

DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO ISOÁTICO COM NIÓBIA¹

Sâmara Durães de Souza²
Patrícia S. Oliveira Patrício³
Luiz Carlos Alves Oliveira⁴
Iaci Miranda Pereira⁵

Resumo

O polipropileno isotático (PPI) é um termoplástico de propriedades muito conhecidas e estudadas devido as suas variadas aplicações em áreas industriais e de consumo. Apesar das excelentes propriedades mecânicas, este polímero apresenta baixa resistência à degradação oxidativa em exposição prolongada ao intemperismo. Os polímeros de cadeia saturada e sem grupos funcionais, como é o caso do PPI, teoricamente não deveriam absorver qualquer radiação ultravioleta (UV), entretanto não é o que ocorre, devido a presença de insaturações e grupos oxigenados formados a partir do processamento e da síntese. A incorporação de cargas pode contribuir para a introdução de grupos funcionais capazes de absorver radiação na região do UV e produzir radicais livres, contribuindo para a iniciação de processo fotooxidativo ou para a desaceleração do mesmo. No presente trabalho foram desenvolvidos compósitos de polipropileno com diferentes compostos a base de nióbia(Nb). Os compósitos produzidos foram expostos a fotooxidação por UV em diferentes tempos e apresentaram modificações no mecanismo de degradação. Esses compósitos foram submetidos a análises de caracterização morfológica, estrutural e térmica. Os resultados obtidos pela espectroscopia de infravermelho dos PPI/Nb foto-oxidados, mostraram bandas nas regiões características de C=O e -OH, não observadas no PPI. Os compostos de nióbia que sofreram foto-oxidação apresentaram maior resistência a degradação quando comparados ao PPI.

Palavras-chave: Polipropileno isotático; Nióbia; Fotooxidação; Degradação.

PHOTO-OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYPROPYLENE COMPOSITES WITH ISOÁTICO NIOBIA

Abstract

The isotactic polypropylene (iPP) is a thermoplastic of well known properties and studied due to various applications in the areas of industrial and consumer products. Despite the excellent mechanical properties, this polymer has a low resistance to oxidative degradation on prolonged exposure to weathering. The polymers with saturated chains and no functional groups, as is the case of polypropylene, in theory should not absorb any ultraviolet radiation (UV), however it is not what occurs due to the presence of unsaturated and oxygenated groups formed from the processing and synthesis. The incorporation of charges can contribute to the introduction of functional groups capable of absorbing in the UV radiation and producing free radicals, contributing to the initiation of photo-oxidative process or the deceleration thereof. In the present work were developed composites with various polypropylene based compounds niobia (Nb). The composites produced were exposed to UV photooxidation at different times and showed changes in the degradation mechanism. These composites were subjected to morphological analysis, structural and termic. The results obtained by infrared spectroscopy of iPP / Nb photo-oxidized, showed characteristic bands in the regions of C = O and OH not observed in iPP. The compounds of niobia who suffered photooxidation showed high resistance to degradation when compared to iPP.

Key words: Isotactic polypropylene; niobia; Photooxidation; degradation.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Bacharelada em Química Tecnológica. Bolsista de Iniciação Científica do CNPq. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.

³ Química. Dra. Professora. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.

⁴ Químico. Dr. Professor associado. Laboratório de Materiais, Divisão Bélica, Centro Tecnológico do Exército, RJ, Brasil.

⁵ Engenheira metalúrgica. Dr. Pesquisadora. Laboratório de Materiais, Divisão Bélica, Centro Tecnológico do Exército, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O polipropileno isotático (PPI) é um termoplástico com propriedades muito conhecidas e estudadas devido as várias aplicações em áreas de produtos industriais e de consumo. O crescente interesse comercial, combinado com os interessados na área acadêmica, de acordo com o Science Citation Index, tem aumentado em 400% o número de publicações relacionado com misturas de polímeros, nos últimos 15 anos. Entretanto, o trabalho sobre a degradação do misturas não teve um crescimento proporcional, porém, estes números devem aumentar devido à constante expansão do interesse na reciclagem de polímeros.⁽¹⁾

Os diferentes processos de degradação que ocorre em polímeros, podem afetar as propriedades das misturas, bem como a compatibilidade de seus componentes. É necessário avaliar vários parâmetros para tornar economicamente viável a utilização de misturas produzidas com polímeros reciclados, como: o nível de degradação sofrido pelo material (o nível de degradação não deve afetar o propriedades desejadas do material) e a relação entre os processos de degradação específicos sofrido pelos diferentes componentes da mistura.⁽¹⁾

O polipropileno, quando submetidos a radiação de γ -ray, feixe de eletrons, e ultravioleta principalmente, sofre quebra de cadeia 3-7. Quanto maior a energia da irradiação, maior é o número de cisões da cadeia de polipropileno. Assim a resposta dos polímeros a fontes de radiação diferentes depende de parâmetros tais como a estrutura do polímero, do comprimento de onda, da intensidade, duração, temperatura, e meio ambiente, sendo a irradiação de energia mais baixa mais adequada para o polipropileno.⁽²⁾

O polipropileno, após irradiação ultravioleta por um longo período de tempo, tem suas propriedades reduzidas devido a degradação causada pela fotooxidação.⁽²⁾ Para o polipropileno a fotooxidação sob luz natural, acelera as condições de oxidação, e obtém os hidroperóxidos como fotoprodutos primárias, e cetonas como produtos de oxidação dominantes.⁽²⁾ Não há dúvida que a degradação por fotooxidação sob longos períodos de condições de irradiação ultravioleta faz com que o deterioração das características mecânicas de polipropileno, se de em um espaço de tempo mais curto.⁽³⁾

O oxihidróxido de nióbio é um sólido branco, estável em ar, insolúvel em água e com elevada acidez, principalmente na sua forma hidratada, conhecida como ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).⁽⁴⁾ O oxihidróxido de nióbio tem sido frequentemente empregado como catalisador em reações de desidratação, hidratação, esterificação, eterificação, hidrólise, condensação, desidrogenação, alquilação, fotoquímica, eletroquímica, polimerização e reações de oxidação.⁽⁴⁾

As propriedades catalíticas da nióbia e sua disponibilidade justificamo grande interesse no estudo do comportamento desse material. Nas últimas décadas, as espécies peroxo e hidroperoxo formadas com os metais de transição, Mo, W, V, Nb, tem atraído a atenção devido à sua coordenação química, importância biológica (atividade antitumoral), bem como seu papel como catalisador em diversos processos, como: oxidação de sulfetos, alquenos, álcoois, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e fosfinas.⁽⁴⁾

O presente trabalho aborda as características estruturais, cristalinas, térmicas, morfológicas e mecânicas do polipropileno isoático com diferentes compostos a base de nióbio (Nb), a qual é ultravioleta irradiada em diferentes espaços de tempo. A espectroscopia de infravermelho é usada para caracterizar os grupos polares após ultravioleta irradiação do polipropileno isotático modificado. A calorimetria de

escaneamento diferencial(DSC) é utilizada para a determinação da cristalinidade como uma função do tempo de irradiação ultravioleta.

2 OBJETIVOS

Verificar as propriedades de compósitos de polipropileno com diferentes compostos a base de nióbio (Nb) desenvolvidos via processamento termomecânico, que sofreram processo fotooxidativo por diferentes espaços de tempo. Caracterizar os grupos polares por meio de espectroscopia de infravermelho, determinar a cristalinidade com o auxílio da calorimetria exploratória diferencial e verificar as alterações estruturais por meio de microscopia ótica de varredura.

3 MATERIAL E MÉTODOS

No presente trabalho foram desenvolvidos compósitos de polipropileno com diferentes compostos a base de nióbio (Nb) via processamento termomecânico usando uma extrusora monorosca com perfil de temperatura definido. Os compósitos produzidos foram expostos a fotooxidação por UV em diferentes tempos e apresentaram modificações no mecanismo de degradação quando comparados com o PP puro. Esses compósitos foram submetidos à análises de caracterização morfológica, estrutural e térmica.

- A análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) foi realizada no CEFET MG no Departamento de Química. O equipamento utilizado é da marca Shimadzu Corporation, modelo IRPrestige-21, equipado com Transformada de Fourier FTIR-8400S e acessório ATR.
- Microscopia ótica: as imagens do compósito foi feita por Microscopia ótica (MO) usando um Microscópio Leica Modelo DM2500.
- Calorimetria exploratória diferencial – DSC: As amostras foram aquecidas até 200 °C e resfriadas até a temperatura ambiente. Foi feita então uma segunda corrida de -20°C até 200°C com taxa de aquecimento de 20°C/min em atmosfera inerte, usando o equipamento Exatar modelo 7020.

4 RESULTADOS

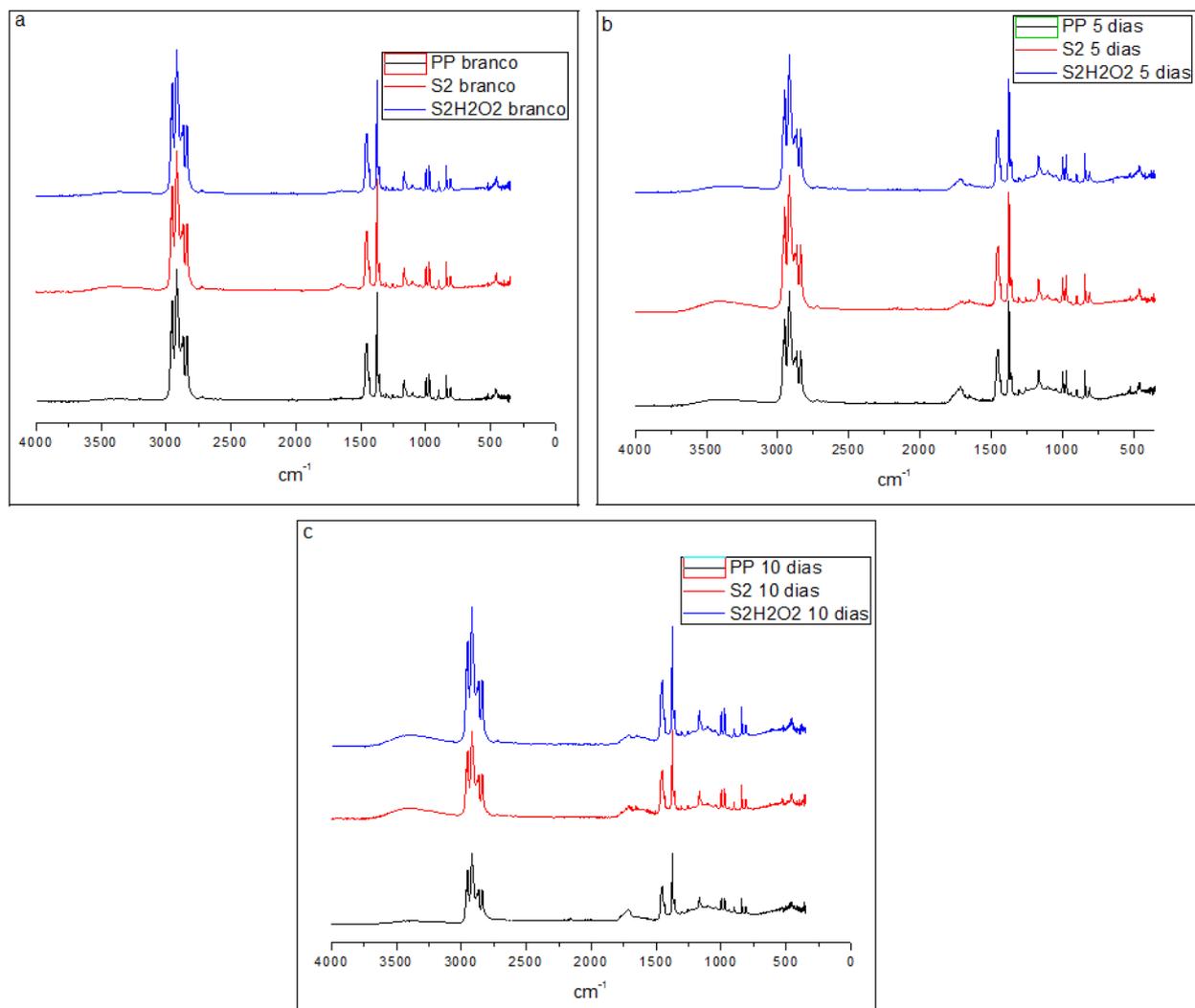


Figura 1. Análise FTIR **a)** PP puro e compósitos sem exposição a radiação UV **b)** PP puro e compósitos exposto a radiação UV por 5 dias **c)** PP puro e compósitos expostos a radiação UV por 10 dias

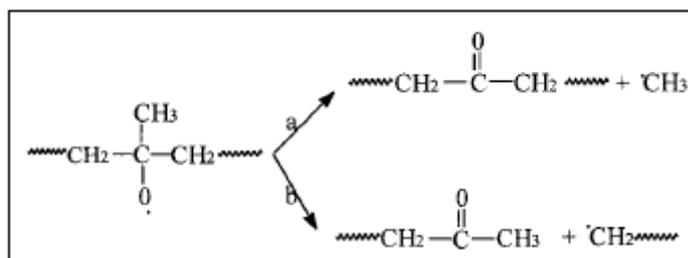


Figura 2. Parte do mecanismo de fotooxidação do PP.⁽²⁾

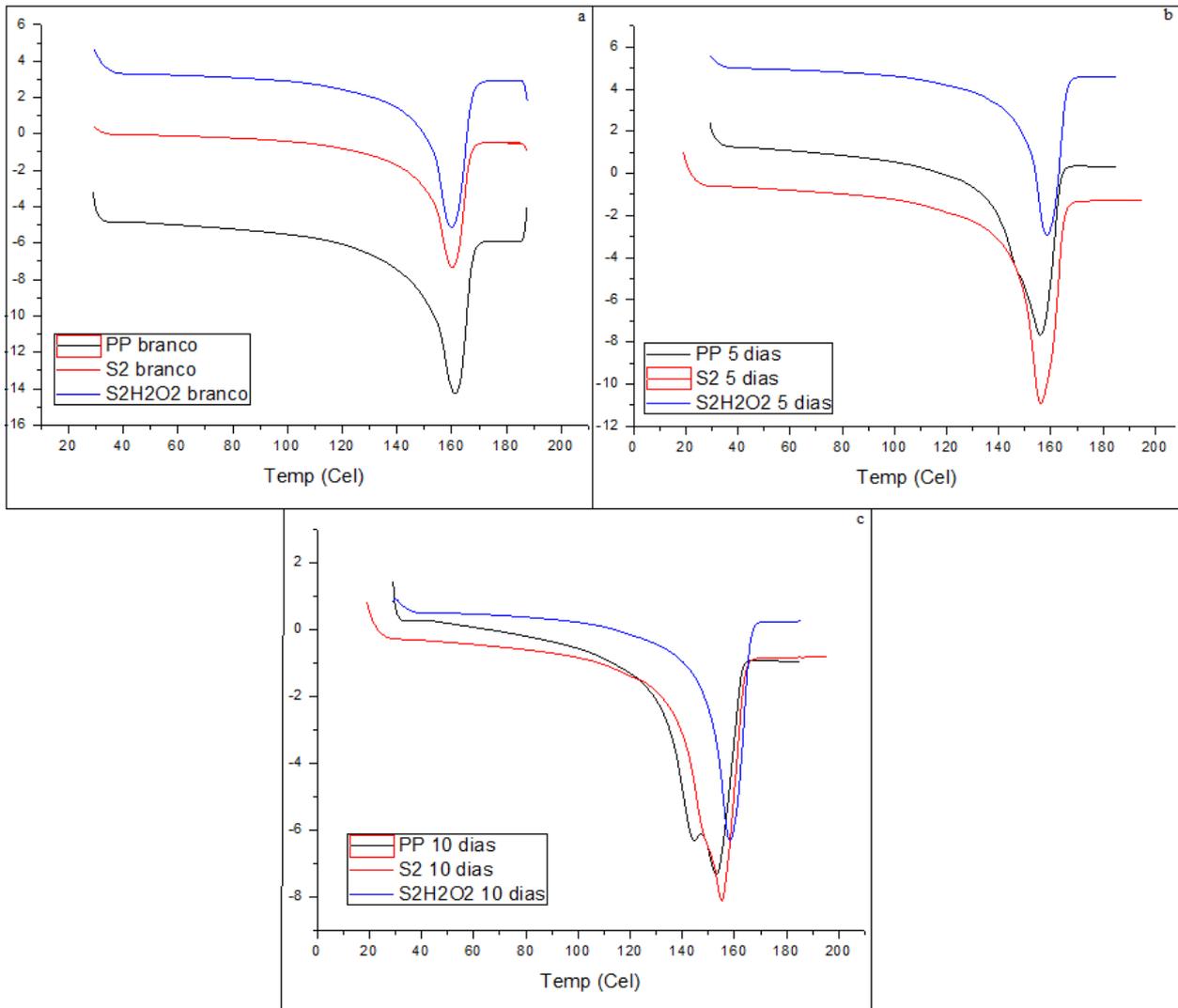


Figura 3. Análise DSC a) PP puro e compósitos sem exposição a radiação UV b) PP puro e compósitos exposto a radiação UV por 5 dias c) PP puro e compósitos expostos a radiação UV por 10 dias.

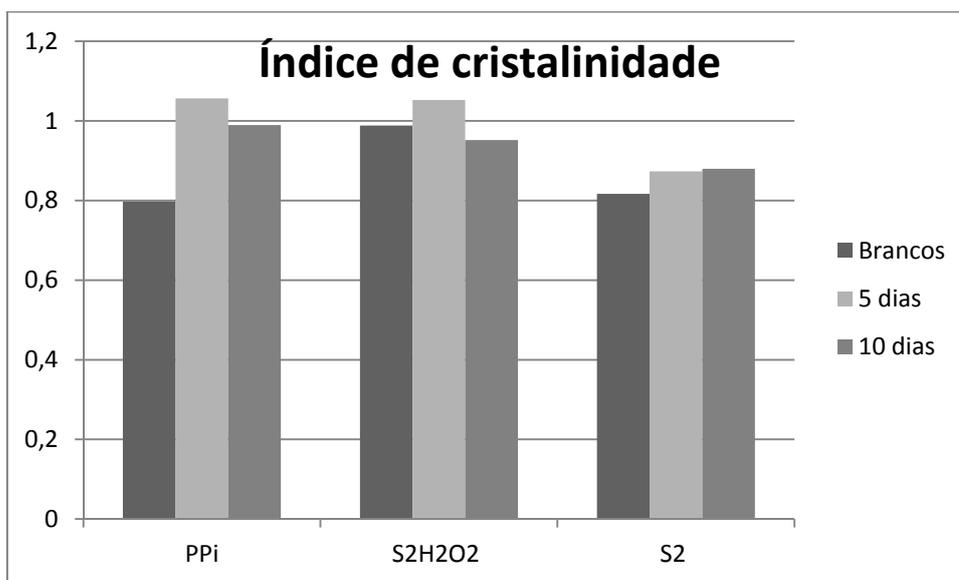


Figura 4. Índice de cristalinidade das amostras antes e depois da fotooxidação.

5 DISCUSSÃO

Nos espectros de FTIR b e c apresentados na Figura 1, nas amostras que sofreram irradiação por raios UV foi observado o surgimento de uma banda de absorção em 1720cm^{-1} , indicando a presença de estiramento C=O, que não era observada no PP puro não irradiado.⁽²⁾ Uma etapa do mecanismo de fotoxidação do PP está representado na Figura 2. Esta etapa do mecanismo proposto demonstra a fotoxidação do PP passando pela formação das ligações ligação C=O após a fotooxidação. Observa-se também o surgimento de uma larga banda na região de 3500cm^{-1} indicando a presença de estiramento de -OH. Observa-se que a intensidade dessa banda aumentou nos PPI contendo nióbia H_2O_2 , proporcionalmente ao tempo de exposição a irradiação de raios UV. Essas bandas pode ser referentes as hidroxilas existentes na estrutura dos compostos de nióbia.

A análise dos termogramas de DSC da Figura 3 das amostras sem exposição a radiação UV, apresenta apenas um pico relativo a fusão da estrutura cristalina, indicando a existência de cristais homogêneos. Nota-se que houve o aparecimento de um segundo pico de fusão, tanto para as amostras de PPI puro quanto para o PP-S2, que sofreram fotooxidação. Esse segundo pico indica a formação de famílias diferentes de cristalitos, que se formaram devido a degradação das cadeias do polímero.

O termograma da amostra $\text{S2H}_2\text{O}_2$, apresentou apenas um pico de fusão independente da exposição a radiação UV, indicando que a formação de diferentes famílias de cristalitos foi significativamente reduzida. Quando o PPI é irradiado, o grupo que contém oxigênio é introduzido nas cadeias de PPI e ao mesmo tempo algumas cadeias de PPI irão se degradar. Essas cadeias degradadas de PPI terão mais facilidade em se reorganizar. Quando o PPI submetido a radiação UV sofre o processo de fusão, as cadeias contendo o oxigênio também irão degradar e se reorganizar em cristais formando uma fase- α estável.⁽²⁾ Assim, a introdução dos compostos contendo o grupo funcional H_2O_2 reduz a formação de tipos diferentes de cristalitos.

Comparando os índices de cristalinidade apresentados na Figura 4, percebe-se que no PP puro houve um aumento da cristalinidade com o processo fotoxidativo, e um posterior decréscimo proporcional ao tempo de exposição. O aumento da cristalinidade do PPI degradado, é justificado pelo PPI possuir maior facilidade de reorganizar sua rede cristalina.⁽²⁾ A redução da cristalinidade do PPI 10 dias, é explicado pela formação do radical alquil primário, apresentado na Figura 2 pelos mecanismos de fotoxidação a e b, que irão se recombinar levando a uma reação de reticulação.⁽²⁾ Essa justificativa é plausível quando comparada com os espectro de FTIR, onde o aumento da intensidade da banda de C=O é proporcional ao seu índice de cristalinidade.

As imagens obtidas por microscopia óptica revelaram que a superfície do polímero puro foi modificada após o processo de fotooxidação. As trincas aparentes são indicativos fortes da degradação do PP quando submetido a presença da radiação UV. Esse fato já é conhecido na literatura. Entretanto, as amostras do compósito PP/S2 apresentou número menor de trincas por área quando comparada a amostras de PP puro, o que aparece ainda mais reduzido nas imagens de PP/S2 H_2O_2 . Esse fato indica que os compostos de nióbio foram reduzir a fotooxidação do PP puro quando o mesmo é submetido a radiação UV.

6 CONCLUSÕES

A presença de oxihidróxidos de nióbio no polipropileno isoático, quando expostos a fotooxidação, reduziram o processo degradativo do material. A presença de grupos contendo oxigênio auxiliaram a reorganização cristalina do material, quando o mesmo é submetido a fusão.

REFERÊNCIAS

- 1 W. R. Waldman e Marco-A. De Paoli, "Thermo-mechanical degradation of polypropylene, low density polyethylene and its 1:1 blends", Polym. Degrad. Stab., no prelo (1997)
- 2 GUAN, R., XU, X. Structure and Properties of Isotactic Polypropylene Functionalized by Ultraviolet Irradiation. J. Appl. Polym. Sci. , 79: 1456-1466
- 3 Schollenberg, C. S.; Meijer, H. D. F. Polymer 1991, 32, 438.
- 4 PRADO, N. T. ; NOGUEIRA, F. G. E. ; OLIVEIRA, L. C. A. ; NUNES, C. . Nióbia modificada com H₂O₂: Novo catalisador para oxidação seletiva de metanol para dimetoximetano (DMM). In: 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. A química construindo um futuro melhor, 2010.