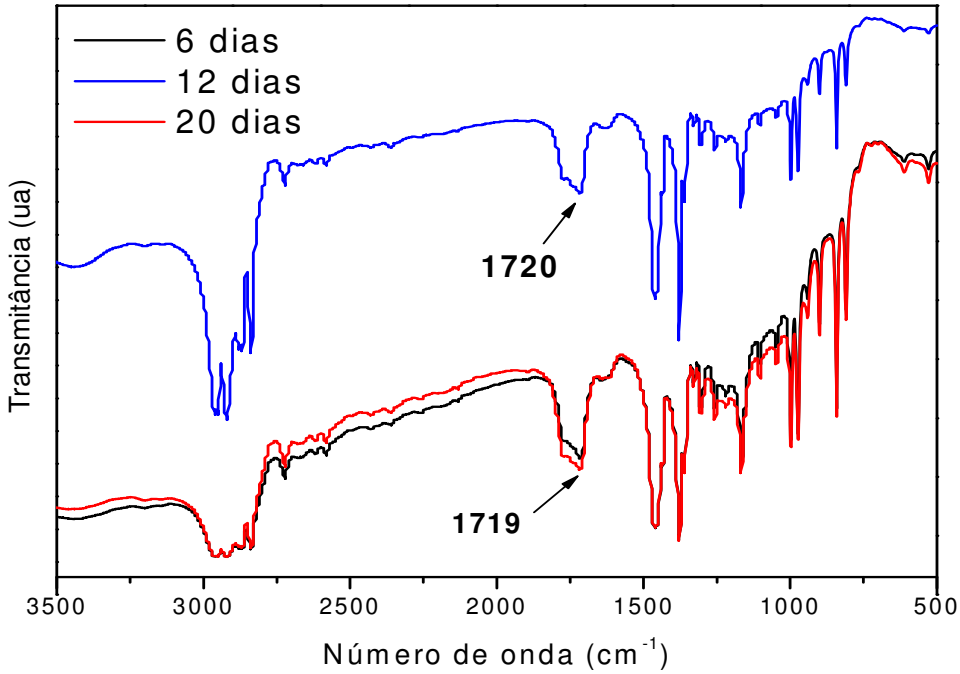


FIGURA 70 - Espectros de amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) após envelhecimento acelerado em estufa, parte externa raspada.

As amostras de iPP e HMSPPs preparadas a partir de esferas, portanto sem antioxidantes, apresentaram notável degradação termooxidativa logo a princípio ou seja na 1ª retirada de amostras da estufa, com 6 dias de ensaio, comprovado pela análise do espectro de infravermelho. Este processo de degradação atingiu seu ápice no 20º dia de exposição térmica, quando paramos o ensaio devido ao desprendimento dos corpos de prova do suporte de fixação na estufa.

5.2.1.3 Análise de Termogravimetria (TGA)

As curvas de TGA indicam acentuada diferença entre a composição da camada interna e externa das amostras envelhecidas em estufa, FIG. 71 a 73.

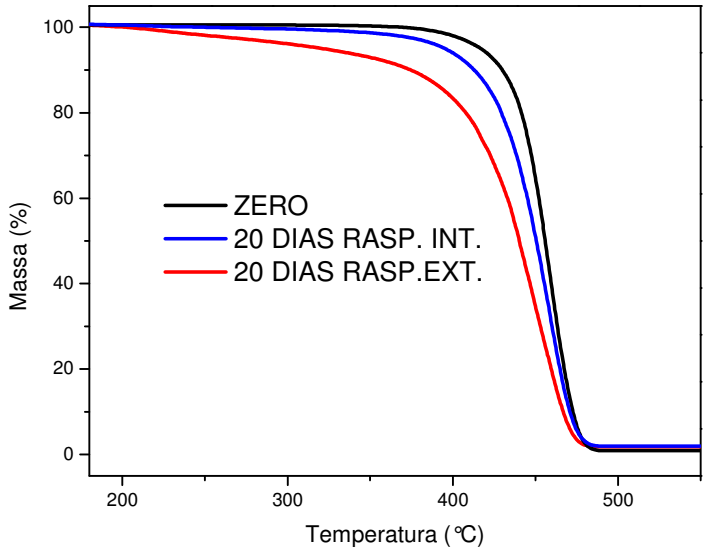


FIGURA 71 - Curvas de perda de massa em amostras de iPP (esferas) envelhecidas em estufa por 20 dias, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10°C min^{-1}.

Observa-se a partir dos perfis o efeito drástico do envelhecimento na superfície externa, FIG. 71 a 73.

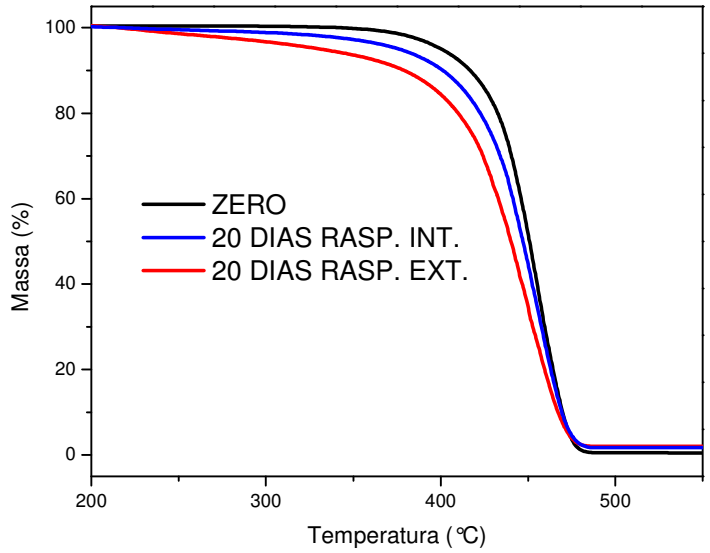


FIGURA 72 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) envelhecidas em estufa por 20 dias, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}.

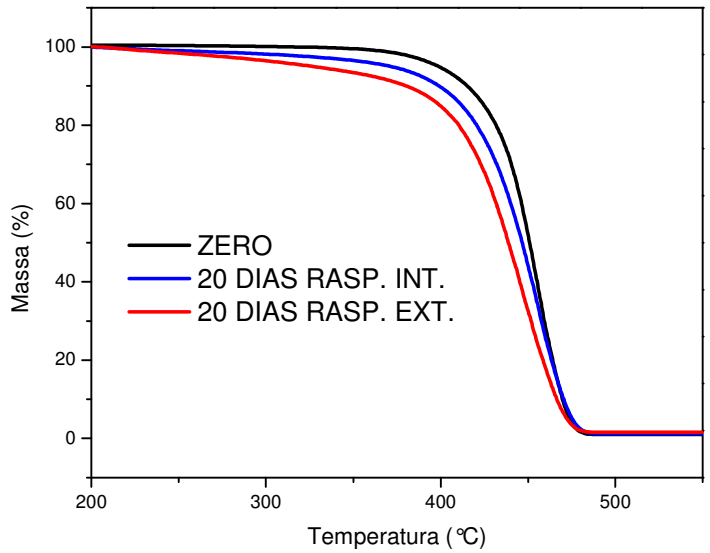


FIGURA 73 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) envelhecidas em estufa por 20 dias, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}.

Conforme TAB. 10, o material externo está muito mais degradado. A perda de massa da parte degradada ocorre a partir de temperaturas inferiores em relação à camada interna.

TABELA 10 - Valores da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) em amostras a partir de esferas, envelhecidas em estufa.

Tempo / Amostra	T_{onset} (°C)		
	zero	20 dias raspadas internamente	20 dias raspadas externamente
iPP	439	431	419
HMS 12,5 kGy	430	425	424
HMS 20 kGy	432	426	418

Observa-se ainda que o iPP é mais afetado pelo envelhecimento, ou seja, possui menor resistência à termooxidação, em comparação às amostras de HMS-PP 12,5 kGy e 20 kGy.

5.2.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC apresentam-se bem diferentes daquelas registradas no envelhecimento natural, FIG. 74 a 76.

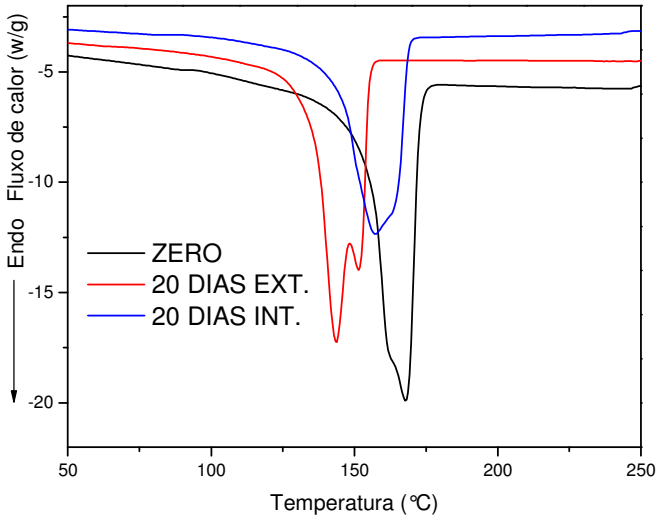


FIGURA 74 – Curvas de DSC de amostras de iPP (esferas) envelhecidas em estufa.

Ocorre intensa oxidação das camadas externas onde se observa, na endoterma, pronunciada fusão de cristais defeituosos (T_{fb} evento à esquerda) e o deslocamento da endoterma principal como efeito das cisões de cadeia.

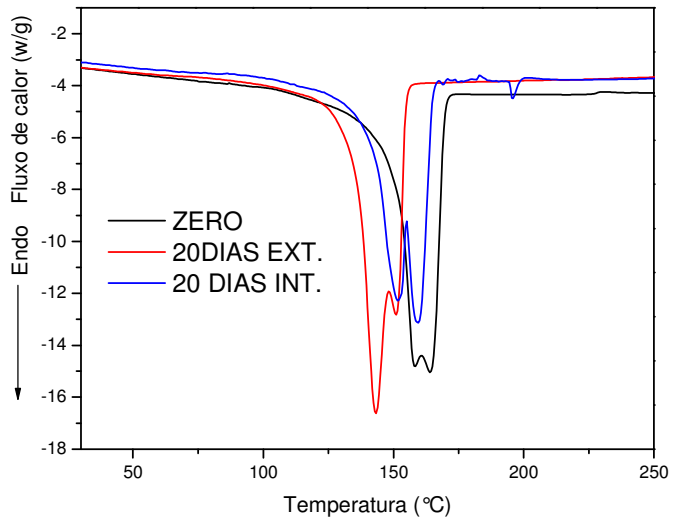


FIGURA 75 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) envelhecidas em estufa.

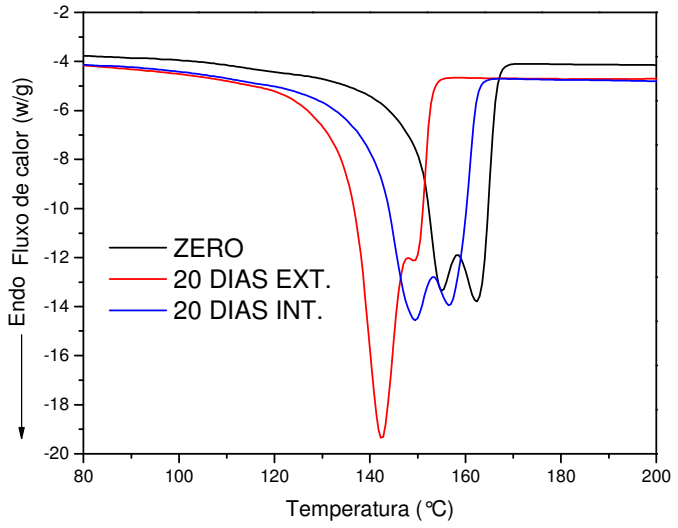


FIGURA 76 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) envelhecidas em estufa.

O grau de cristalinidade (%) por sua vez mostra que exceto para amostra de HMS 20 kGy raspadas interna e externa, essas possuem a mesma composição da amostra não envelhecida, TAB. 11.

TABELA 11 - Valores obtidos na análise de DSC em amostras envelhecidas em estufa a partir de esferas.

Amostras	T_f (°C)	X_c (%)
iPP (zero)	168	51
iPP (rasp.ext. 20 dias)	144	53
iPP (rasp. int. 20 dias)	157	51
HMS 12,5 kGy (zero)	164	53
HMS 12,5 kGy (rasp. ext. 20 dias)	143	50
HMS 12,5 kGy (rasp. int. 20 dias)	159	53
HMS 20 kGy (zero)	162	52
HMS 20 kGy (rasp. ext. 20 dias)	142	50
HMS 20 kGy (rasp. int. 20 dias)	150	50

T_f: temperatura de fusão; X_c: grau de cristalinidade.

As partes externas das amostras raspadas apresentaram um decréscimo médio de 20 °C na temperatura de fusão com 20 dias de ensaio térmico em estufa. Foi constatado que na parte interna das amostras raspadas ocorre um decréscimo de temperatura de fusão menos acentuadamente, sendo para amostras de iPP = 11 °C, HMS-PP 12,5 kGy = 5 °C e HMS-PP 20 kGy = 12 °C. Uma explicação para este fato é a vulnerabilidade das amostras (ausentes de antioxidante) perante calor e presença de oxigênio, acelerando assim a termooxidação.

5.2.1.5 Microscopia Óptica (MO)

Através da microscopia óptica pode-se visualizar a dimensão da degradação superficial das amostras envelhecidas em estufa sob atmosfera de ar.

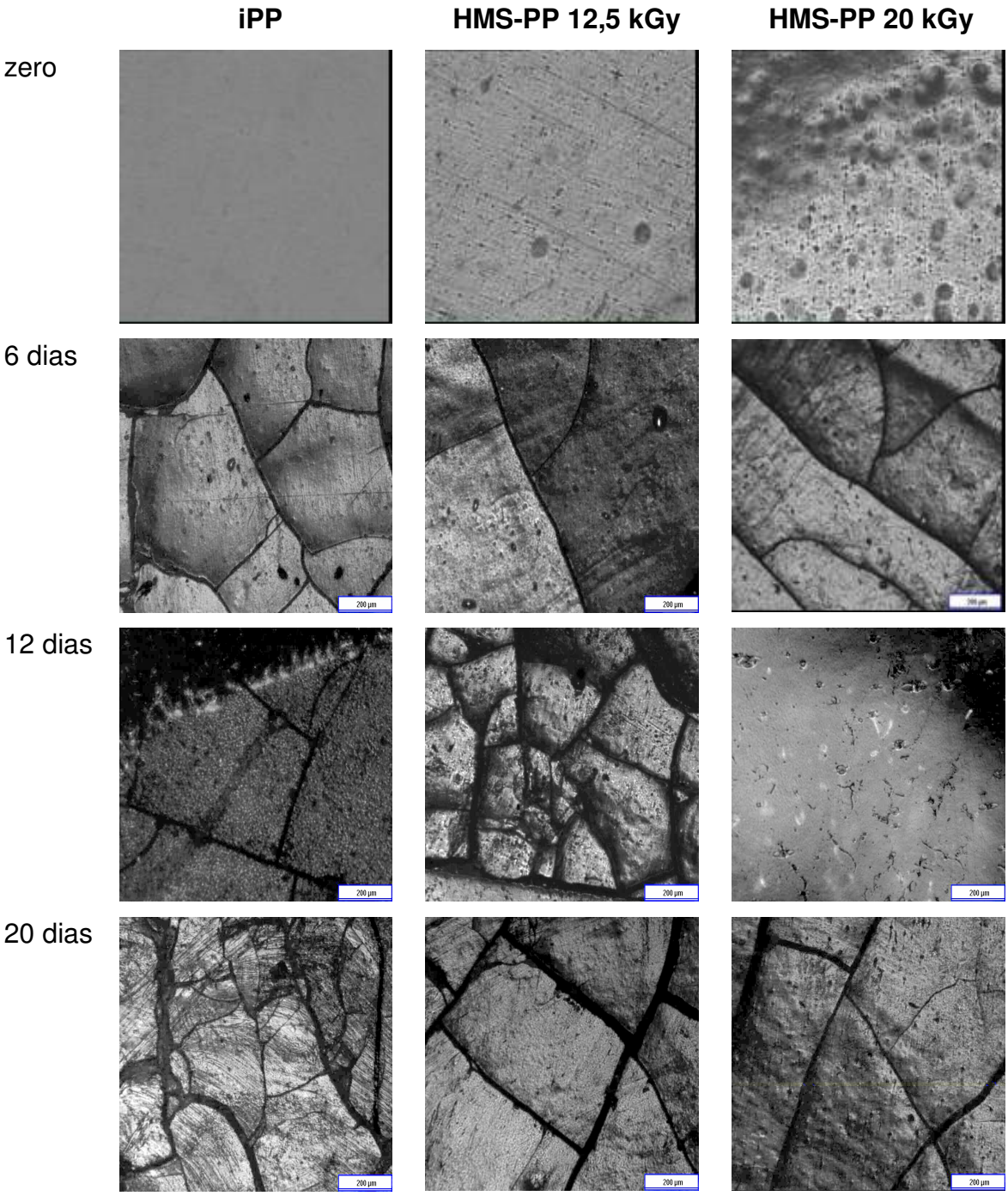


FIGURA 77 - Microscopia óptica, escala 200 µm, amostras de iPP e HMSPPs a partir de esferas, envelhecidas em estufa por 20 dias.

No envelhecimento térmico o padrão de rachaduras na superfície das amostras é muito danificado o que nos dá uma idéia relativa da fragilidade do polímero a este processo de envelhecimento, FIG. 77.

5.2.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias desta técnica estão apresentadas na FIG. 78.

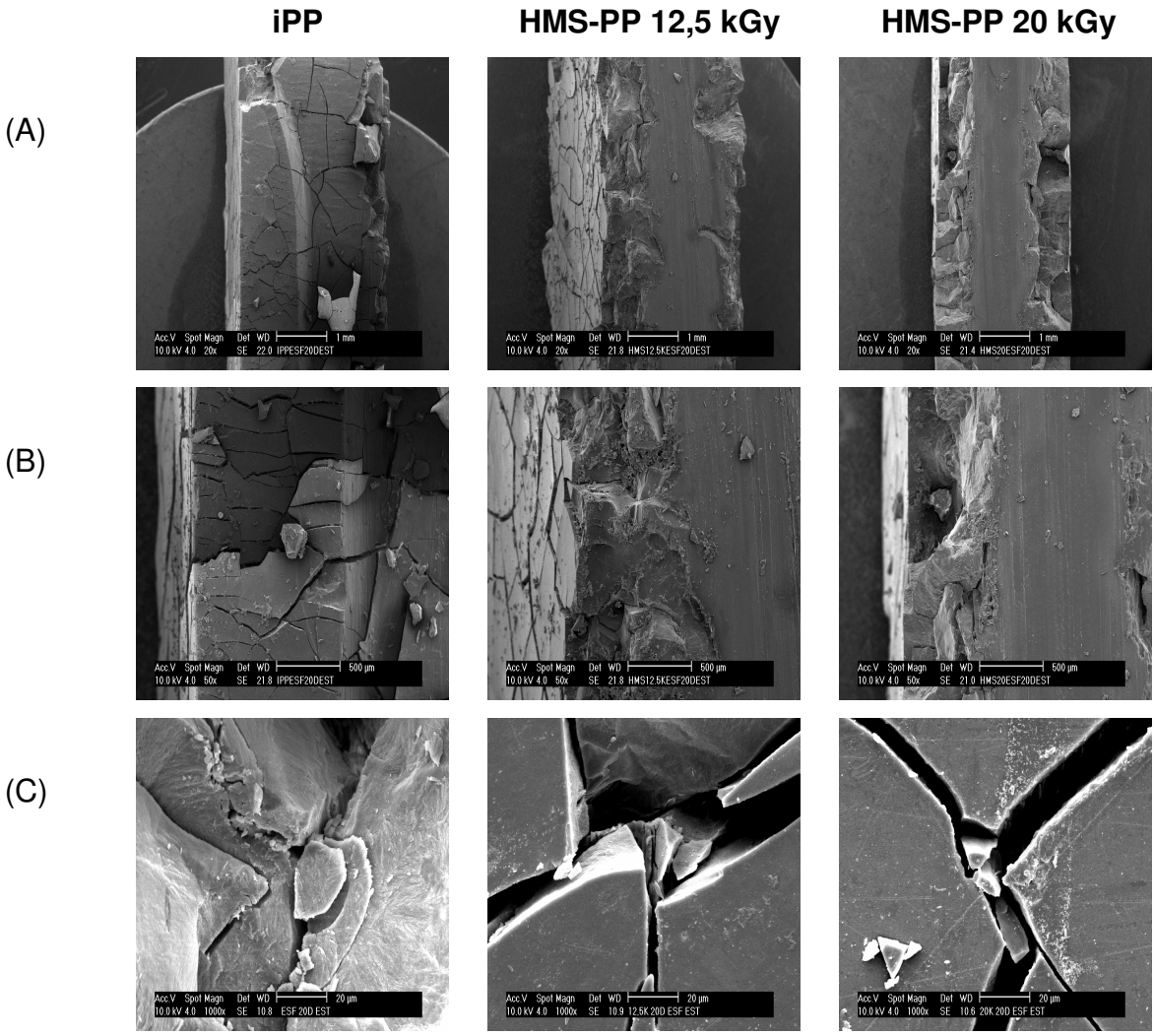


FIGURA 78 - Microscopia eletrônica de varredura em amostras envelhecidas em estufa por 20 dias. Em (A) corte transversal e ampliação de 20X, escala 1 mm, em (B) corte transversal com ampliação de 50X, escala 500 µm, e (C) superfície plana ampliada 1000X, escala 20 µm, amostras de iPP e HMSPPs a partir de esferas.

Após o envelhecimento em estufa por 20 dias as amostras (A) e (B) foram cortadas transversalmente utilizando-se um disco adiamantado. Foi analisada a intensidade da degradação a nível superficial e no corte transversal relativo à espessura da amostra. Observam-se nas amostras que as fraturas são mais largas e profundas na ordem: iPP > HMS 12,5 kGy > HMS 20 kGy, como efeito da facilidade de penetração do oxigênio. Foi constatado que na amostra de iPP houveram fraturas em toda a extensão da espessura da amostra devido à cisão de cadeia sob efeito térmico com conseqüente penetração do oxigênio e propagação de reações oxidativas. Ao contrário nas amostras de HMS-PP 12,5 kGy e 20 kGy a penetração das fendas não é tão intensa. Isto está relacionado à resistência promovida pelas reticulações resultantes da modificação por radiação com acetileno.

5.2.1.7 Reometria de Placas Paralelas

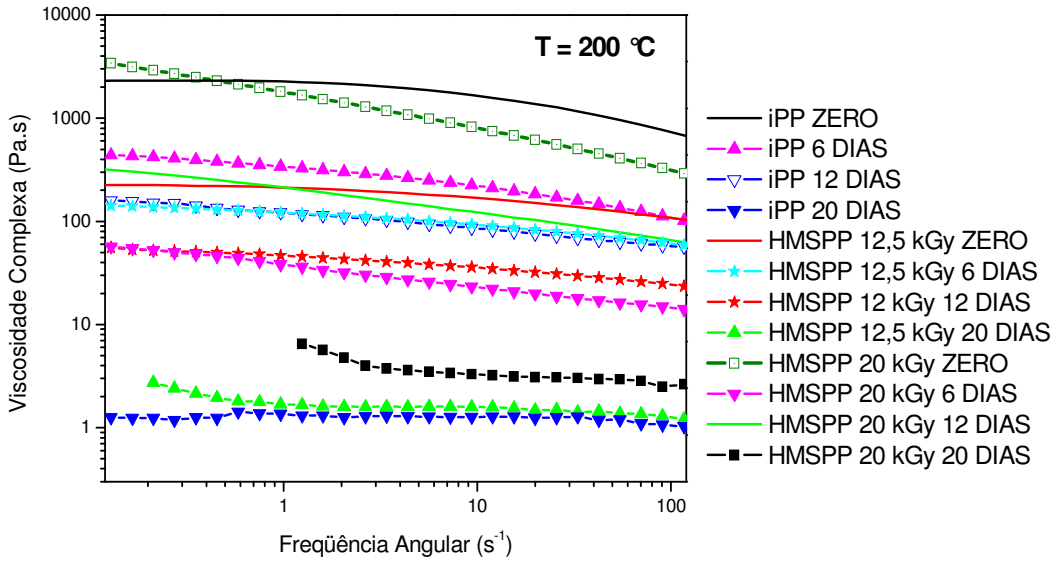


FIGURA 79 - Viscosidade em regime permanente para o iPP e HMS-PPs (esferas) envelhecidos em estufa.

Observa-se queda acentuada da viscosidade complexa e portanto de M_w , FIG. 79, na amostra de iPP em comparação com as amostras de HMSPPs.

Algumas amostras como HMS-PP 20 kGy 20 dias e HMS-PP 12,5 kGy 20 dias não chegaram ao término pois ocorreu perda de contato da placa com a amostra.

Nas condições de envelhecimento testadas as amostras apresentam-se fortemente afetadas.

5.2.2 Amostras de Grãos

5.2.2.1 Ensaios Mecânicos

A variação das propriedades mecânicas fornece evidências do processo de degradação. A amostra de HMS-PP 5 kGy possui características de resistência à tração próximas do iPP, revela melhor os efeitos do envelhecimento.

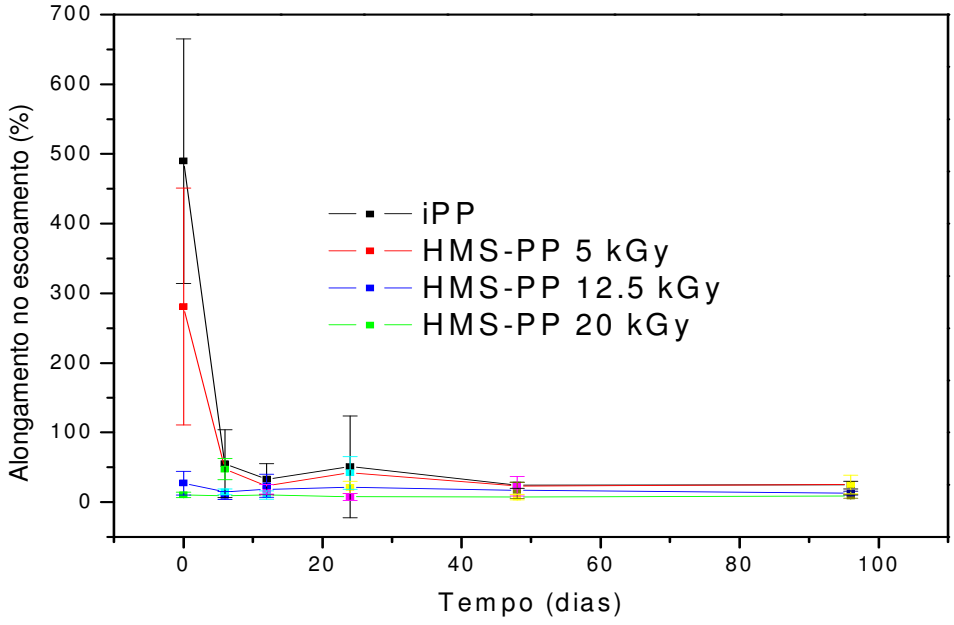


FIGURA 80 – Resultados do alongamento do PP e HMS-PPs (grãos) após envelhecimento acelerado em estufa.

Com o envelhecimento acelerado em estufa ocorreu drástica perda de alongamento nas amostras de HMS-PP 12,5 kGy e 20 kGy. As amostras de HMS-PP 12,5 kGy e 20 kGy possuem valores muito baixos enquanto que as de HMS-

PP 5 kGy apresentaram valores médios de 270% e iPP 490%. Com o envelhecimento em estufa as amostras de HMS-PP 5 kGy e iPP os valores de alongamento diminuíram a praticamente zero no 48º dia de ensaio, FIG. 80.

É relatado na literatura que as propriedades mecânicas de materiais poliméricos modificados por irradiação e reticulados levam a um aumento da dureza, decréscimo do alongamento e tensão máxima na ruptura [29, 33, 69].

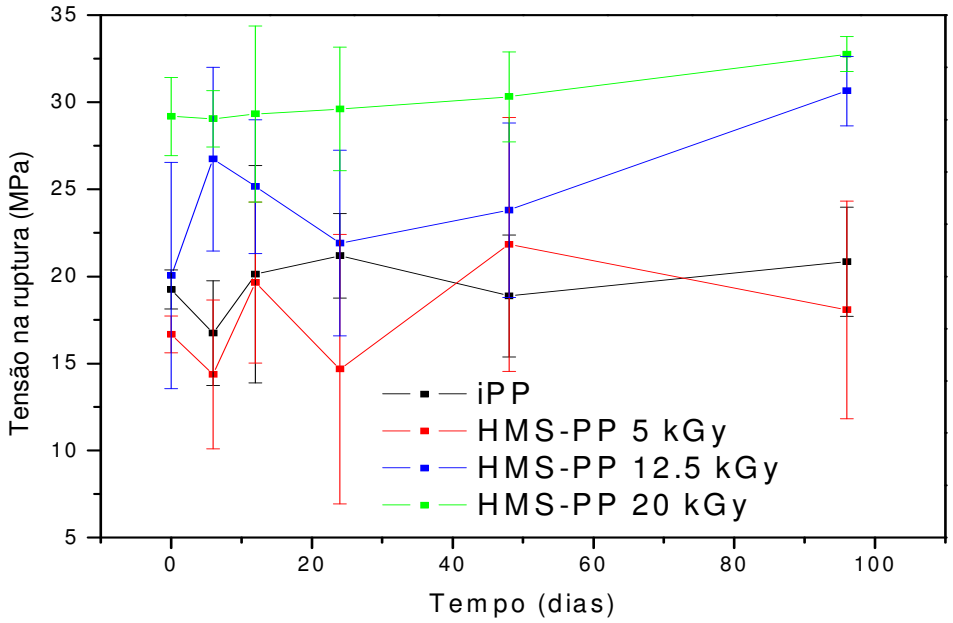


FIGURA 81 - Resultados da tensão máxima na ruptura do PP e HMS-PPs (grãos) após envelhecimento acelerado em estufa.

A tensão máxima na ruptura no final do teste, 96º dia, de envelhecimento aumentou nas amostras de HMS-PP 12,5 kGy e 20 kGy, FIG. 81. Este fato sugere que ao modificarmos o iPP por irradiação sob atmosfera de acetileno, o efeito da reticulação e provavelmente ramificação das cadeias carbônicas ocasionam o aumento da tensão na ruptura, e, durante o envelhecimento radicais residuais podem ter provocado algum acréscimo de

reticulação. A amostra de HMS-PP 5 kGy acompanha a de iPP sendo inferior no tempo zero e atingindo também resultado inferior ao do iPP ao final do ensaio.

5.2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

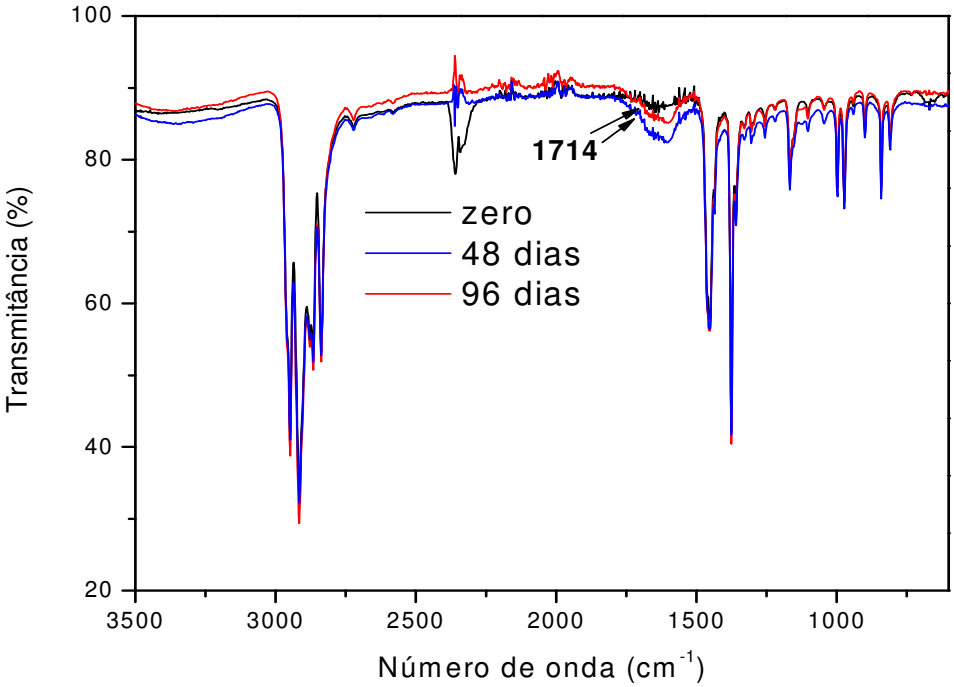


FIGURA 82 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em estufa em amostras de iPP (grãos) após diferentes períodos de ensaio.

As amostras de iPP apresentaram pico característico de grupos oxidados pelo sinal a 1714 cm^{-1} atribuído a estiramento de grupos carboxilicos. Para o HMS-PP 5 kGy, FIG. 83, é nítido o efeito de oxidação.

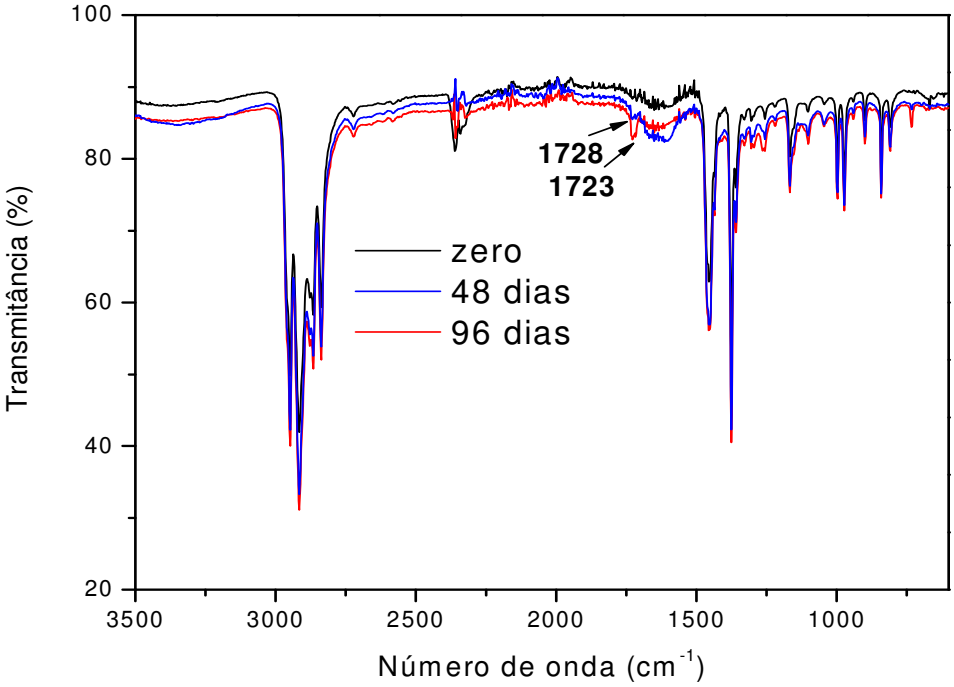


FIGURA 83 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em estufa em amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) após diferentes períodos de ensaio.

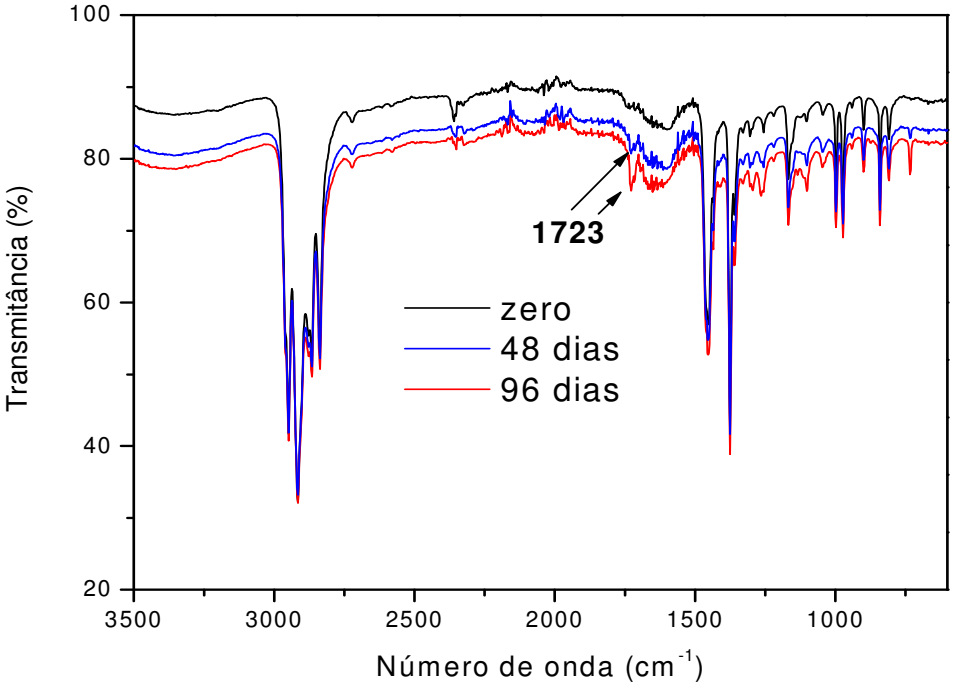


FIGURA 84 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em estufa em amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) após diferentes períodos de ensaio.

As amostras de HMS-PP 12,5 kGy e 20 kGy, apresentaram evidência de grupos oxidados pelo sinal a 1723 e 1727 cm^{-1} atribuído a estiramento de carboxilas, FIG. 84 e 85.

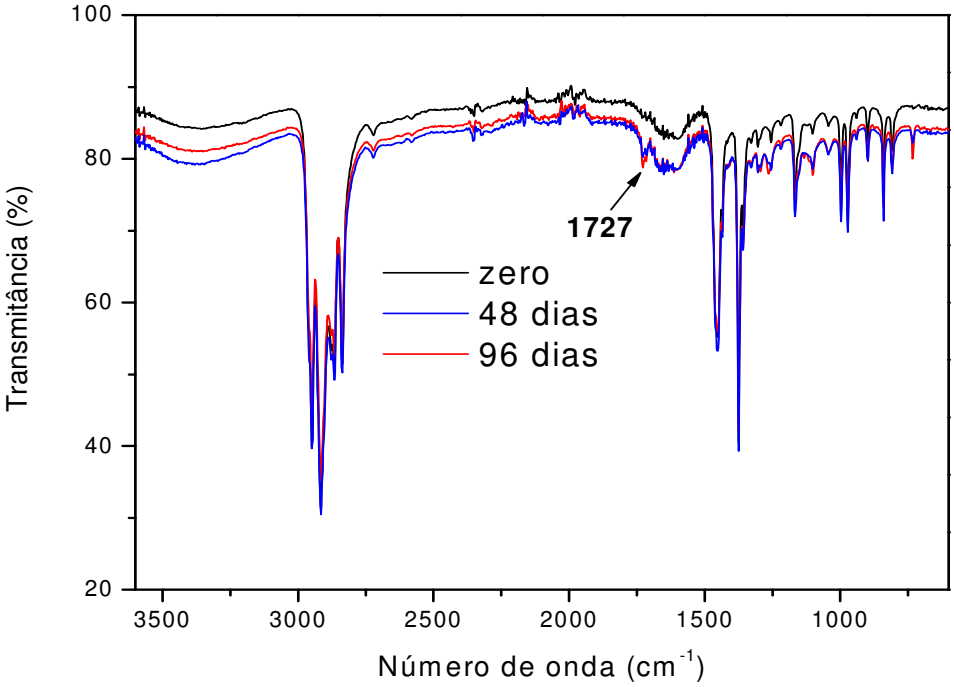


FIGURA 85 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em estufa em amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) após diferentes períodos de ensaio.

5.2.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Diferentemente do envelhecimento natural o teste em estufa não evidenciou diferenças na termoestabilidade dos materiais degradados, FIG. 86 a 89.

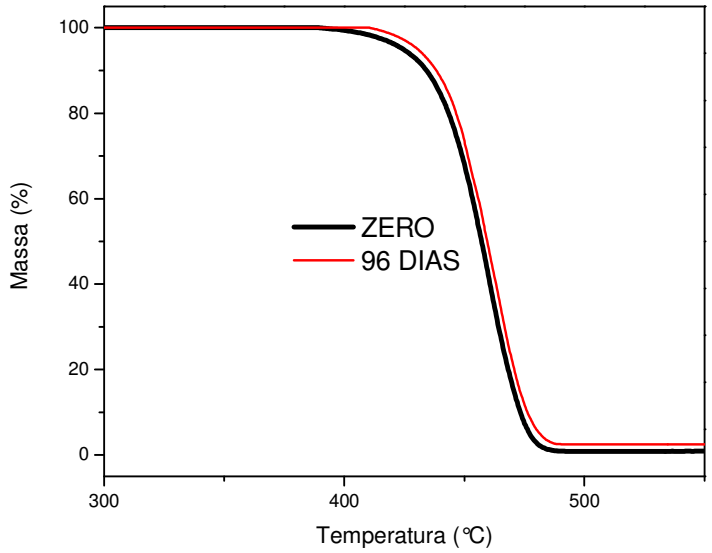


FIGURA 86 - Curvas de perda de massa em amostras de iPP (grãos) envelhecidas em estufa por 96 dias, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}.

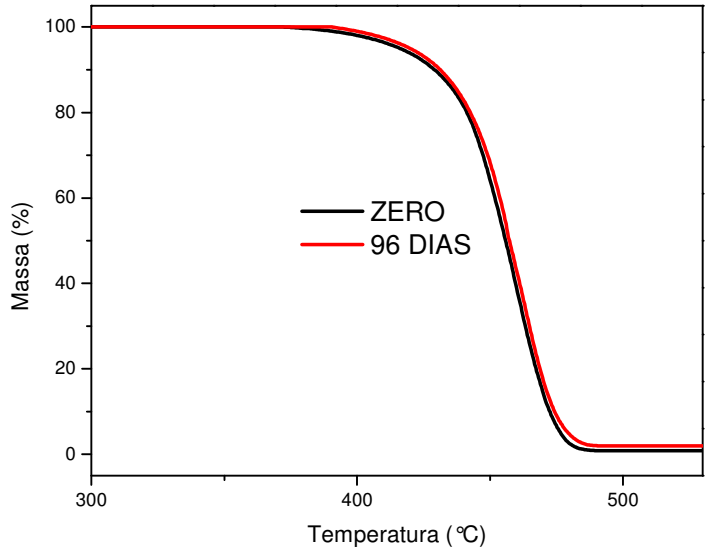


FIGURA 87 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) envelhecidas em estufa por 96 dias, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}.

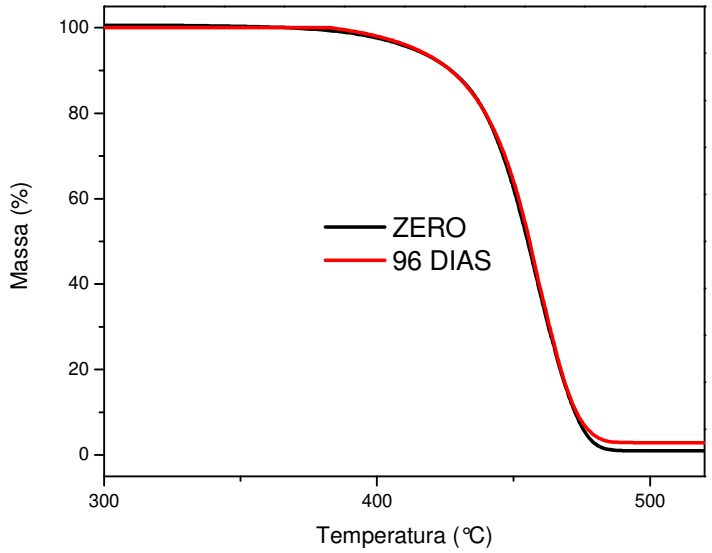


FIGURA 88 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) envelhecidas em estufa por 96 dias, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}.

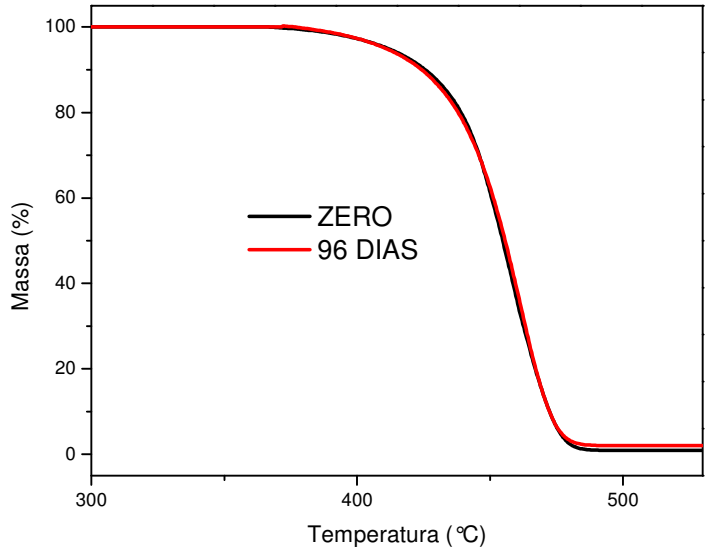


FIGURA 89 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) envelhecidas em estufa por 96 dias, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}.

De acordo com os perfis de decomposição das FIG. 86 a 89, cujos resultados de Tonset estão na TAB. 12 observam-se que:

1. As diferenças notadas nas outras técnicas não são evidenciadas no Tonset.

2. Por ser grão o estabilizante está agindo na proteção térmica das amostras e não evidencia a diferença no perfil de degradação.

TABELA 12 - Valores da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) em amostras a partir de grãos, envelhecidas em estufa.

Tempo / Amostra	T_{onset} (°C)	
	Zero	96 dias
iPP	442	442
HMS-PP 5 kGy	439	441
HMS-PP 12,5 kGy	437	439
HMS-PP 20 kGy	437	437

5.2.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As reações de oxidação são causadas por reação com oxigênio e dependem da difusão no material. Elas ocorrem preferencialmente na superfície do polímero e em menor escala em seu interior. Para que ocorra oxidação em camadas mais internas teremos que ter difusão do oxigênio para dentro da massa polimérica, até chegar aos sítios mais reativos. O coeficiente de difusão de gases geralmente é maior na fase amorfa dos materiais poliméricos do que na fase cristalina [68].

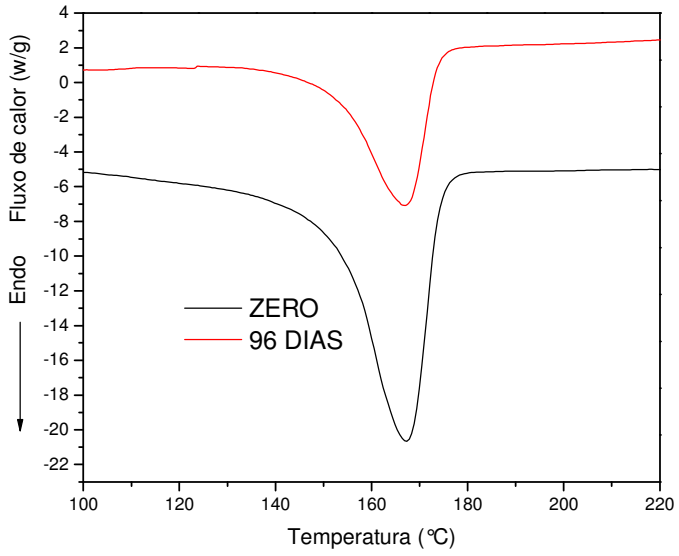


FIGURA 90 – Curvas de DSC de amostras de iPP (grãos) envelhecidas em estufa.

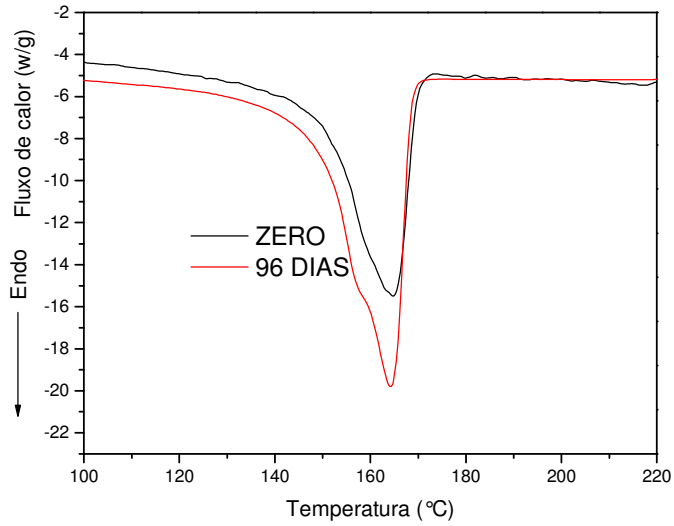


FIGURA 91 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) envelhecidas em estufa.

Os perfis de DSC, FIG.90 a 93, mostram semelhança entre o material envelhecido ou não, indicando que este processo não altera a morfologia dos cristais. Ocorre um deslocamento do ponto de fusão da única endoterma do iPP e nos casos de HMSPP apresenta um ombro.

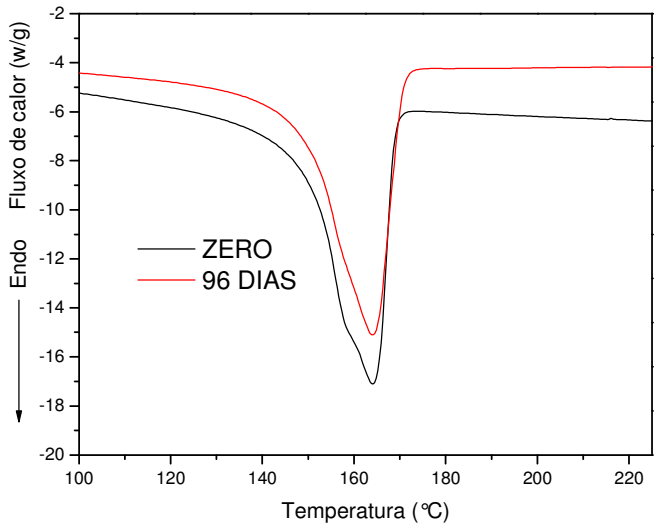


FIGURA 92 – Curvas DSC de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) envelhecidas em estufa.

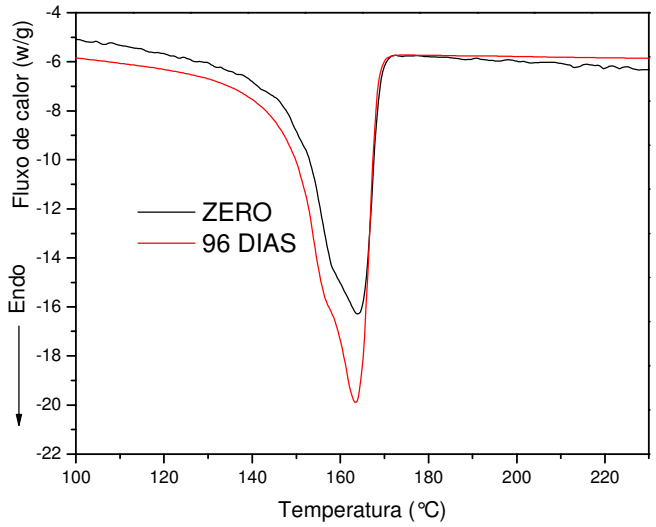


FIGURA 93 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) envelhecidas em estufa.

TABELA 13 - Valores obtidos na análise de DSC em amostras a partir de grãos envelhecidas em estufa.

Tempo / Amostra	T_f (°C)		X_c (%)	
	Zero	96 dias	Zero	96 dias
iPP	167	160	49	49
HMS 5 kGy	168	164	47	53
HMS 12,5 kGy	167	164	44	53
HMS 20 kGy	165	163	51	55

T_f: temperatura de fusão; X_c: grau de cristalinidade.

kGy Com relação ao efeito do envelhecimento na diferença do ponto de fusão, a TAB. 13 mostra que a amostra mais afetada foi a de iPP sendo observado para os HMSPPs a seguinte ordem: 5 kGy > 12,5 > 20 kGy.

Se considerarmos a ocorrência de reações de cisão de cadeia durante o envelhecimento dois efeitos se justifica: a diminuição da temperatura de fusão e

o aumento de cristalinidade em função da migração de fragmentos para a fase cristalina e com isso o aumento de cristalinidade é observado.

Os resultados de TGA e DSC, FIG. 86 a 93 comparados aos de HMSPP obtidos de iPP esferas, FIG. 71 a 76, evidencia que o mecanismo predominante de degradação do HMSPPs de esferas é a termooxidação. O efeito da termooxidação é uma drástica alteração na morfologia de cristais defeituosos formados devido às irregularidades químicas (impurezas como grupos carbonílicos).

Na presença de antioxidantes, TAB. 13, o efeito da cisão de cadeias predomina sobre a formação de irregularidades moleculares.

5.2.2.5 Microscopia Óptica (MO)

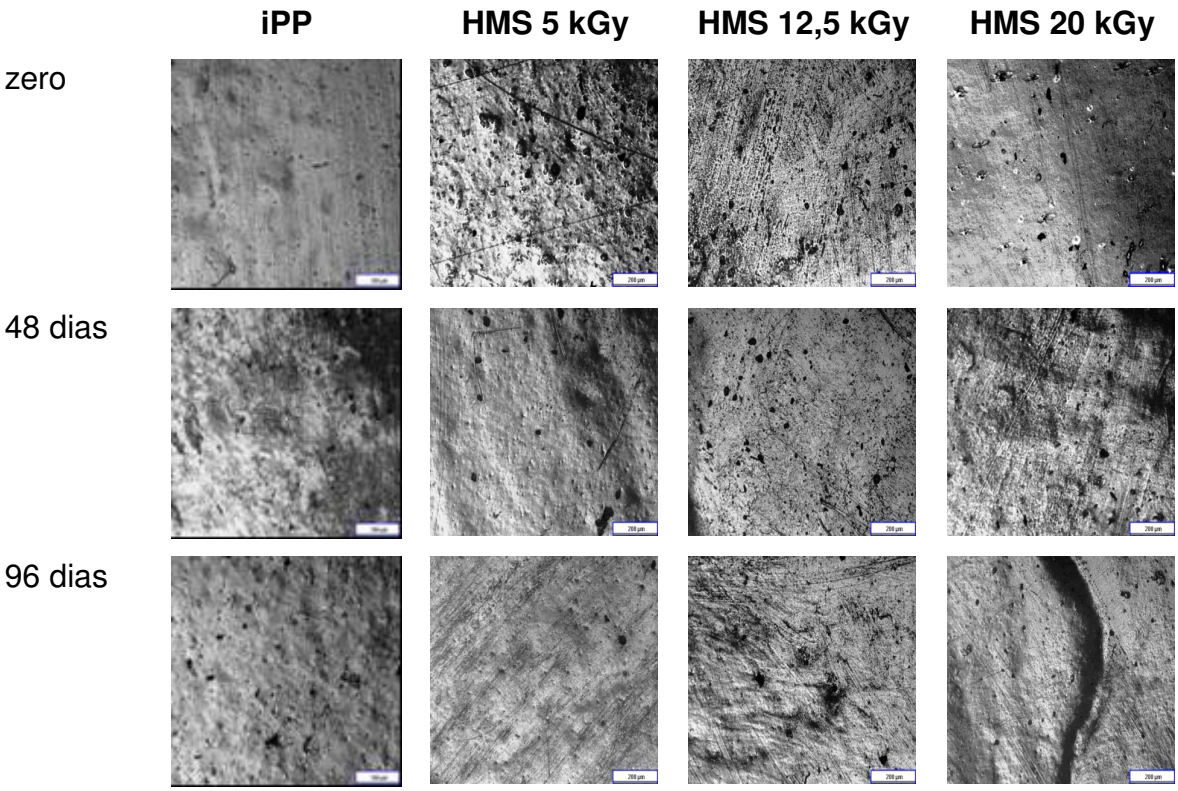


FIGURA 94 - Microscopia óptica, escala 200 µm, em amostras de iPP e HMSPPs a partir de grãos, envelhecidas em estufa por 96 dias.

As amostras a partir de grãos, envelhecidas em estufa por 96 dias, FIG. 94, não apresentaram sinais de trincas ou fraturas tanto na superfície como internamente ao polímero. Isto é um indicativo que na ausência de luz (uv) o processo de degradação por cisão de cadeias ocorre de maneira menos intensa do que observado com o envelhecimento natural.

5.2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

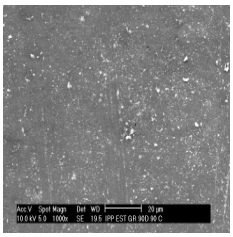
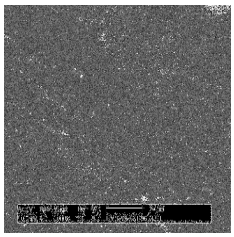
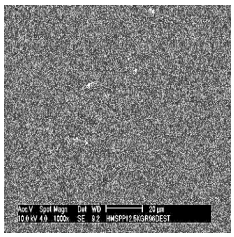
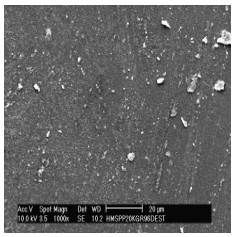
	iPP	HMS-PP-5 kGy	HMS-PP 12,5 kGy	HMS-PP 20 kGy
96 dias				

FIGURA 95 - Microscopia eletrônica de varredura, escala 20 µm, em amostras de iPP e HMSPPs a partir de grãos, envelhecidas em estufa por 96 dias.

As amostras da FIG. 95 não apresentam sinais de fraturas como efeito de cisão de cadeias, possivelmente uma explicação para este fato seja a presença de estabilizantes térmicos no polipropileno em grãos que atuam eficientemente nas superfícies.

5.2.2.7 Reometria de Placas Paralelas

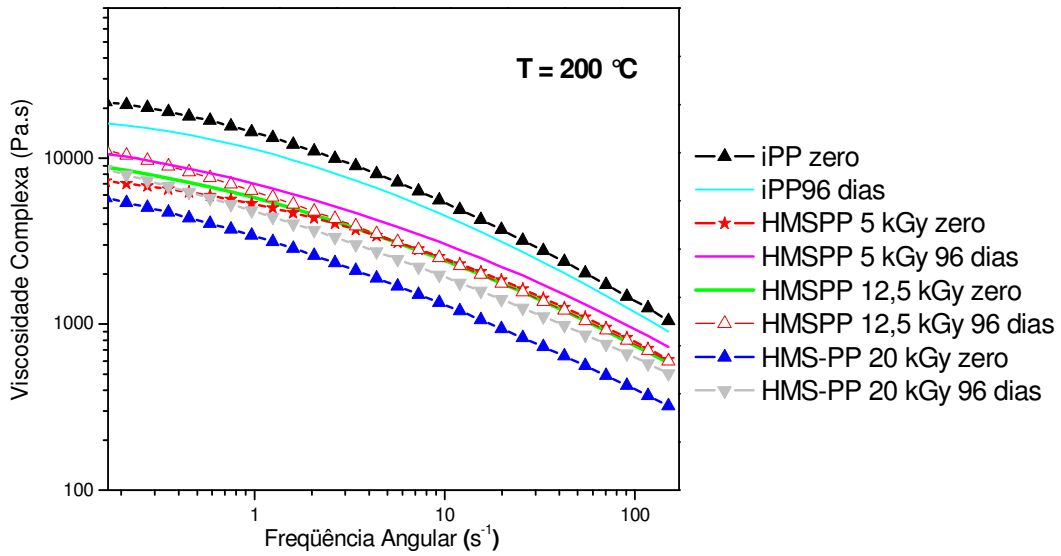


FIGURA 96 - Viscosidade em regime permanente para o iPP e HMS-PPs (grãos) envelhecidos em estufa.

O gráfico da FIG. 96 demonstra que em presença de antioxidantes o efeito do envelhecimento em estufa altera com menor intensidade a viscosidade complexa, este efeito apresenta-se em uma faixa mais estreita comparado com os resultados obtidos no envelhecimento em estufa de amostras não estabilizadas (esferas), FIG. 79. As alterações das propriedades mecânicas estão relacionadas às modificações químicas e físicas que o iPP e HMS-PPs sofreram durante a degradação.

5.3 ENVELHECIMENTO ACELERADO EM CÂMARA UV

O envelhecimento acelerado em câmara de UV intensifica os efeitos de foto-oxidação promovidos por exposição natural.

5.3.1 Amostras de Esferas

5.3.1.1 Teste Mecânico

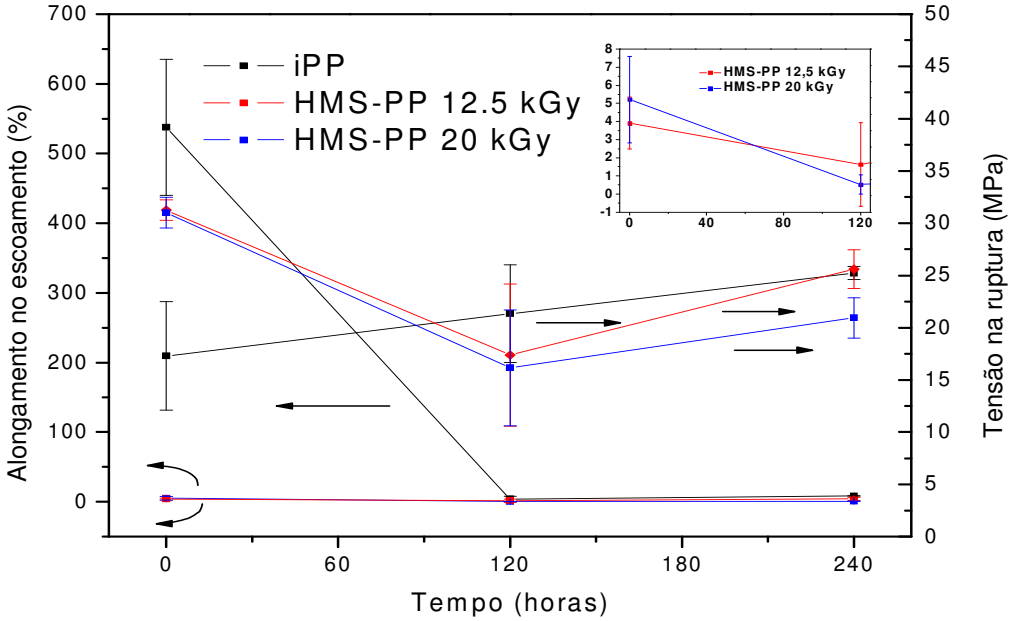


FIGURA 97 – Resultados do alongamento e tensão na ruptura do PP e HMS-PPs (esferas) após envelhecimento acelerado em câmara de UV.

As amostras de HMS-PP 12,5 kGy e 20 kGy, FIG.97, apresentaram perda de resistência à ruptura com 120 horas de ensaio, sendo que as amostras de HMS-PP 12,5 kGy alcançaram os mesmo valor de PP com 240 horas enquanto que HMS-PP 20 kGy atingiram o menor valor dentre elas, de 22 MPa. As amostras de iPP a partir de esferas, obtiveram um aumento crescente e linear da tensão na ruptura até o final de 240 horas de envelhecimento, sendo acrescida em 10 MPa no final do ensaio.

A propriedade de alongamento no escoamento, FIG. 97, não foi relevante para as amostras de HMS-PP 12,5 kGy e HMS-PP 20 kGy, pois no tempo zero apresentaram valores consideravelmente baixos e próximo de zero. No caso das amostras de iPP houve um decréscimo do valor com 120 horas que se manteve até o tempo de exposição de 240 horas.

5.3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

O PP absorve fortemente a radiação UV com comprimentos de onda (λ) menores que 250 nm, o que é inferior ao limite de λ que atinge a superfície terrestre (cerca de 290 nm). Apesar disso, o polipropileno é altamente suscetível à fotodegradação. A explicação mais aceita é que substâncias como hidroperóxidos e carbonilas (gerados no processamento ou na síntese) chamados de cromóforos, atuam como iniciadores de fotodegradação [9]. O mecanismo de foto-oxidação leva a produtos oxidados que podem ser identificados nos espetros de FTIR.

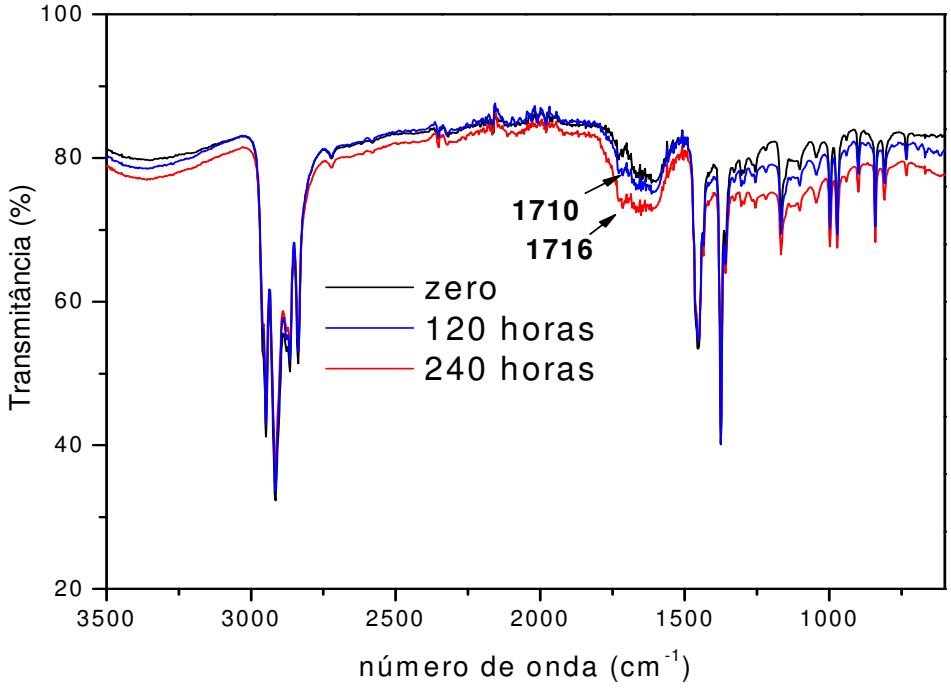


FIGURA 98 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em câmara em amostras de iPP (esferas) após diferentes períodos de ensaio.

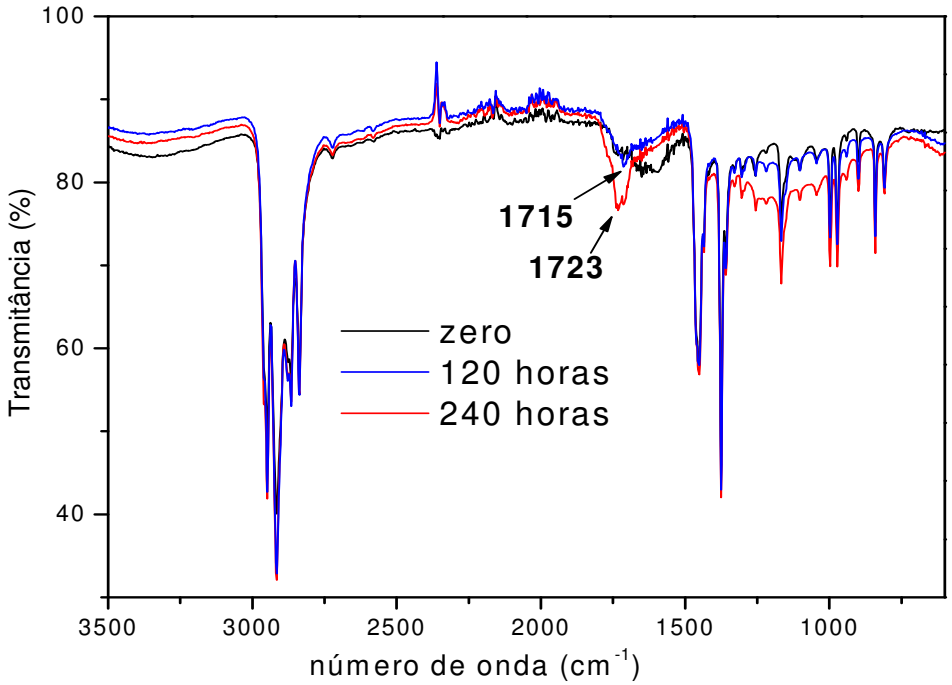


FIGURA 99 – Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em câmara em amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) após diferentes períodos de ensaio.

Assim foram observados como efeito do envelhecimento acelerado a formação de produtos oxidados tanto no iPP quanto nos HMSPPs, FIG. 98 a 100. No caso do HMS-PP 12,5 kGy, FIG. 99, observa-se pico alargado intenso a 1723 cm^{-1} típico de carbonilas.

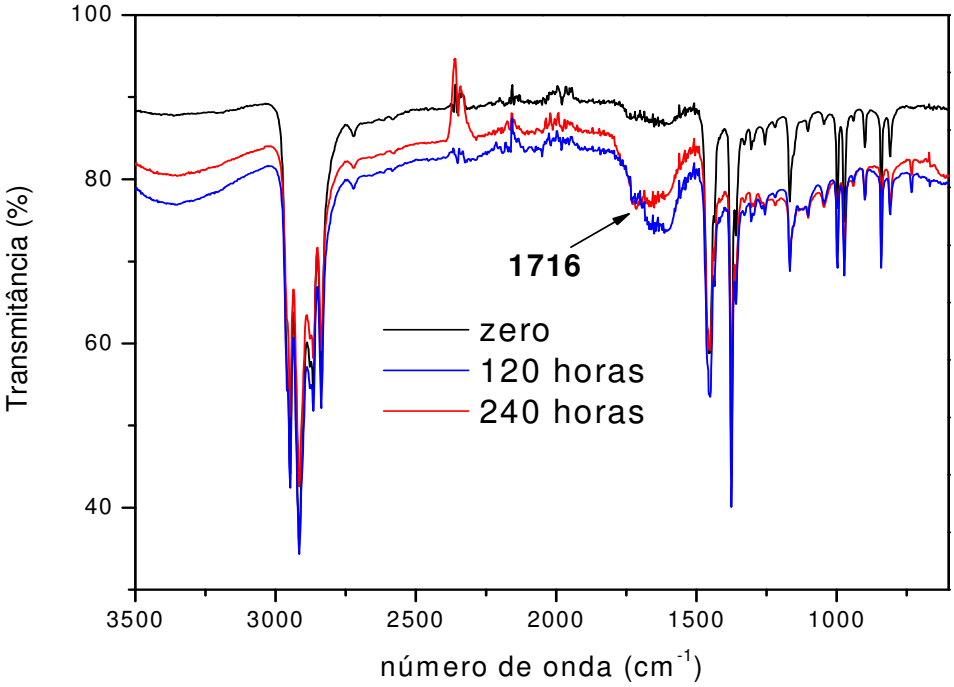


FIGURA 100 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em câmara em amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) após diferentes períodos de ensaio.

5.3.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

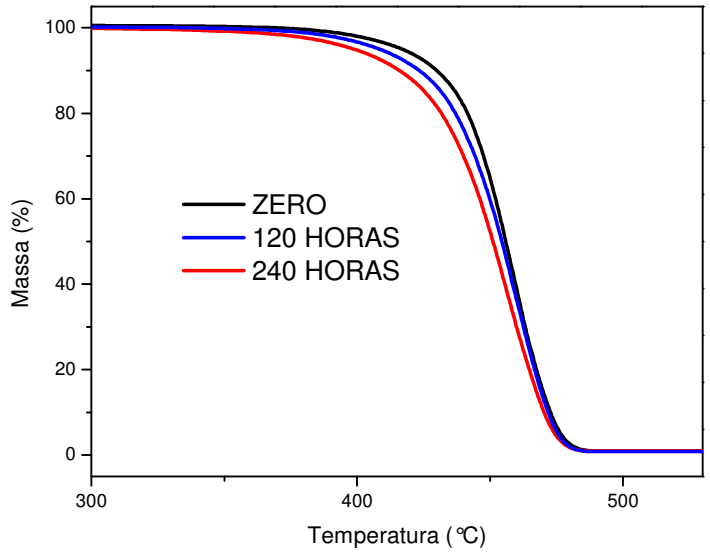


FIGURA 101 – Curvas de perda de massa em amostras de iPP (esferas) envelhecidas em câmara de UV, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

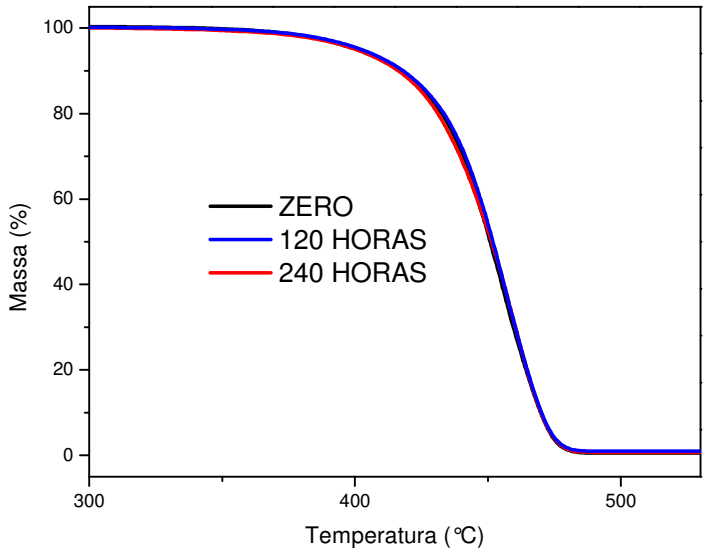


FIGURA 102 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) envelhecidas em câmara de UV, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

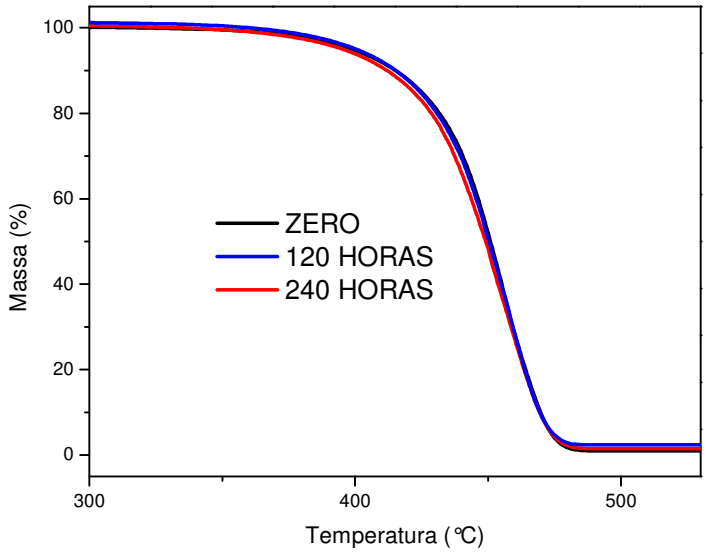


FIGURA 103 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) envelhecidas em câmara de UV, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

Observa-se considerável degradação da amostra de iPP e em menor intensidade na amostra HMS-PP 20 kGy de acordo com o perfil das curvas de TGA e os valores de T_{onset} deslocados, TAB. 14.

TABELA 14 - Valores da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) em amostras a partir de esferas, envelhecidas em câmara UV.

Tempo / Amostra	T_{onset} (°C)		
	zero	120 horas	240 horas
iPP	439	436	432
HMS 12,5 kGy	430	432	432
HMS 20 kGy	432	430	429

5.3.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Quando exposto em uma fonte de degradação química, a morfologia de polímeros semicristalinos pode ser modificada, e em muitos casos de perturbação na ordem cristalina como detectada por redução na fração de cristalinidade. Em outros casos, tem sido relatado, no entanto, que a cristalinidade, aumenta durante a exposição. É geralmente aceito que ocorra por último, devido à degradação química, cisão de cadeia molecular, com a conseqüente libertação de segmentos emaranhados de cadeias ligando moléculas na região amorfa incapazes de se cristalizar durante o processo de solidificação original. Estes segmentos livres podem se rearranjar na fase cristalina, contanto que eles tenham suficiente mobilidade [70, 71].

Quando um polímero semicristalino é exposto à radiação UV ocorrem reações de oxidação que resultam em cisões de cadeias. Essas reações são típicas na fase amorfa em razão da permeabilidade ao oxigênio, e também devido à rejeição por cristais regulares em crescimento. Os segmentos emaranhados das macromoléculas são liberados por cisões, e a cristalização posterior deve ocorrer em virtude da recombinação desses segmentos.

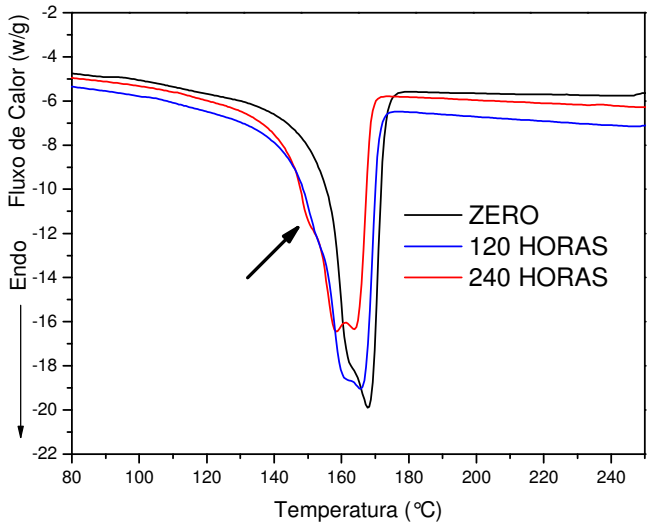


FIGURA 104 – Curvas de DSC de amostras de iPP (esferas) envelhecidas em câmara de UV.

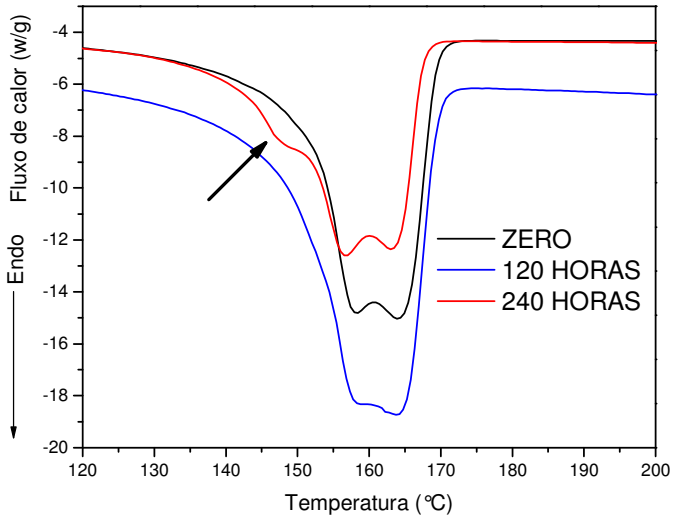


FIGURA 105 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (esferas) envelhecidas em câmara de UV.

De fato observando-se as FIG. 104 a 106, diversas formas de organização cristalina são registradas como ombros na endoterma alargada da fusão das amostras, particularmente após 240 horas de exposição.

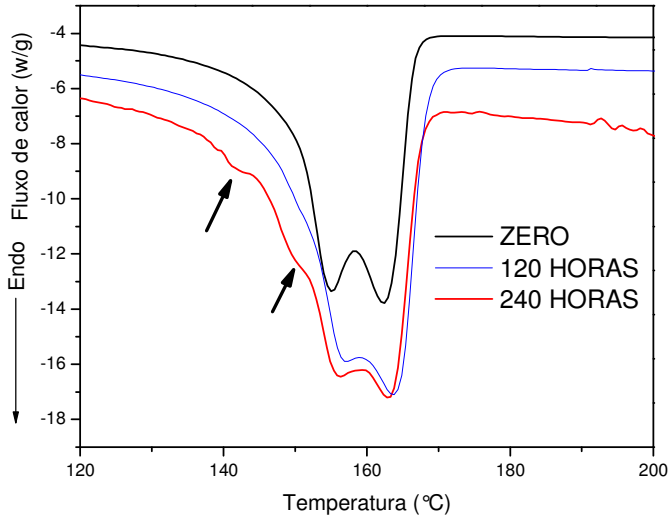


FIGURA 106 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 20 kGy (esferas) envelhecidas em câmara de UV.

Nas amostras de iPP e HMS-PP 12,5 kGy houve deslocamento do ponto de fusão da cadeia principal porém apenas em iPP observa-se aumento de cristalinidade durante a fotodegradação.

TABELA 15 - Valores obtidos na análise de DSC em amostras envelhecidas em câmara (UV) a partir de esferas.

Tempo / Amostra	T_f (°C)			X_c (%)		
	zero	120 horas	240 horas	zero	120 horas	240horas
iPP	168	165	158	51	52	53
HMS 12,5 kGy	164	164	157	53	52	52
HMS 20 kGy	162	163	164	52	47	49

T_f: temperatura de fusão; X_c: grau de cristalinidade.

Os resultados da TAB.15, demonstram que no iPP houve redução de temperatura de fusão e aumento da cristalinidade decorrente de cisão de cadeias com formação de segmentos de mobilidade suficiente para migrarem e se organizarem na fase cristalina.

O HMS-PP 20 kGy não teve significante alteração da temperatura de fusão. No entanto o perfil da curva de DSC com vários ombros indica presença de cristais defeituosos que se organizam em diferentes estruturas com um resultado de decréscimo da fração cristalina ao longo da exposição. Comparando-se com os dois processos anteriores de envelhecimento notamos que: no envelhecimento natural também aparece uma dupla fusão (endoterma) devido a formação de cristais imperfeitos causados por irradiação UV da luz solar. No envelhecimento em estufa é muito pronunciado o deslocamento de temperatura de fusão mostrando prevalecerem as reações de cisão de cadeia. Em ambos os casos envelhecimento natural e UV parece prevalecer a formação de cristais defeituosos pois ocorrem ombros nas curvas de DSC, ausentes como efeito térmico.

5.3.1.5 Microscopia Óptica (MO)

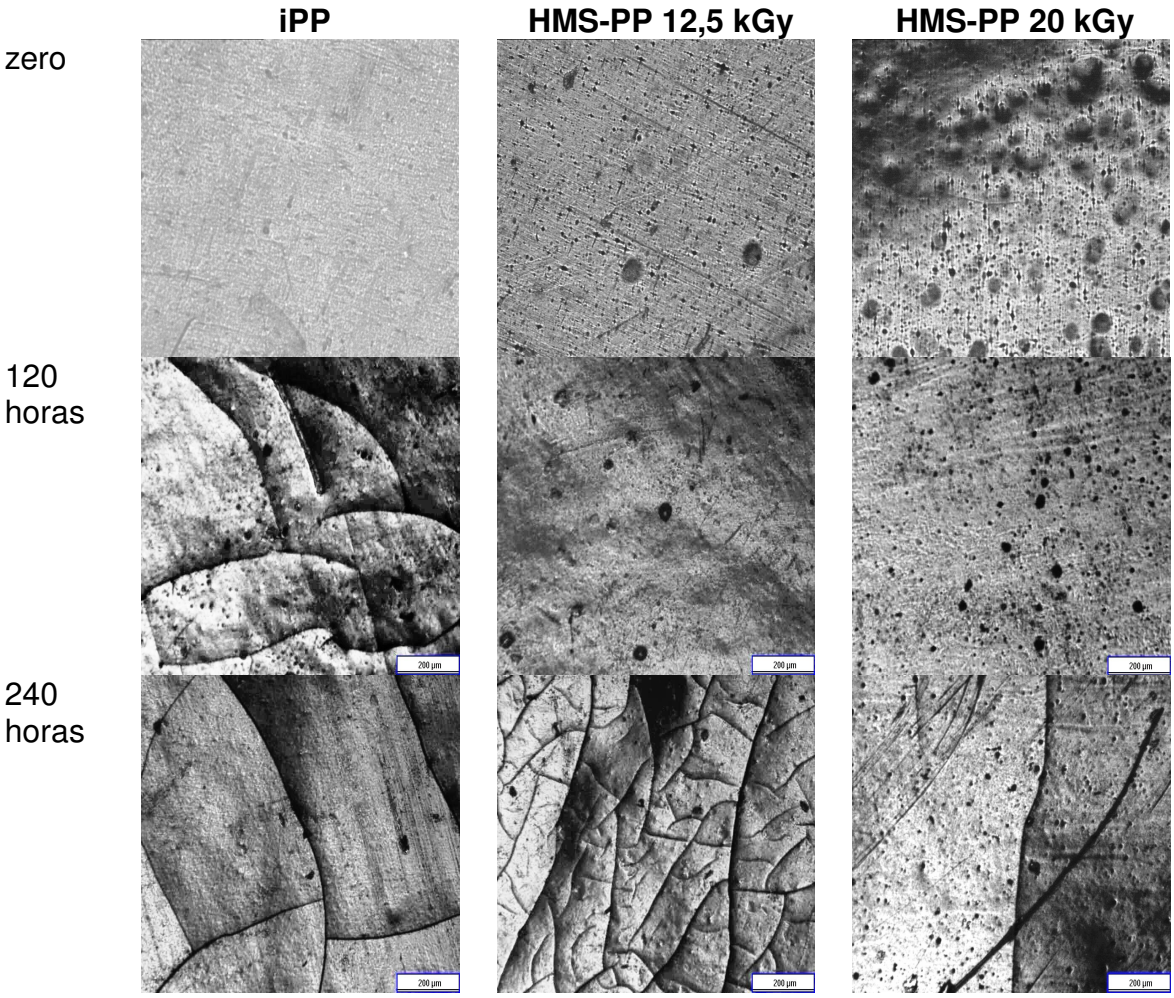


FIGURA 107 - Microscopia óptica, escala 200 µm, de amostras de iPP e HMSPPs a partir de esferas, envelhecidas em câmara de UV.

5.3.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Envelhecimento acelerado em câmara por 240 horas, MEV com escala de 200 µm.

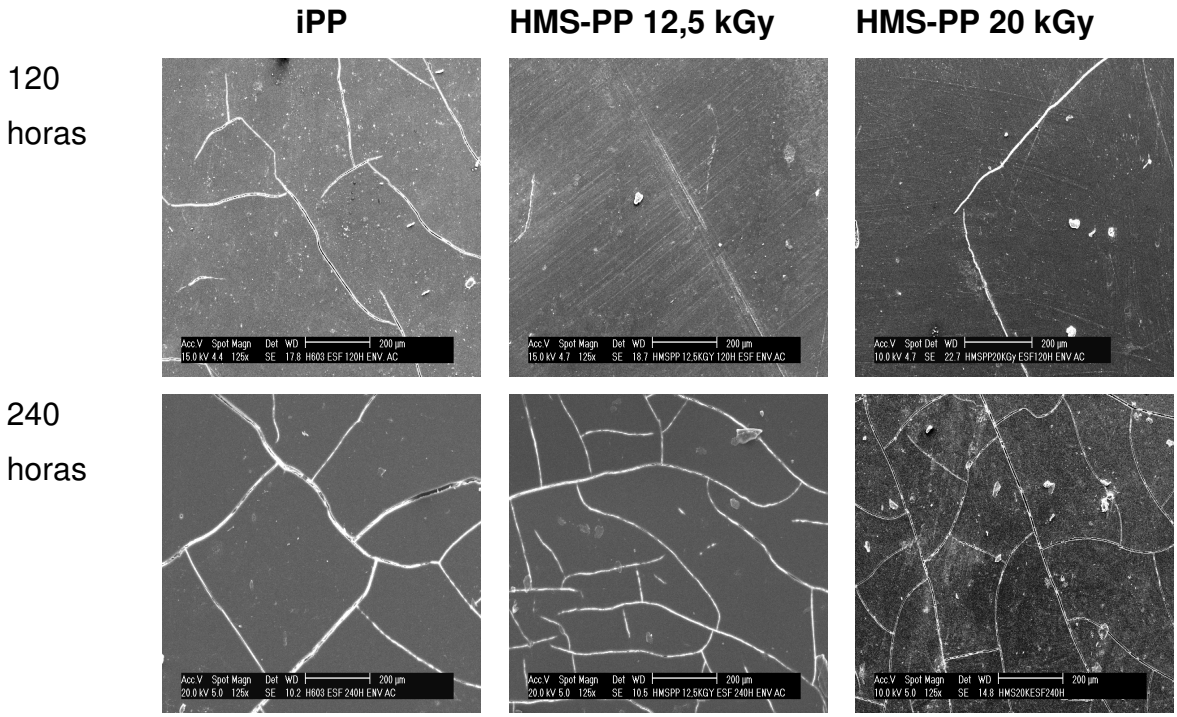


FIGURA 108 - Microscopia eletrônica de varredura, escala 200 µm, de amostras de iPP e HMSPPs a partir de esferas, envelhecidas em câmara UV.

As amostras de iPP e HMS-PPs a partir de esferas apresentaram fraturas com 120 horas de exposição em câmara de UV, FIG. 107, intensificando-se com 240 horas. As micrografias da FIG. 108, 240 horas, apresentam fraturas mais profundas para o iPP e menos profundas para o HMS-PP 20 kGy.

5.3.1.7 Reometria de Placas Paralelas

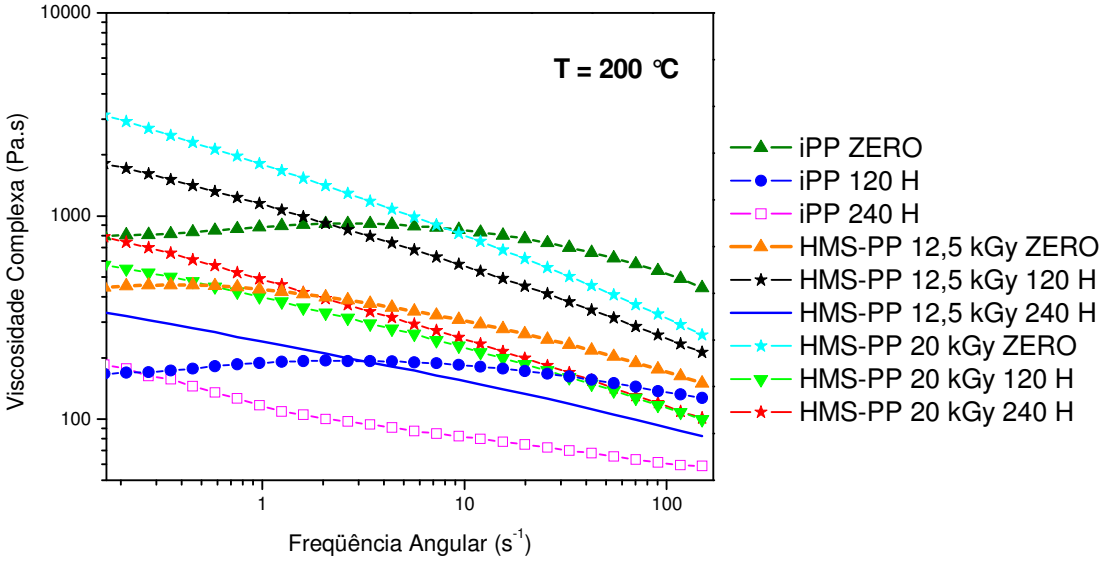


FIGURA 109 – Resultado da viscosidade complexa em regime permanente para o iPP e HMS-PPs (esferas) envelhecidos em câmara de UV.

Os resultados de viscosidade complexa, FIG.109, demonstram que o iPP é mais afetado atingindo os menores valores de viscosidade após 240 horas de teste. A viscosidade das amostras de HMSPP são também fortemente modificadas, sendo que o HMS-PP 20 kGy apesar da perda de viscosidade na faixa de freqüência analisada é o que apresenta melhores valores ao final.

É importante ressaltar que as amostras ensaiadas em câmara de envelhecimento acelerado, FIG. 109, apresentaram comportamento semelhante ao seu envelhecimento natural, anteriormente comentado, FIG. 46. Em ambos os envelhecimentos o HMS-PP 20 kGy apresentou menor perda relativa na viscosidade complexa. Este fato indica que as ramificações em acetileno tornam o HMS-PP 20 kGy mais resistente à termodegradação.

5.3.2 Amostras de Grãos

5.3.2.1 Teste Mecânico

Geralmente são as modificações químicas e físicas que o material polimérico sofre durante a degradação que irão afetar a resposta aos ensaios mecânicos.

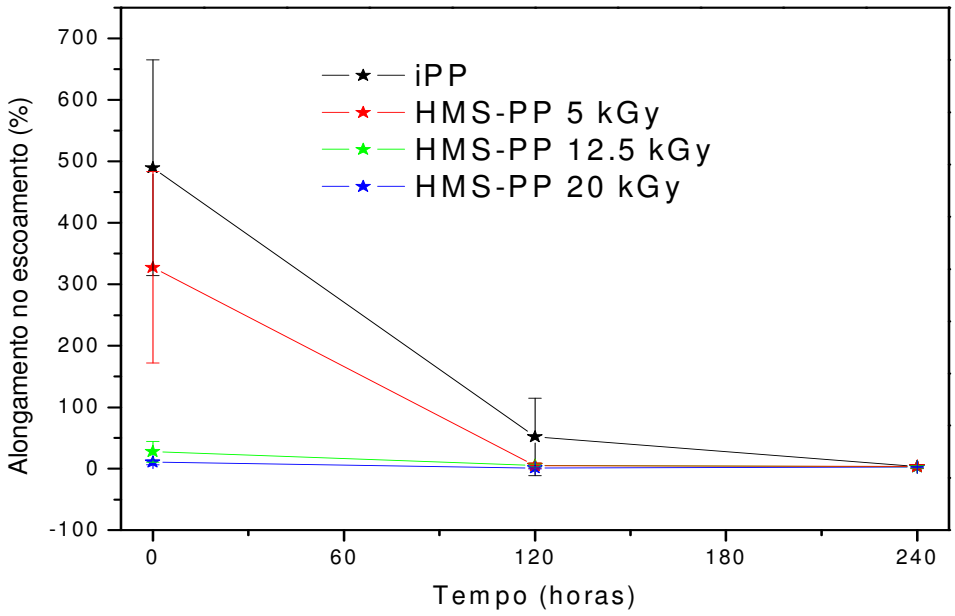


FIGURA 110 - Resultados do alongamento do PP e HMS-PPs (grãos) após o envelhecimento acelerado em câmara de UV.

As propriedades de alongamento no escoamento, FIG. 110, alteraram muito pouco para as amostras de HMS-PP 12,5 kGy e HMS-PP 20 kGy, pois no tempo zero já eram consideravelmente baixas e próximas de zero. No caso da amostras de iPP e HMS-PP 5 kGy houve um decréscimo dos valores após 120 horas e valor próximo de zero para 240 horas.

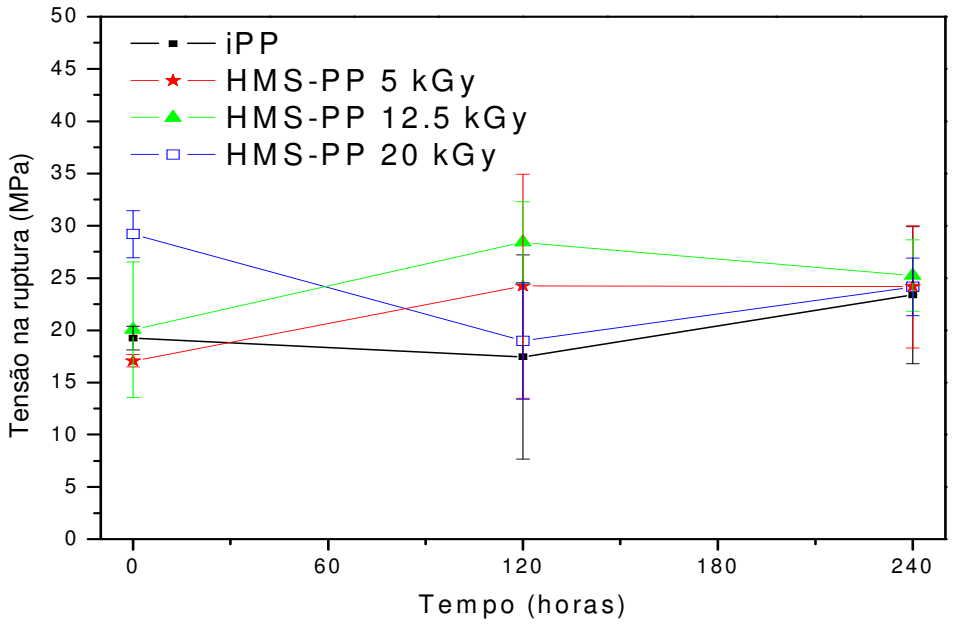


FIGURA 111 - Resultados da tensão máxima na ruptura do PP e HMS-PPs (grãos) após o envelhecimento acelerado em câmara UV.

A tensão máxima na ruptura de início, mostra que o valor para HMS-PP 20 kGy é superior ao iPP e o HMS-PP 12,5 kGy e todos superiores ao HMS-PP 5 kGy. Com o tempo de ensaio de 120 horas houve aumento dos valores para amostras de HMS-PP 5 kGy e HMS-PP 12,5 kGy alcançando valores semelhantes em 240 horas de ensaio. No caso da amostra de HMS-PP 20 kGy para o tempo de exposição de 120 horas ocorreu perda de tensão na ruptura, FIG. 111.

5.3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

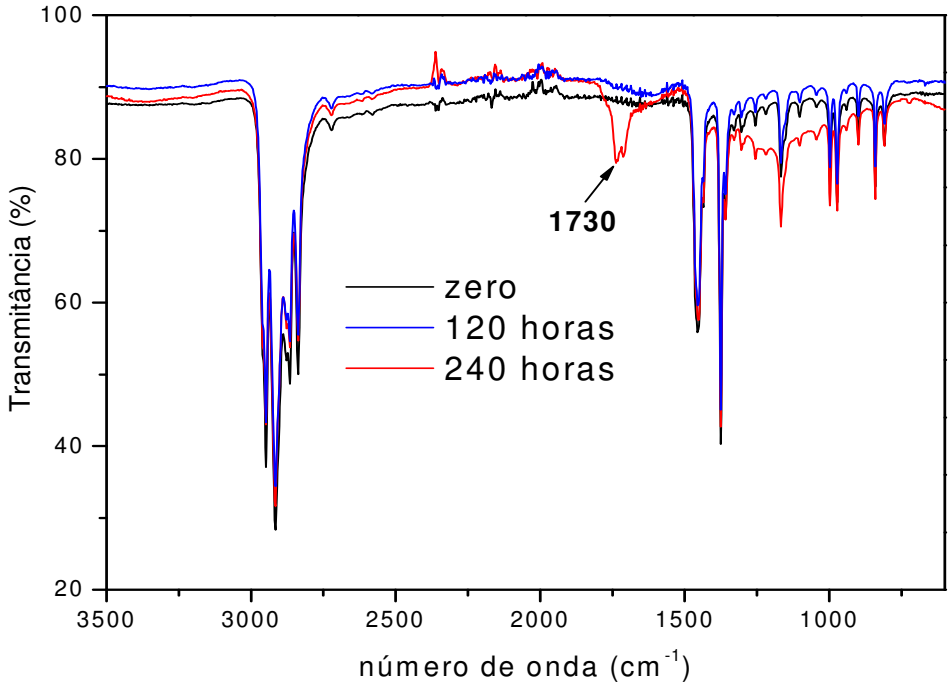


FIGURA 112 – Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em câmara em amostras de iPP (grãos) após diferentes períodos de ensaio.

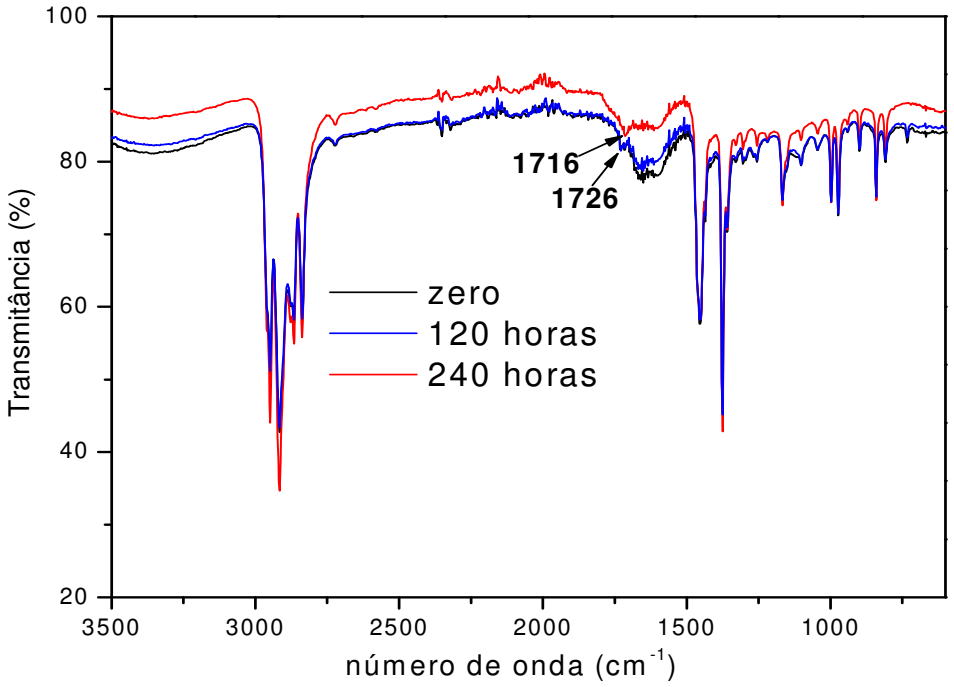


FIGURA 113 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em câmara em amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) após diferentes períodos de ensaio.

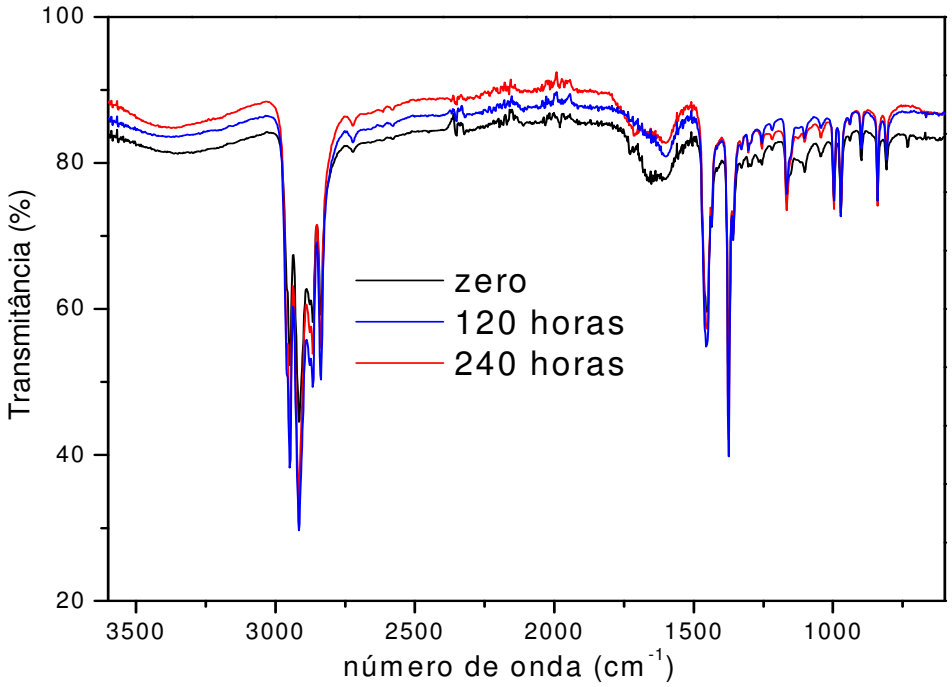


FIGURA 114 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em câmara em amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) após diferentes períodos de ensaio.

Diferentemente das amostras obtidas a partir de esferas foi dificultada a observação de grupos carboxilados nessas amostras a partir de grãos.

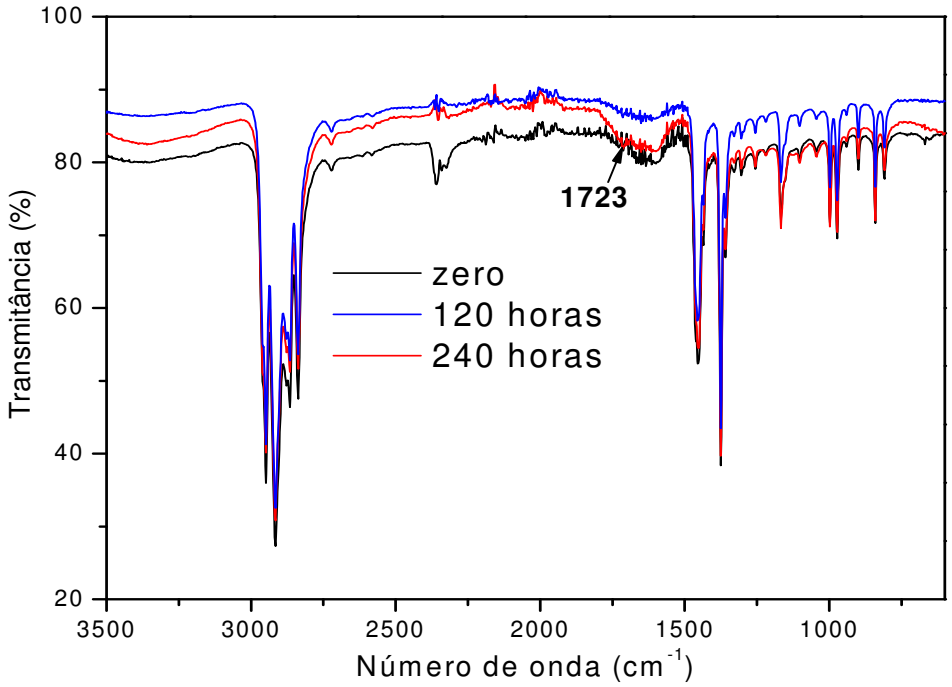


FIGURA 115 - Espectros de FTIR-ATR, envelhecimento acelerado em câmara em amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) após diferentes períodos de ensaio.

Os picos de absorção na região de 1707 a 1730 cm^{-1}, FIG. 112 a 115, são atribuídos a grupos carbonílicos de produtos oxidados e foram melhor observados com 240 horas de exposição ao envelhecimento acelerado.

5.3.2.3 Análise de Termogravimetria (TGA)

Os perfis da termodecomposição, FIG. 116 a 119, mostram diferença nítida com 240 horas de exposição no UV. Conforme TAB.16, a degradação térmica evidência a fragilidade das amostras com 240 horas de exposição ao envelhecimento acelerado onde o deslocamento de T_{onset} é menos pronunciado para o HMS-PP 20 kGy.

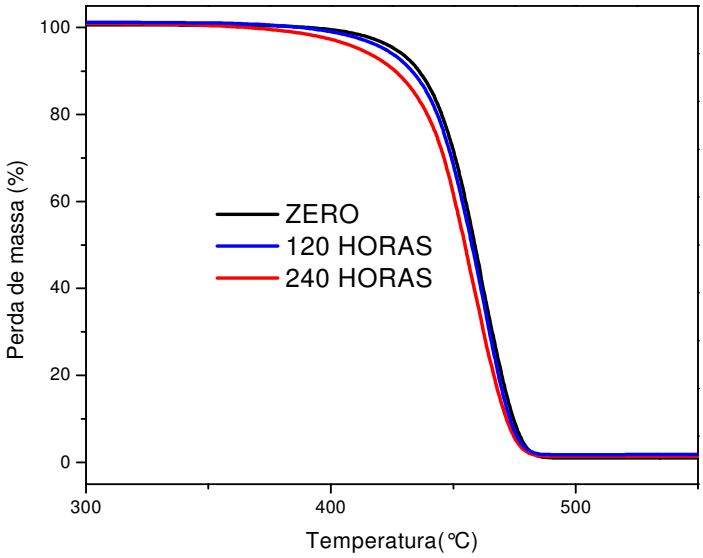


FIGURA 116 - Curvas de perda de massa em amostras de iPP (grãos) envelhecidas em câmara de UV, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

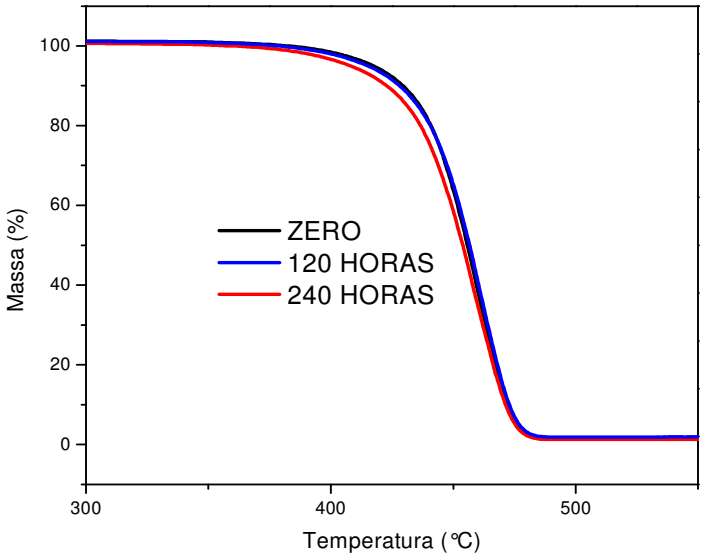


FIGURA 117 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) envelhecidas em câmara UV, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

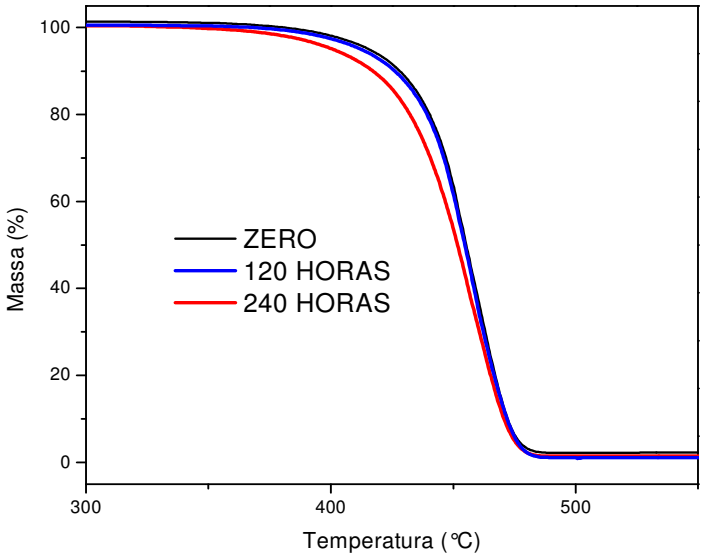


FIGURA 118 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) envelhecidas em câmara UV, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

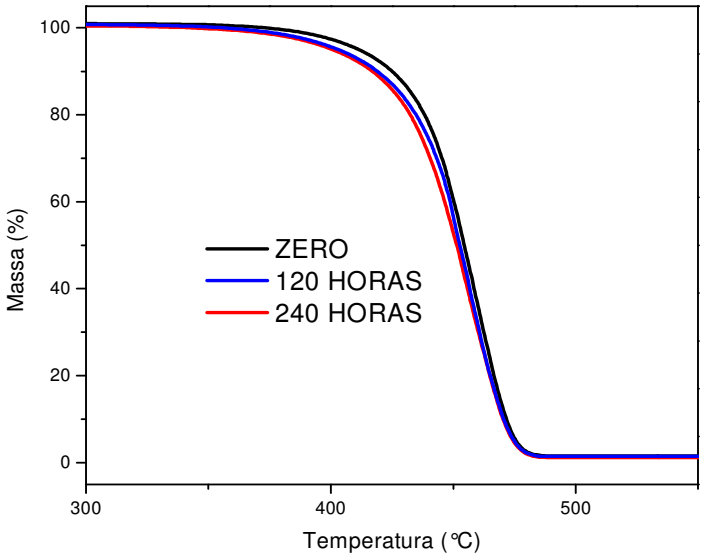


FIGURA 119 - Curvas de perda de massa em amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) envelhecidas em câmara UV, atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

TABELA 16 - Valores da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) em amostras a partir de grãos, envelhecidas em câmara (UV).

Tempo / Amostra	T_{onset} (°C)		
	zero	120 horas	240 horas
iPP	442	440	436
HMS 5 kGy	439	439	434
HMS 12,5 kGy	437	438	431
HMS 20 kGy	435	436	431

5.3.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Durante a degradação fotooxidativa formam-se grupos polares ligados à cadeia principal do polímero. A interação entre esses grupos provoca o efeito de "quimiocristalização", observado por exemplo da degradação fotoquímica do polipropileno [19, 70].

A conseqüência pratica da quimiocristalização é a formação espontânea de fendilhamento (rachaduras) na superfície causada pela contração da camada superficial. A presença de rachaduras é realmente uma das razões principais para perda de brilho e rigidez em polímeros semicristalinos, causando serias deteriorações nas propriedades mecânicas de produtos após curta exposição [70].

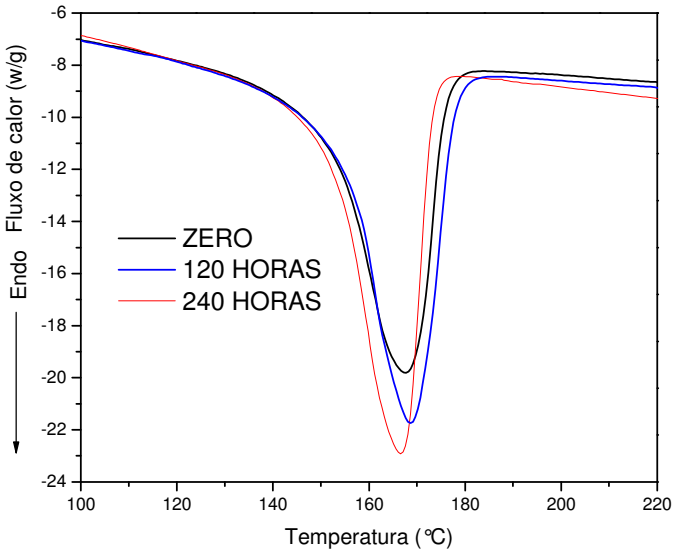


FIGURA 120 – Curvas de DSC de amostras de iPP (grãos) envelhecidas em câmara de UV.

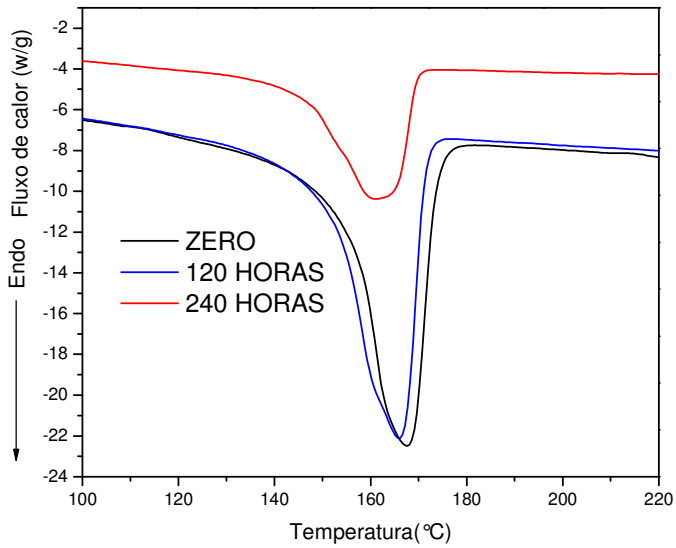


FIGURA 121 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 5 kGy (grãos) envelhecidas em câmara de UV.

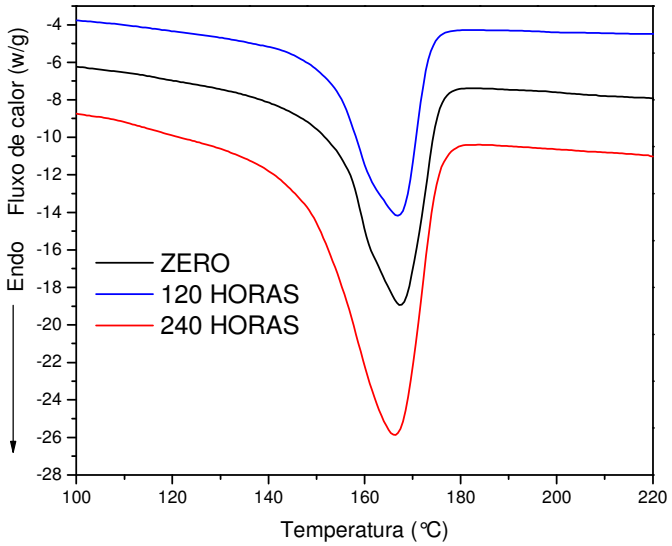


FIGURA 122 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 12,5 kGy (grãos) envelhecidas em câmara de UV.

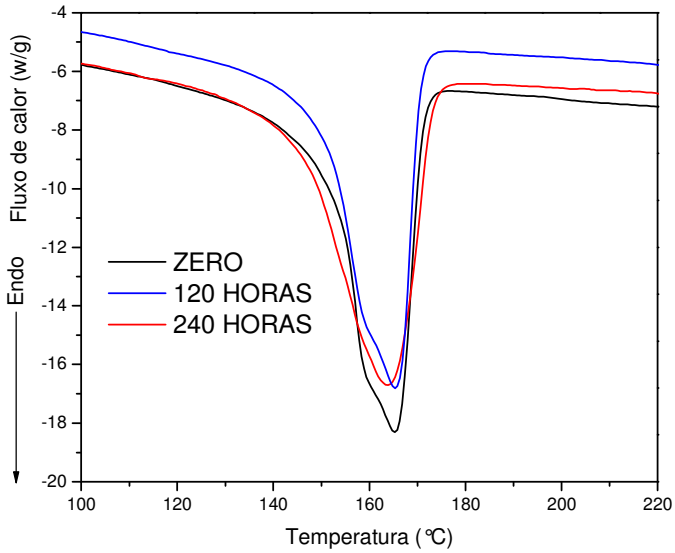


FIGURA 123 – Curvas de DSC de amostras de HMS-PP 20 kGy (grãos) envelhecidas em câmara de UV.

A TAB. 17, indica a diminuição da temperatura de fusão com 240 horas de exposição (UV) nas amostras de HMS-PP 5 kGy. e HMS-PP 20 kGy.

TABELA 17 - Valores obtidos na análise de DSC em amostras envelhecidas em câmara (UV) a partir de grãos.

Tempo / Amostra	T_f (°C)			X_c (%)		
	zero	120 horas	240 horas	zero	120 horas	240horas
iPP	167	169	166	49	50	49
HMS 5 kGy	168	166	161	47	49	50
HMS 12,5 kGy	167	167	166	44	44	49
HMS 20 kGy	165	165	163	51	51	47

T_f: temperatura de fusão; X_c: grau de cristalinidade.

Quanto ao grau de cristalinidade para o iPP não houve variação em relação ao inicial entretanto para o HMS-PP 20 kGy diminui 4% com 240 horas de envelhecimento em câmara e para os HMS-PP 5 e 12,5kGy aumentaram 3% e 5% em comparação com o inicial.

Para a amostra de HMS-PP 5 kGy em que ocorreu diminuição da temperatura de fusão com a exposição de 240 horas com diferença de 7°C e aumento do grau de cristalinidade em 3%, pode-se argumentar que houve o aumento da quantidade de cisão de cadeias moleculares durante o envelhecimento acelerado em câmara (UV).

Os resultados obtidos para o iPP com pouca variação da temperatura de fusão e grau de cristalinidade podemos argumentar que houve a ação do antioxidante térmico que atuou nas amostras de iPP.

Para a amostra de HMS-PP 12,5 kGy a temperatura de fusão não variou até 240 horas e ocorreu um aumento do grau de cristalinidade em 5%.

Para o HMS-PP 20 kGy a T_f permaneceu constante e diminuiu o grau de cristalinidade em 4%.

Ao contrário dos HMS de esferas observou-se aumento de cristalinidade o que significa que ocorrendo cisão os segmentos podem se mover até a fase cristalina.

5.3.2.5 Microscopia Óptica (MO)

Visualmente verifica-se alteração de cor (amarelamento) bem como perda de brilho e microfissuras nas superfícies expostas à radiação ultravioleta.

As micrografias da FIG. 124 , indicam que as rachaduras apareceram a 120 horas de exposição.

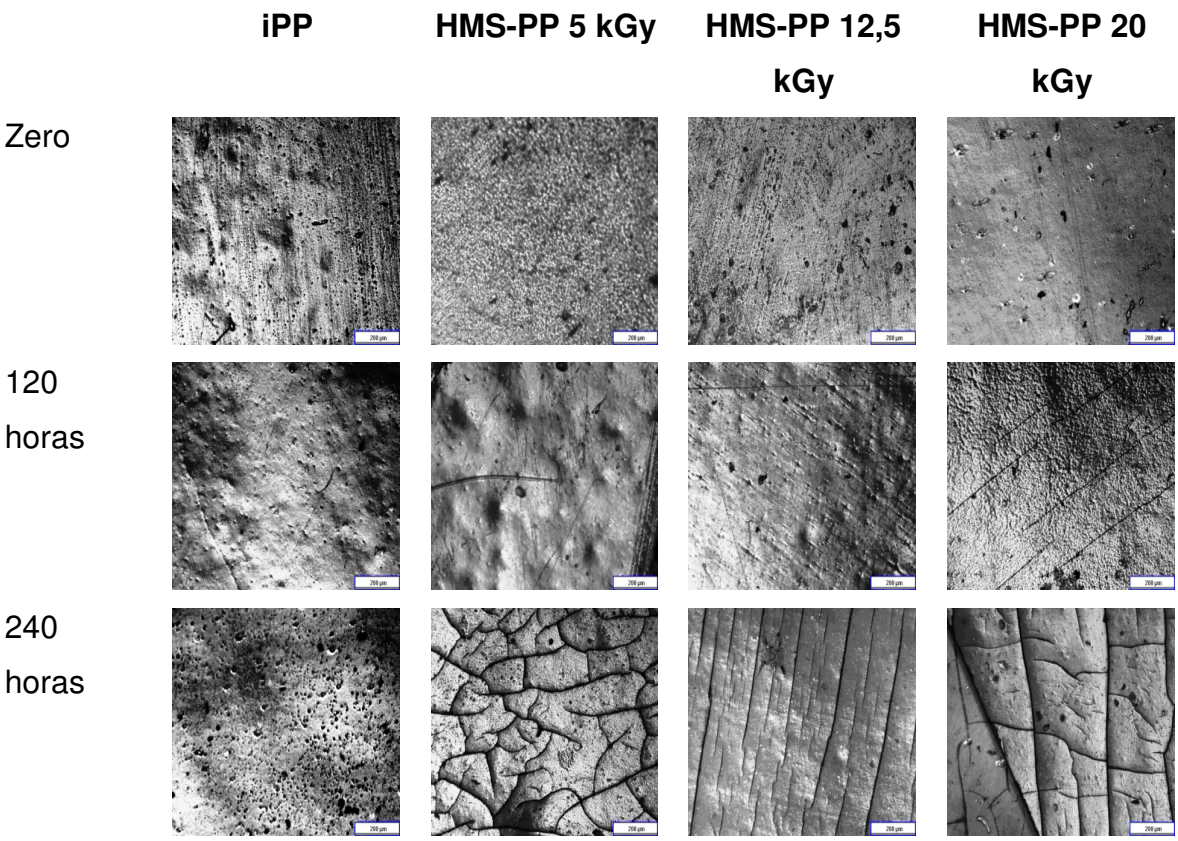


FIGURA 124 - Microscopia óptica ampliada, escala 200 µm, amostras de iPP e HMSPPs a partir de grãos, envelhecidas em câmara (UV).

5.3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo da fratura na superfície é importante em todas as classes de materiais por duas razões. Primeiramente porque se investigando espécimes trincados em laboratório sob condições controladas pode-se deduzir o mecanismo fundamental da fratura. Em segundo lugar, porque o estudo microscópico do campo das falhas pode indicar a origem do processo que leva à quebra do material [66].

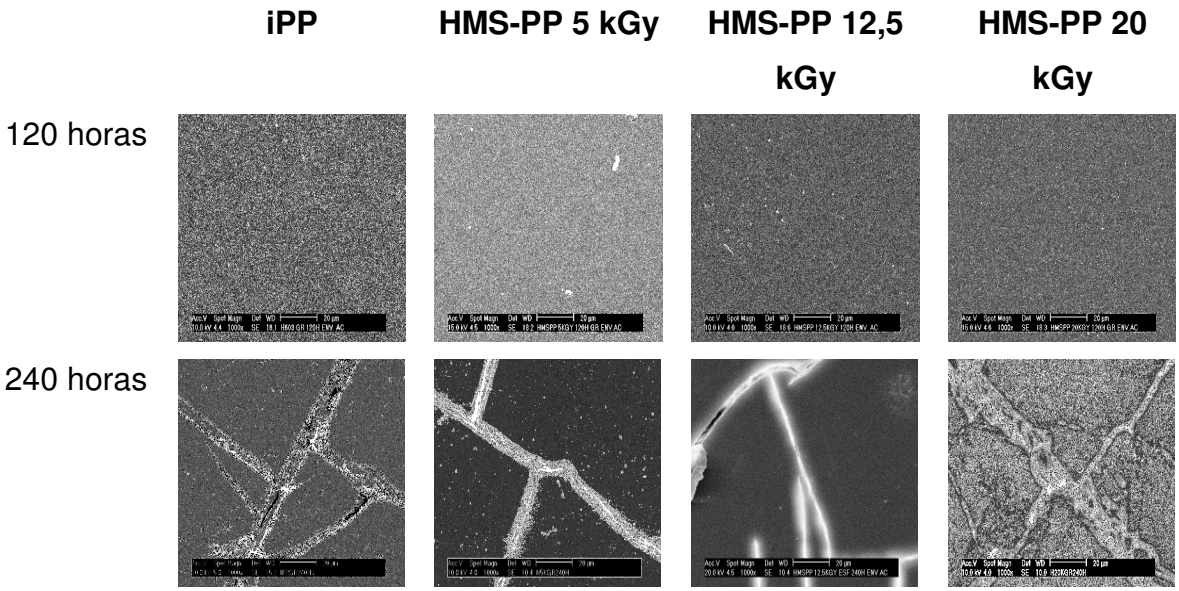


FIGURA 125 - Microscopia eletrônica de varredura, escala 20 µm, amostras de iPP e HMSPPs a partir de grãos, envelhecidas em câmara (UV).

Com 240 horas de exposição as amostras tanto iPP como de HMSPPs apresentaram fraturas, FIG. 125. Existe um forte indicativo que a superfície das amostras de iPP e HMS-PP 5 kGy são as mais degradadas.

5.3.2.7 Reometria de Placas Paralelas

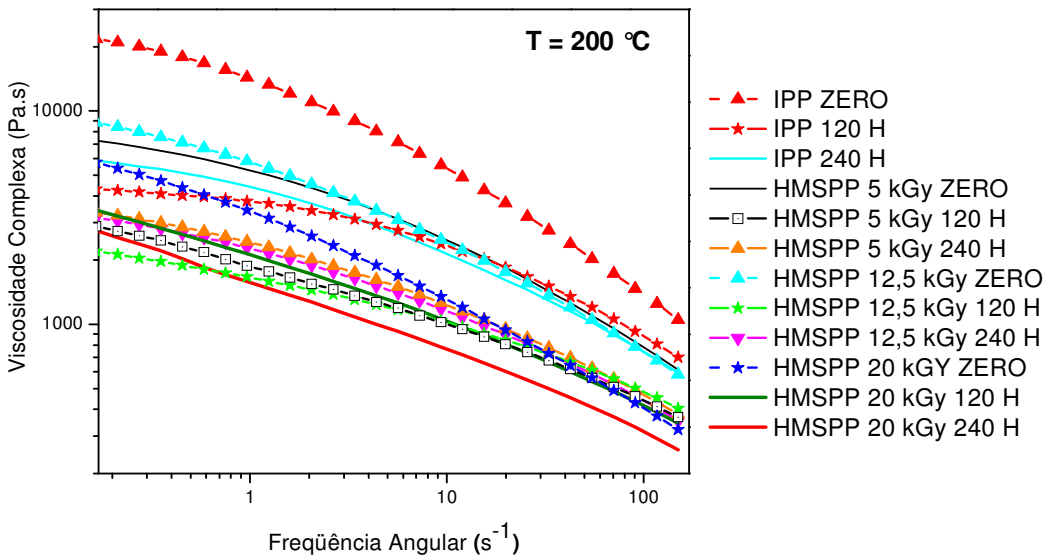


FIGURA 126 - Viscosidade em regime permanente para o iPP e HMS-PPs (grãos) envelhecidos em câmara de UV.

Na FIG. 126, as amostras ensaiadas em câmara de envelhecimento acelerado apresentaram comportamento semelhante ao envelhecimento natural, já comentado, FIG. 63. O comportamento reológico das amostras é fortemente afetada pela radiação ultravioleta presente no envelhecimento natural e acelerado.

Observa-se que a faixa dos resultados da viscosidade é mais estreita comparada ao caso dos HMS a partir de esferas, então está evidente o efeito do antioxidante térmico nas amostras envelhecidas em câmara de UV, pois se modifica em menor intensidade a M_w das amostras. Atribui-se isso à ação desses antioxidantes também durante o aquecimento do teste.

6 CONCLUSÕES

O efeito da irradiação γ mostrou-se mais acentuado nas amostras inicialmente preparadas a partir de esferas do que a partir de grãos. Esse efeito é decorrente de ramificações, reticulações e degradação.

Nos três tipos de envelhecimento utilizado (natural, térmico e câmara de uv) a degradação foi mais pronunciada nas amostras preparadas a partir de esferas, obviamente pela ausência de estabilizantes.

Analisando-se a cristalinidade conclui-se que as amostras a partir de esferas em estufa degradam-se termooxidativamente com diminuição de fração cristalina, apesar das cisões de cadeia. Nos envelhecimentos natural e acelerado sob UV está evidente a presença de cristais defeituosos que se organizam em diferentes estruturas, nestes casos apenas o iPP aumenta em fração cristalina durante a exposição. O HMS-PP 20 kGy parece ser mais estável às reações de cisão de cadeia apesar do aparecimento de irregularidades durante as exposições em que incide a radiação UV.

Ao se considerarem as amostras a partir de grãos, é fator preponderante a presença dos estabilizantes na proteção à termooxidação. Devido à eficiência como supressores de hidroperóxidos e capturadores de radicais livres foram mais propiciadas as reações de cisão do que a formação de cristais irregulares e isso levou ao aumento de cristalinidade tanto sob envelhecimento natural quanto em estufa ou câmara de UV.

Com respeito à estabilidade mediante a decomposição: as amostras de HMSPP a partir de esferas são de início menos estáveis termicamente em relação ao iPP, porém, ao longo do tempo de envelhecimento natural são as mais resistentes. Atribui-se isto à reticulação em presença de acetileno. O mesmo ocorre com relação aos HMSPP a partir de grãos.

Com o envelhecimento em estufa as amostras a partir de esferas demonstram-se obviamente pouco resistentes enquanto que aqueles HMSPP a partir de grãos mostraram-se praticamente inalteradas em seus perfis de decomposição. Com o envelhecimento em câmara de UV os perfis apresentam que os HMSPP de esferas são menos afetados em relação à condição inicial (zero) comparando-se aos HMSPP de grãos que se distinguem apenas em 240h Por serem (HMS de grãos) inicialmente degradados (por radiação gama) o efeito do envelhecimento por UV não é sensivelmente observado por esta técnica.

A reologia dos materiais a partir de esferas é mais afetada pelos efeitos de envelhecimento que aquelas a partir de grãos. Também indica que as ramificações com acetileno parecem ser mais afetadas pelo envelhecimento térmico e mais estáveis à radiação ultravioleta seja no envelhecimento natural como do envelhecimento acelerado.

Com relação aos ensaios mecânicos, as amostras de HMS-PP 12,5 kGy e 20 kGy preparadas a partir de esferas apresentaram inicialmente valores de tensão máxima na ruptura superiores ao de iPP porém ao final do envelhecimento (natural, térmico e câmara de uv) foi constatado valores inferiores ao iPP portanto houve perda da tensão máxima na ruptura em amostras de HMS que diferenciavam-nas do iPP ao início.

As amostras de HMS 20 kGy preparadas a partir de grãos apresentaram inicialmente valores de tensão máxima na ruptura superiores ao de iPP porém ao final do envelhecimento natural foi observado valores inferiores ao iPP portanto houve perda da tensão máxima na ruptura em amostras de HMS 20 kGy que diferenciava do iPP ao início. Comparando-se as demais amostras (iPP, HMS 5kGy e HMS 12,5 kGy) envelhecidas naturalmente e em câmara de UV não apresentaram alterações significativas dos valores de tensão máxima na ruptura.

No envelhecimento térmico as amostras de HMS 12,5 kGy e 20 kGy preparadas a partir de grãos apresentaram valores de tensão máxima na ruptura superiores ao iPP e HMS 5kGy entretanto com o envelhecimento térmico esses valores aumentaram. Este fato sugere que ao modificarmos o iPP por irradiação

sob atmosfera de acetileno, o efeito da reticulação e provavelmente ramificação das cadeias carbônicas ocasionaram o aumento da tensão na ruptura.

A propriedade de alongamento no escoamento foi decrescente em todas as amostras analisadas que foram submetidas a condições diversas de envelhecimento (natural, térmico e câmara de uv).

PERSPECTIVA PARA TRABALHOS FUTUROS

1. A expectativa para o século XXI é a importância que a questão ambiental ganha a cada dia que passa. A Análise do Ciclo de Vida (ACV) é uma ferramenta que permite a avaliação dos aspectos e impactos ambientais de um produto, sistema, ou processo.

A proposta é a realização da Análise do Ciclo de Vida do HMSPP, que deverá levar em consideração critérios de eficiência técnica, econômica e ambiental.

Os resultados oriundos da ACV podem ser estradas úteis para uma variedade de processos de tomada de decisão, tais como: desenvolvimento e melhoria do produto, planejamento estratégico, elaboração de políticas públicas, elaboração de estratégicas de marketing, etc.

2. A segunda proposta é o estudo elaborado da degradação do HMSPP com a visualização da morfologia até o exame mais avançado da estrutura e das propriedades do material polimérico em escalas nanométricas.

Como sugestão de técnica de caracterização importante é indispensável o uso da AFM para este estudo e com os seguintes objetivos: estudo da morfologia de superfície, nanoestrutura, empacotamento, conformação das cadeias, etc.

Os mecanismos de desgaste da superfície do HMSPP poderá ser estudado por AFM, assim como a formação e distribuição de tamanho de partículas nanométricas que se desprendem das superfícies com desgaste.

ANEXO

Publicações e congressos relacionados ao trabalho:

1. PPS-25, 2009 – Goa, India – “Natural Aging in HMS-PP for One Year” – Washington Luiz Oliani, Duclerc Fernandes Parra e Ademar Benévolo Lugão.

2. IRAP 8th , 2008 – Angra dos Reis, Brasil – “ UV Stability of HMSPP (High Melt Strength Polypropylene) Obtained by Radiation Process”. Washington Luiz Oliani, Duclerc Fernandes Parra e Ademar Benévolo Lugão.

Submetido em 17/10/2008, para publicação na “Radiation Physics and Chemistry – RPC”.

3. IRAP 8th, 2008 – Angra dos Reis, Brasil – “Study of Morphology of HMSPP (High Melt Strength Polypropylene) Films”. Washington Luiz Oliani, Luis Filipe C.P. Lima, Duclerc Fernandes Parra, Djalma B. Dias e Ademar Benévolo Lugão.

Submetido em 17/10/2008, para publicação na “Radiation Physics and Chemistry – RPC”.

4. PPS-24, 2008 – Salerno, Italy – “Study of High Melt Strength Polypropylene (HMSPP) Under Thermal Ageing”. Washington Luiz Oliani, Harumi Otaguro, Duclerc Fernandes Parra e Ademar Benévolo Lugão.

5. VII SBPMat, 2008 – Guarujá, São Paulo, Brasil – “ Thermal Ageing of HMSPP in Grains”. Washington Luiz Oliani, Duclerc Fernandes Parra e Ademar Benévolo Lugão.

6. 18° CBECiMAT, 2008 – Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil – " Microscopia, Importante Artifício investigativo no Estudo da Degradação do HMSPP". Washington Luiz Oliani, Duclerc Fernandes Parra e Ademar Benévolo Lugão.

7. PPS-23, 2007 – Salvador, Bahia, Brasil – "Comparative Study of Polypropylene (HMSPP) Degradation Under Different Conditions. Washington Luiz Oliani, Harumi Otaguro, Luis F.C.P. Lima, Duclerc Fernandes Parra e Ademar Benévolo Lugão.

8. 9°CBPOL, 2007 – Campina Grande, Paraíba, Brasil – "Estudo Comparativo de HMSPP Aditivado sob Condições de Degradação Natural". Washington Luiz Oliani, Harumi Otaguro, Luis F.C.P.Lima, Duclerc Fernandes Parra e Ademar Benévolo Lugão.

9. INAC, 2007 – Santos, São Paulo, Brasil – "Study of the Weathering of High Melt Strength Polypropylene (HMSPP)". Washington Luiz Oliani, Harumi Otaguro, Luis F.C.P.Lima, Duclerc Fernandes Parra e Ademar Benévolo Lugão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. ***Engenharia de Materiais***. Volume II, 3. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, p. 238, 2007.

2. BAIRD, C. ***Química Ambiental***. 2. ed. Porto Alegre:BOOKMAN, p.548-552, 2002.

3. PIVA, A. M. ; WIEBECK, H. ***Reciclagem do Plástico – Como fazer da reciclagem um negócio lucrativo***. São Paulo: Artliber, p. 9-19, 2004.

4. MANRICH, S. ***Processamento de Termoplásticos***. São Paulo: Artliber, p. 231-242, 2005.

5. Galli, P. ; Vecellio, G. Technology: driving force behind innovation and growth of polyolefins. ***Prog. Polym. Sci.***, v. 26, p.1287-1336, 2001.

6. http://www.ptonline.com/articles/200701cul.html. Acessado em 13 de Janeiro de 2008.

7. Lugão, A. B. ***Estudo da síntese por irradiação, da estrutura e do mecanismo de formação de polipropileno com alta resistência do fundido***. 2004. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

8. In: Sindicato das Resinas Sintéticas do Estado de São Paulo – SIRESP. Indicadores disponíveis em ***http://www.siresp.org.br***. Acessado em 1 de maio de 2008.

9. RABELLO, M. S. ***Aditivação de Polímeros***. São Paulo: Artliber, P.29-62, 2007.

10. IUPAC – Definitions of Terms Relating to Reactions of Polymers and to Functional Polymeric Materials. ***Pure & Appl. Chem.***, v. 76, n° 4, p. 889-906, 2004.

11. CANEVAROLO JR., S. V. ***Ciência dos Polímeros***. 2. ed. São Paulo: Artliber, p. 122, 2007.

12. IUPAC – Definitions of Terms Relating to Degradation, Aging and Related Chemical Transformations of Polymers. ***Pure & Appl. Chem.***, v. 68, n° 12, p. 2313-2323, 1996.

13. MANO, E. B.; PACHECO, E.B.A.V.; BONELLI, C.M.C. ***Meio Ambiente, Poluição e Reciclagem.*** São Paulo: Edgard Blücher, 2005.

14. SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. ***Polymer Degradation and Stability***., v. 93, p. 561-584, 2008.

15. RIVATON, A.; GARDETTE, J.L.; MAILHOT, B.; THERLAS, S.M. Basic Aspects of Polymer Degradation. ***Macromol. Symp***., v.225, p. 129-146, 2005.

16. ESPÍ, E.; SALMERÓN, A.; FONTECHA, A.; GARCÍA, Y.; REAL, A.I. The effect of different variables on the accelerated and natural weathering of agricultural films. ***Polymer Degradation and Stability***., v. 92, p. 2150-2154, 2007.

17. ATTWOOD, J.; PHILIP, M.; HULME, A.; WILLIAMS, G.; SHIPTON, P. The effects of ageing by ultraviolet degradation of recycled polyolefin blends. ***Polymer Degradation and Stability***., v.91, p. 3407-3415, 2006.

18. DE PAOLI, M.A. ***Degradação e Estabilização de Polímeros***. Capítulo 1 - Conceitos básicos sobre polímeros relacionados com a degradação. Chemkeys, 2. ed., 2008.

19. DE PAOLI, M. A. ***Degradação e estabilização de Polímeros***. Capítulo 6 – Ensaios e métodos de acompanhamento dos processos de degradação. Chemkeys, 2. ed., 2008.

20. BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H.; GRULKE, E.A. ***Polymer Handbook***., v.1. 4. ed. Wiley – Interscience, 1999.

21. KARGER-KOCSIS, J. ***Polypropylene Polymer Science and Technology***. In: Mülhaupt, R. Ziegler-Natta catalysis and propylene polymerization. Edited by J. Karger – Kocsis, 1999. p. 897-919.

22. BOLGAR, M.; HUBBALL, J.; GROEGER, J.; MERONEK, S. ***Handbook for the Chemical Analysis of Plastic and Polymer Additives***. CRC Press - Taylor & Francis Group, 2008.

23. ***KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology***. 5. ed. New Jersey: John Wiley & Sons., v.26, 2007.

24. DE PAOLI, M. A. ***Degradação e Estabilização de Polímeros.*** Capítulo 8 - Fotoestabilizantes e outros Aditivos Estabilizantes. Chemkeys, 2. ed., 2008.

25. GIJSMAN, P. Review on the thermo-oxidative degradation of polymers during processing and in service. ***e-Polymers.***, n° 065, 2008.

26. EMSLEY, J. ***Moléculas em Exposição.*** São Paulo: Edgard Blücher, p. 113-115, 2001.

27. CZVIKOVSZKY, T. ***Advances in Radiation Chemistry of Polymers***. Degradation effects in Polymers, IAEA – TECDOC-1420 – International Atomic Energy Agency, 2004.

28. FERRETO, H. F. R. ***Estudo da síntese de copolímero olefínico à base de politetrafluoroetileno (PTFE) por meio da enxertia induzida por radiação gama.*** 2006. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

29. DROBNY, J. G. ***Radiation Technology for Polymers***. CRC PRESS LLC, 2003.

30. http://www.embrarad.com.br , acessado em 31 de julho de 2008.

31. DE PAOLI, M. A. ***Degradação e Estabilização de Polímeros***. Capítulo 3 – Formas Independentes de Iniciação das Reações de Degradação. Chemkeys, 2. ed., 2008.

32. BRADLEY, R. ***Radiation Technology Handbook***. Marcel Dekker, INC, 1984.

33. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. ***Radiation Chemistry of Polymers.*** John Wiley & Sons, 2005.

34. GALLI, P.; VECELLIO, G. Technology: driving force behind innovation and growth of polyolefins. ***Progress in Polymer Science***., v. 26, 1287-1336, 2001.

35. SCOTT, G. ***Degradable Polymers – Principles and Applications***, 2. ed. , Chaper 3 – Degradation and Stabilization of Carbon-Chain Polymers, 2002.

36. WILES, D. M.; SCOTT, G. Polyolefins with controlled environmental degradability***. Polymer Degradation and Stability***, v. 91, 1581-1592, 2006.

37. GALLO, R.; BRAMBILLA, L.; CASTIGLIONI, C.; SEVERINI, F. Characterization of Naturally Weathered Polypropylene Plates. ***Journal of Macromolecular Science***., v. 43, p. 535-554, 2006.

38. BEDIA, E. A.; PAGLICAWAN, M.A.; BERNAS, C.V.; BERNARDO, S.T.; TOSAKA, m.; KOHJIYA, S. Natural Weathering of Polypropylene in a Tropical Zone. ***Journal of Applied Polymer Science***., v. 87, p.931-938, 2003.

39. WHITE, J. R.; SHYICHUK, A.V. Effect of stabilizer on scission and crosslinking rate changes during photo-oxidation of polypropylene. ***Polymer Degradation and Stability***., v.92, 2095-2101, 2007.

40. FECHINE, G. J. M.; SANTOS, J.A.B.; RABELLO, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. ***Química Nova***., v. 29, N° 4, 674-680, 2006.

41. GUGUMUS, F. The performance of light stabilizers in accelerated and natural weathering. ***Polymer Degradation and Stability***., v.50,101-116, 1995.

42. POSPISIL, J.; PILAR, j.; BILLINGHAM, N.C.; MAREK, A.; HORAK, Z.; NESPUREK, S. Factors affecting accelerated testing of polymer photostability. ***Polymer Degradation and Stability***., v. 91, 417-422, 2006.

43. ROSA, D. S.; ANGELINI, J.M.G.; AGNELLI, J.A.M.; MEI, L.H.I. The use of optical microscopy to follow the degradation of isotactic polypropylene (iPP) subjected to natural and accelerated ageing. ***Polymer Testing.***, v. 24, 1022-1026, 2005.

44. DE PAOLI, M. A. ***Degradação e Estabilização de Polímeros***. Capítulo 2 - Tipos de Reações de Degradação. Chemkeys, 2. ed., 2008.

45. LUGÃO ET. AL. Process for preparing high melt strength polypropylene and crosslinked prepared therewith***. U.S. Patent 20040171712***, September 2, 2004.

46. ***ASTM D 638-03*** – Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.

47. POSPISIL, J.; HORAK, Z.; PILAR, J.; BILLINGHAM, N. C.; ZWEIFEL, H.; NESPUREK, S. Influence of testing conditions on the performance and durability of polymer stabilisers in thermal oxidation. ***Polymer Degradation and Stability***., v. 82, p.145-162, 2003.

48. DUNCAN, B.; URQUHART, J.; ROBERTS, S. Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers. ***NPL REPORT.*** DEPC MPR 012, p. 17, 2005.

49. ***ASTM D 1435-05*** – Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics.

50. FELDMAN, D. Polymer Weathering: Photo-Oxidation. ***Journal of Polymers and the Environment***., v. 10, n.4, p. 163-173, 2002.

51. ***ASTM D 3045-92*** (Reapproved 2003) – Standard Practice for Heat Aging of Plastics without Load.

52. SHAH, V. ***Handbook of Plastics Testing Technology***. 2. ed. Chapter 5. John Wiley & Sons, 1998.

53. ***ASTM D 6370-99*** (Reapproved 2003) – Standard Test Method for Rubber – Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA).

54. ***ASTM D 3418-03*** – Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers by Differential Scanning Calorimetry.

55. BILLMEYER, F. W. ***Textbook of Polymer Science***. 2. ed., John Wiley & Sons, 1970.

56. CANEVAROLO, S. V. ***Técnicas de Caracterização de Polímeros***. Microscopia eletrônica de Varredura, In. Maria do Carmo Gonçalves. São Paulo: Artliber, p.165-175, 2004.

57. SHYICHUK, A.V.; TURTON, T.J.; WHITE, J.R.; SYROTYNSKA, I.D. Different degradability of two similar polypropylenes as revealed by macromolecule scission and crosslinking rates. ***Polymer Degradation and Stability***., v. 86, p. 377-383, 2004.

58. TURTON, T.J.; WHITE, J.R. Effect of stabilizer and pigment on photo-degradation depth profiles in polypropylene. ***Polymer Degradation and Stability***., v. 74, p. 559-568, 2001.

59. YAKIMETS, I.; LAI, D.; GUIGON, M. Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples. ***Polymer Degradation and Stability***., v. 86, p. 59-67, 2004.

60. STADLER, F. J.; AUHL, D.; MUNSTEDT, H. Influence of the Molecular Structure of Polyolefins on the Damping Function in Shear. ***Macromolecules***, v. 41, p. 3720-3726, 2008.

61. ***ASTM D 4440-07*** – Standart Test Method for Plastics Dynamic Mechanical Properties Melt Rheology.

62. SPADARO, G.; VALENZA, A. Calorimetric Analysis of an Isotactic Polypropylene Gamma-Irradiated in Vacuum. ***Journal of Thermal Analysis and Calorimetry***., v.61, p. 589-596, 2000.

63. RABELLO, M.S.; WHITE, J.R. The role of physical in the photodegradation behaviour of polypropylene. ***Polymer Degradation and Stability***., v. 56, p. 55-73, 1997.

64. BRETAS, R.E.S.; ÁVILA, M.A.D. ***Reologia de Polímeros Fundidos***. EdUFSCar, 2. ed., 2005.

65. GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D.; JOY, D.; LYMAN, C.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SOWYER, L.; MICHAEL, J. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. In: Goldstein, J., Newbury, D. ***Specimen Preparation of Polymer Materials***., 3. ed., Chapter 12, Springer Science, p. 565-589, 2003.

66. CAMPBELL, D.; PETHRICK, R.A.; WHITE, J.R. ***Polymer Characterization***., 2. ed. Stanley Thornes, p. 315-318, 2000.

67. KURZBECK, S.; OSTER, F.H.; MÜNSTEDT, H. Rheological properties of two polypropylenes with different molecular structure. ***Journal of Rheology.***, v. 43, 2; p.359-374, 1999.

68. DE PAOLI, M. A. ***Degradação e Estabilização de Polímeros***. Capítulo 1 – Conceitos Básicos sobre Polímeros Relacionados com a Degradação. Chemkeys, 2. ed., p. 15-16, 2008.

69. ***Regional Training Course on Radiation Chemistry – INDP/IAEA/RCA.*** Radiation Chemistry of Polymer. YAMAOKA, H. p. 18-1, 18-23, 1991.

70. RABELLO, M.S.; WHITE, J.R. Crystallization and Melting behaviour of photodegraded polypropylene – I. Chemi-cristallization. ***Polymer***., v. 38, 26, pp. 6379-6387, 1997.

71. WALDMAN, W.R.; DE-PAOLI, M.A. Photodegradation of polypropylene/polystyrene blends: Styrene-butadiene-styrene compatibilisation effect. ***Polymer Degradation and Stability***., v. 93, p. 273-280, 2008.