

## AGENTES ESTABILIZADORES E DEGRADAÇÃO DE POLIPROPILENO

**Gilberto de Melo<sup>1</sup>, Thiago Calixto dos Santos<sup>1</sup>, Renata Morisco de Campos<sup>2</sup>, Edson A. P. dos Santos<sup>3</sup>, Ana Maria do Espírito Santo<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> UNIVAP/Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo – FEAU,  
Av. Shishima Hifumi, n.º 2911, 12244-000, São José dos Campos/SP

<sup>2</sup> Lyondell Basell Ltda/Desenvolvimento de Produto, Av. Julio de Paula Claro, n.º687, Pindamonhangaba/SP

<sup>3</sup> UNIVAP/Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica - IP&D,  
Av. Shishima Hifumi, n.º 2911, 12244-000, São José dos Campos/SP.

gmm10@yahoo.com.br, tcalixtos@yahoo.com.br, renata.campos@lyondellbasell.com,  
esantos@univap.br, amesanto@univap.br

**Resumo** - Os polímeros têm uma vasta aplicação em nosso cotidiano, porém, suas características podem ser alteradas quando expostos a determinados líquidos, radiação e calor. Essas situações podem promover a quebra de ligações químicas e, deste modo, provocar a deterioração das propriedades físicas e mecânicas de materiais poliméricos. O presente estudo tem como objetivo avaliar o efeito de estabilizantes e de aditivos anti-UV sobre as propriedades químicas e mecânicas em polipropileno utilizado na indústria automobilística. As técnicas de caracterização utilizadas foram a espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e ensaios de tração e impacto. As propriedades mecânicas apresentaram seus valores reduzidos após o envelhecimento, que alterou as ligações moleculares do polímero. Entretanto, estas alterações, no geral, não afetaram drasticamente as propriedades das amostras. Os resultados podem ser utilizados como balizamento para determinar a proporção mínima de aditivos com boa eficiência na redução dos efeitos de degradação e oxidação e, deste modo, redução dos gastos no processo produtivo.

**Palavras-chave:** Foto-estabilizantes, Estabilizadores, Polipropileno, Polímeros, Espectroscopia de infravermelho.

**Área do Conhecimento:** III - Engenharias.

### Introdução:

Os polímeros têm uma vasta aplicação em nosso cotidiano; hoje os polímeros são utilizados nas indústrias automobilísticas, alimentícias, aeroespaciais, entre outras (MICHAELI, 1995). Porém os polímeros têm uma deficiência quando expostos a certos líquidos, radiação e calor. Essas situações podem promover a quebra de ligações e com isso a deterioração de suas propriedades físicas e mecânicas (ZIOILLI, 1998; FECHINE, 2006). O termo degradação é utilizado por causa das alterações no processo físico-químico das ligações poliméricas (FECHINE, 2006). Dentro da família dos polímeros, o polipropileno (PP) é um propileno de designação antiga do propeno (GORNI, 2008). A cadeia do PP é apresentada na Figura 1.

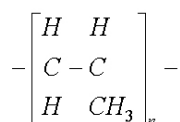


Figura 1 - Cadeia do monômero de polipropileno.

As propriedades do PP são muito semelhantes às do polietileno (PE), mas com ponto de amolecimento mais elevado. Suas principais

propriedades são: baixo custo, elevada resistência química, fácil moldagem, fácil coloração, alta resistência à fratura por flexão ou fadiga, boa resistência ao impacto acima de 15°C e boa estabilidade térmica (GORNI, 2004). O material utilizado no presente estudo foi produzido pela empresa Lyondell Basell Ltda.

Para a caracterização química molecular utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). A espectroscopia de infravermelho (IV) usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético para a irradiação de uma amostra. Esta técnica baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e, eventualmente, do acoplamento vibrônico (NAUMANN, 2001). A Figura 2 apresenta o diagrama esquemático de um espectrômetro FT-IR.

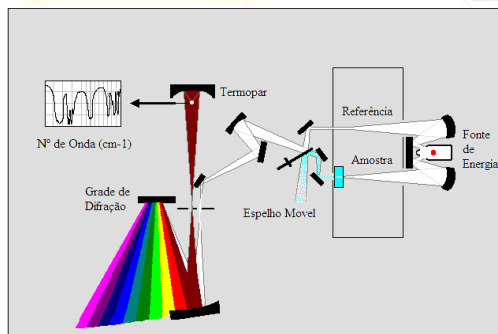


Figura 2 - Diagrama esquemático de um espectrômetro FT-IR

O presente estudo tem como objetivo verificar a influência de agentes foto-estabilizantes no retardamento do processo de degradação do PP pigmentado com dois tipos de agentes estabilizantes: *i)* negro de fumo (pigmento preto) e, *ii)* dióxido de titânio (pigmento branco). Esses pigmentos impedem que a radiação UV atinja o polímero evitando, deste modo, que sejam iniciadas as reações de formação de radicais livres. (JUNIOR, 2006).

### Metodologia

Foi utilizado o PP extrudado na empresa Lyondell Basell Ltda. Foi utilizada uma extrusora de rosca dupla usada em análise de partida de linha. O material-base para a produção do PP é o ES 548S, acrescentado os agentes estabilizantes anti-UV (*Uvinul*, *Cyasorb*), absorvedor (negro de fumo) e refletor ( $TiO_2$ ). A Tabela 1 mostra a formulação para a extrusão das amostras de PP utilizadas (F1 a F6) e os agentes foto-estabilizantes e aditivos anti-UV.

Tabela 1 - Formulação das amostras de PP em porcentagem de peso.

Formulação PP Lyondell Basell Ltda.						
Amostras	F1	F2	F3	F4	F5	F6
<b>Matéria-prima</b>						
ES 548S	98,0%	97,7%	98,0%	97,7%	98,0%	97,7%
Ti O <sub>2</sub>						
RKB2	2,0%	2,0%	1,0%	1,0%		
UNIVUL						
5050H	-	0,2%		0,2%		0,2%
Cyasorb						
3853S	-	0,2%		0,2%		0,2%
PP5						
NF Printex						
300	-	-	1,0%	1,0%	2,0%	2,0%

O envelhecimento em laboratório foi realizado em um equipamento *Weather-o-meter*, sob ar úmido e temperatura de 100°C por 800 h (corpos de prova para os ensaios mecânicos) e por 200 h (amostras para caracterização química).

Foram preparados 5 (cinco) corpos de prova de cada formulação para realização dos ensaios mecânicos, antes e após o envelhecimento em estufa. Os ensaios foram realizados segundo a normalização técnica apresentada na Tabela 2. Os ensaios mecânicos de resistência ao impacto Izod foram realizados em um equipamento Ceast modelo 6844, e os ensaios de resistência a tração foram feitos em um equipamento Atlas, modelo Ci35.

Tabela 2 - Normalização técnica utilizada para os ensaios mecânicos.

Propriedades	Método de Ensaio
Resistência ao Impacto Izod	ASTM D256-ISO 180 -3
Alongamento mínimo (%)	ISO 527-2
Resistência a Tração	ISO 527-2

A caracterização química molecular foi feita em um espectrofotômetro FT-IR marca Perkin Elmer, modelo Spotlight 400, no modo reflectância. Foram analisados 1 ponto de cada amostra (F1 a F6) antes e após o envelhecimento. Os pontos foram analisados no intervalo de 4000 a 750  $cm^{-1}$  resolução de 4  $cm^{-1}$  e 32 acumulações por ponto.

### Resultados

Os valores médios da análise de resistência ao impacto Izod antes e após o envelhecimento das amostras são apresentados no gráfico da Figura 3.

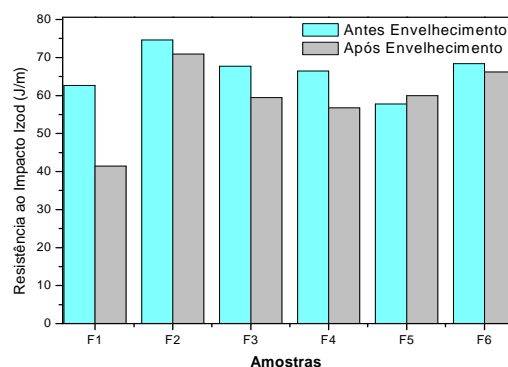


Figura 3 - Gráfico comparativo do ensaio mecânico de resistência ao impacto Izod antes e após o envelhecimento.

Os valores obtidos nos ensaios de resistência ao escoamento e ruptura são apresentados nos gráficos das Figuras 4 e 5, respectivamente.

As propriedades de brilho *Weather-o-meter* são apresentadas na Figura 6.

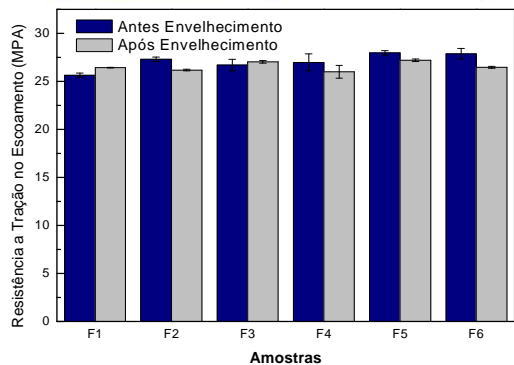


Figura 4 - Gráfico comparativo do ensaio mecânico de resistência a tração no escoamento antes e após o envelhecimento.

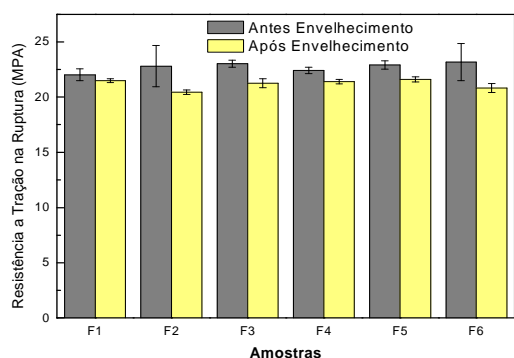


Figura 5 - Gráfico comparativo do ensaio mecânico de resistência a tração na Ruptura antes e após o envelhecimento.

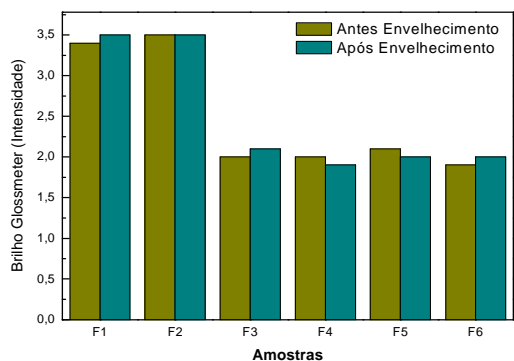


Figura 6 - Gráfico comparativo do ensaio de propriedade visual de Brilho Glossmeter antes e após o envelhecimento.

Os resultados da caracterização química molecular da amostra F2 antes e após o envelhecimento são apresentados nos espectros da Figura 7.

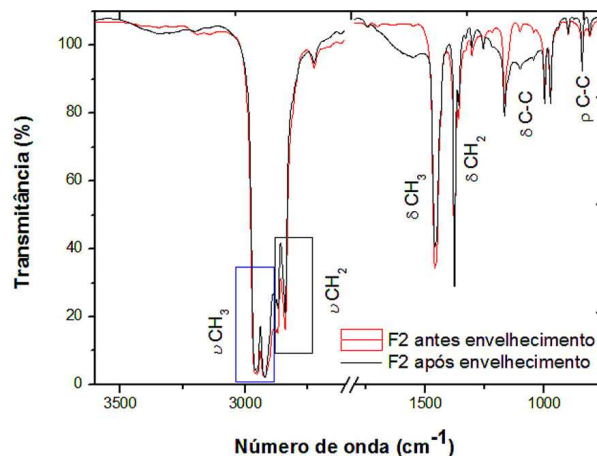


Figura 7 - Espectros FT-IR da amostra F2 antes e após o envelhecimento.

### Discussão

Segundo a literatura (JUNIOR, 2006) o negro de fumo e o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) têm a função de impedir que a radiação atinja a cadeia polimérica, evitando assim que sejam iniciadas as reações de formação de radicais livres. Os absorvedores de UV, como *Cyasorb* e *Uvinul*, atuam como regeneradores das cadeias poliméricas através de reações térmicas, como ilustrado na Figura 8.

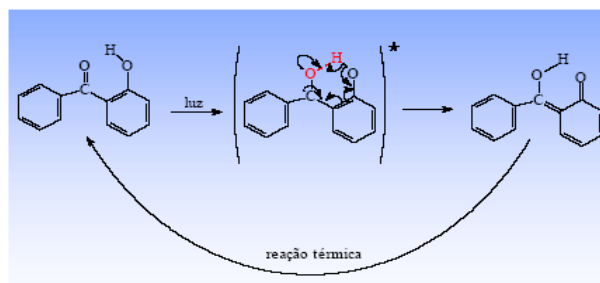


Figura 8- Esquema da reação regeneradora de cadeia polimérica na presença de estabilizantes UV.

A propriedade mecânica de resistência ao impacto (fig. 3) apresenta seu valor reduzido após o envelhecimento. A maior redução foi observada para a amostra F1 (redução de 66%). Na formulação desta amostra não foi acrescentado o negro de fumo (absorvedor) e nem os agentes estabilizantes. A ausência do agente estabilizante para a regeneração da cadeia manteve a condição de quebra das cadeias moléculares. Entretanto, a amostra F5 apresentou variação positiva, mas este valor está dentro do intervalo de desvio-padrão, ou seja, podemos considerar que esta amostra não apresentou variação de resistência ao impacto antes e após o envelhecimento. Nesta amostra foi acrescentado apenas o negro de fumo,

o qual é capaz de absorver a energia térmica e dissipar calor, não afetando a cadeia polimérica.

Verificou-se que após o envelhecimento, a resistência mecânica, tanto na tração quanto na ruptura, foi reduzida em todas as amostras. Os efeitos da radiação ultravioleta no comportamento mecânico do PP têm sido relatados por vários autores (CARLSSON, 1976; RABELO, 1997; FECHINE, 2006). Observa-se, em geral, uma redução significativa nas propriedades mecânicas, fato atribuído às reações oxidativas que levam à cisão de cadeias, principalmente na região das moléculas que participam de mais de uma lamela cristalina (as chamadas moléculas atadoras), que, juntamente com a formação de fissuras superficiais, provoca grande deterioração da resistência. As reações de cisão de cadeias reduzem a massa molar do polímero (SHYICHUK, 2004). Assim como a resistência à tração, o alongamento máximo também é reduzido após o envelhecimento.

O gráfico comparativo da propriedade visual de brilho (fig. 6) permite verificar que todas as amostras que contêm NF têm, aproximadamente, metade do valor de brilho daquelas que não contêm NF. Também pode ser observado, que o envelhecimento não provocou alteração significativa de brilho nas amostras.

A caracterização química por FT-IR foi conduzida para verificar alterações nos modos de vibração das ligações moleculares características, ou seja, ligações C-H nas moléculas CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>, e ligações C-C do polímero. Pode ser observada, na Figura 7, a região entre 3200 e 2800 cm<sup>-1</sup>, correspondente às frequências de vibração molecular de estiramento da ligação C-H das moléculas CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>. A região entre 1250 a 1750 cm<sup>-1</sup> corresponde às frequências de vibração angular desta ligação. Houve uma inversão de intensidade destas bandas indicando que o envelhecimento provocou alterações no modo de vibração angulares C-H, principalmente na molécula CH<sub>3</sub>. As baixas frequências (entre 1250 e 750) observam-se os modos de vibração de estiramento da ligação C-C. Nesta região foi verificada grande alteração nas intensidades e formas das bandas. A intensidade aumenta com o tamanho da cadeia polimérica ou do átomo heterogêneo, indicando que o tratamento térmico influencia nos contornos de bandas.

## Conclusão

Com base na metodologia e nos resultados obtidos no presente estudo, é lícito afirmar que por meio da técnica analítica de espectroscopia FT-IR, é possível verificar as alterações nas ligações moleculares provocadas pelo envelhecimento do polipropileno utilizado na indústria automobilística e associá-las às alterações de suas propriedades

mecânicas. Entretanto, estas alterações, no geral, não afetaram drasticamente as propriedades das amostras. Os resultados podem ser utilizados como balizamento para determinar a proporção mínima de aditivos com boa eficiência na redução dos efeitos de degradação e oxidação e, deste modo, redução dos gastos no processo produtivo.

## Agradecimentos

Os autores agradecem Prof. Dr. Airton Martin, LEVB/UNIVAP pela infra-estrutura oferecida, e à Empresa Lyondell Basell Ltda. pela colaboração na obtenção das amostras e ensaios mecânicos.

## Referências

CARLSSON, D. J.; WILES, D. M. Photooxidative degradation of polypropylene. 2: photostabilization mechanisms, **J. Macromol. Sci.** V. C14, n. 2, p. 155-192, 1976.

FECHINE, G J M. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial, **Quím. Nova**, V.29, n. 4, p. 674-680, 2006.

GORNI, A. A. Introdução aos plásticos. **Revista Plástico Industrial**: Disponível em: <http://www.gorni.eng.br/intropol.html>. Acesso em 14 / 03 / 2008.

JUNIOR A R., NUNES L R. Tecnologia do PVC, 2ª edição, Publicações Eletrônicas Braskem, São Paulo, 450p. 2006,

MICHAELI, W. Tecnologia dos Plásticos. Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, p. 1-13, 1995.

NAUMANN, D. FT-Infrared and FT-Raman Spectroscopy in Biomedical Research. **Applied Spectroscopy Reviews**, V. 36, n. 2-3, p.239-298 2001.

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

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, **Polym. Degrad. Stab**. V. 86, p. 377-383, 2004.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalizada por TiO<sub>2</sub>, **Quím. Nova**, V. 21, n.3, p. 319-325, 1998.