

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

***Utilização da Fotocalorimetria Diferencial (DPC)
para a avaliação da estabilidade à luz
ultravioleta do Polipropileno isotático***

Autor: JOSÉ EDUARDO VOLPONI

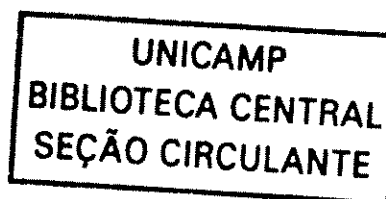
Orientadora: Profa. Dra. LÚCIA HELENA INNOCENTINI MEI

Co-orientador: Prof. Dr. DERVAL DOS SANTOS ROSA

*Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia Química*

Campinas – São Paulo

Julho de 2002



UNIDADE	BE
Nº CHAMADA	T/UNICAMP V888u
V	EX
TOMBO BC	52370
PROC.	124103
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	
Nº CPD	

CM00179794-6

BIB ID 279883

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

V888u Volponi, José Eduardo
Utilização da fotocalorimetria diferencial (DPC) para a avaliação da estabilidade à luz ultravioleta do polipropileno isotático / José Eduardo Volponi.-- Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientadores: Lúcia Helena Innocentini Mei e Derval dos Santos Rosa.

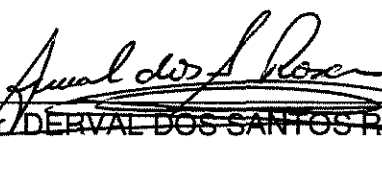
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polipropileno. 2. Polímeros - Deterioração. 3. Polímeros - Propriedades térmicas. 4. Calorimetria. 5. Radiação ultravioleta. I. Mei, Lúcia Helena Innocentini. II. Rosa, Derval dos Santos. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por José Eduardo Volponi e aprovada em 29 de Julho de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



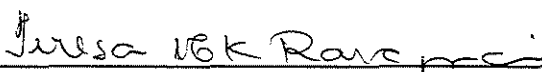
Prof^a. Dr^a. - LÚCIA HELENA INNOCENTINI MEI



Prof. Dr. DÉIVAL DOS SANTOS ROSA



Prof. Dr. ELIAS HAGE JR.



Prof^a. Dr^a. TERESA M. KAKUTÁ RAVAGNANI

180903002

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por José Eduardo Volponi e aprovada pela comissão julgadora em 29 de Julho de 2002.



Prof.^a. Dr.^a. LÚCIA HELENA INNOCENTINI MEI

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi fruto do esforço e dedicação de várias pessoas, que contribuíram das mais variadas formas para a realização do mesmo.

Esperando não esquecer de ninguém, agradeço sinceramente,

à Prof. Dra. Lúcia H I. Mei, pela orientação, idéias, incentivo e cobrança, fundamentais para a conclusão do trabalho;

ao Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa, pela orientação, amizade, incentivo e empenho pessoal para realização desta dissertação;

às Prof(s) Dra(s) Leila e Teresa pelas valiosas contribuições ao trabalho;

à Fundação CPqD, pela oportunidade que me foi dada e pelo fornecimento de toda infra-estrutura laboratorial necessária para execução do trabalho;

aos colegas e ex-colegas de trabalho, especialmente ao Tuca, que sempre acreditou em mim; ao Alexandre, pelo apoio; à Joceli pelo incentivo e companheirismo; ao Manuel, Márcia, Sirney, Fábio, Andrade e Gisolfi pela colaboração e amizade; e às pessoas e amigos que não mencionei mas que, de uma forma ou de outra, também contribuíram para a realização deste trabalho;

à OPP Química S.A. e CIBA Especialidades Químicas S.A. pelo fornecimento dos insumos necessários para a realização do trabalho.

RESUMO

A crescente utilização de polímeros nos dias de hoje, nas mais diversas formas e aplicações, tem exigido destes materiais um excelente desempenho frente aos vários fatores ambientais externos, principalmente radiação solar e temperatura, visando o aumento do seu tempo de vida útil. Para a avaliação da estabilidade térmica e à luz UV de um determinado material polimérico, muitos métodos de análise são disponíveis, porém, a maioria deles são ensaios acelerados de longa duração e que exigem a utilização de equipamentos muito sofisticados. A medida do Tempo de Indução Oxidativa (OIT) e da Temperatura de Início de Oxidação (OOT), obtidas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), têm se mostrado métodos rápidos e de baixo custo para avaliação da estabilidade térmica de termoplásticos.

O objetivo desta dissertação de mestrado é propor e validar um método similar para avaliar a estabilidade à luz UV, utilizando a técnica da Fotocalorimetria Diferencial (DPC). Para este fim, foram preparadas várias formulações do Polipropileno isotático com diferentes teores de estabilizantes térmicos e à luz UV e o OIT e o OOT, com e sem a incidência da radiação UV, foram medidos. Paralelamente, as mesmas formulações foram envelhecidas em Weather-Ometer e acompanhou-se o crescimento da banda de carbonila por FTIR e o surgimento de trincas por microscopia óptica, para estabelecer uma correlação destas propriedades com o OIT e o OOT obtidos por DPC.

Os valores de OIT na presença da luz UV, para todas as formulações estudadas, foram significativamente menores que os valores de OIT sem a luz, o que evidencia a viabilidade da utilização desta técnica para avaliação simultânea da estabilidade térmica e fotooxidativa do Polipropileno. Porém, devido ao rápido decréscimo dos valores de OIT com apenas 200 horas de envelhecimento em Weather-Ometer, para todas as formulações, não foi possível estabelecer uma correlação razoável entre os valores de OIT, por DPC, e a degradação do Polipropileno.

Os valores de OOT praticamente não se alteraram com a presença de luz, mostrando que esta medida, por DPC, não se mostrou adequada para avaliação da estabilidade à luz UV do Polipropileno. Porém, o OOT, por DSC, apresentou-se como uma técnica rápida e bastante útil para a avaliação da degradação das formulações estudadas pois, ao contrário do OIT, foi possível o acompanhamento desta propriedade até 1600 horas de envelhecimento.

Palavras-chave: *Polipropileno, Degradação, OIT, OOT, DPC, Fotocalorimetria, Fotooxidação.*

ABSTRACT

With the growing use of polymers in external environments, there is a necessity to obtain materials with an excellent performance against the weathering agents, mainly solar radiation and temperature. For thermal and UV light stability evaluation of polymeric materials, there are already many analytical methods available but most of them are long term accelerated tests and require sophisticated equipments. The Oxidation Induction Time (OIT) and the Oxidation Onset Temperature (OOT) measurements by Differential Scanning Calorimetry (DSC) is proving to be rapid and low cost methods to evaluate thermal stability of thermoplastics.

The goal of this work is to validate a rapid method using Differential Photocalorimetry (DPC) technique to evaluate the UV light stability of polymers and compare the results with those obtained by DSC. For this, the OIT and OOT, with and without incident UV light radiation, were registered using several isotatic polypropylene formulations containing different thermal and light stabilizers concentrations. In parallel, part of these formulations were aged in Weather-Ometer device and then characterized by FTIR and optical microscopy (OM) to evaluate their carbonyl index and cracking appearance, respectively. The results of OIT and OOT obtained by DPC were correlated with those obtained by FTIR and OM, mentioned above.

OIT values for all formulations with incident UV light were always lower than the values without light, showing that the DPC technique is suitable to simultaneous evaluation of thermal and fotooxidative stability of polypropylene. However, as the significant decrease in the OIT values, for all formulations, occurs only after 200 hours of aging in Weather-Ometer, it was not possible to obtain a reasonable correlation between OIT and polypropylene degradation.

In a similar way, OOT values obtained by DPC did not change significantly when polypropylene formulations were irradiated with UV light, showing that this measurement is not suitable to follow UV light stability of this polymer. However, the OOT obtained by DSC showed to be a rapid and more useful technique to evaluate the degradation of the formulations studied because, in opposite to OIT, it was possible to attend this property until 1600 hours of formulations aging.

Key words: *Polypropylene, Degradation, OIT, OOT, DPC, Photocalorimetry, Photooxidation.*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	HISTÓRICO.....	1
1.2	POLIPROPILENO.....	4
1.3	DEGRADAÇÃO OXIDATIVA	5
1.4	SISTEMAS DE ESTABILIZAÇÃO	8
1.5	DSC	11
1.6	DPC	12
1.7	OIT.....	13
1.8	OOT	15
2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
2.1	MATERIAIS	17
2.2	PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES.....	19
2.3	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ADITIVOS.....	21
2.4	ENVELHECIMENTO ACELERADO EM WEATHER-OMETER (W.O.).....	21
2.5	ÍNDICE DE CARBONILA POR FTIR	24
2.6	MICROSCOPIA ÓPTICA.....	25
2.7	OIT / OOT	26
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
3.1	CARACTERIAZAÇÃO INICIAL.....	30
3.1.1	<i>Teor de estabilizantes.....</i>	<i>30</i>
3.1.2	<i>OIT.....</i>	<i>32</i>
3.1.3	<i>OOT.....</i>	<i>36</i>
3.2	ENVELHECIMENTO EM WEATHER-OMETER	39
3.2.1	<i>Microscopia óptica</i>	<i>40</i>
3.2.2	<i>Índice de carbonila.....</i>	<i>44</i>
3.2.3	<i>OIT.....</i>	<i>48</i>
3.2.4	<i>OOT.....</i>	<i>50</i>
4	CONCLUSÕES	62
5	PROPOSTAS PARA FUTUROS TRABALHOS.....	65
6	ANEXO: FOTO-MICROGRAFIAS DOS FILMES	68
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

ABREVIATURAS

PPI – Polipropileno Isotático

DPC – Differential Photocalorimetry (Fotocalorimetria Diferencial)

DSC – Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Exploratória Diferencial)

UV – Ultravioleta

OIT – Oxidation Induction Time (Tempo de Indução Oxidativa)

OOT – Oxidation Onset Temperature (Temperatura de Início de Oxidação)

FTIR – Fourier Transformed Infra Red (Infra Vermelho com Transformada de Fourier)

WO – Weather-Ometer

HALS – Hindered Amine Light Stabilizers (Estabilizantes à luz derivados de aminas estericamente impedidas)

ASTM – American Standard Test Methods

HPLC – High Pression Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida de Alta Pressão)

IC – Índice de Carbonila

ATR – Attenuated Total Reflection (Reflexão Total Atenuada)

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

DMTA – Dynamic Mechanical Thermal Analysis (Análise Térmica Dinâmico Mecânica)

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Representação esquemática das conformações estereoquímicas do Polipropileno.
- Figura 2 – Mecanismo simplificado de atuação dos antioxidantes primários.
- Figura 3 – Mecanismo simplificado de atuação dos antioxidantes secundários.
- Figura 4 – Mecanismo de atuação de estabilizantes à luz ("HALS").
- Figura 5 – Desenho esquemático de uma célula DSC.
- Figura 6 – Esquema óptico do DPC.
- Figura 7 – Curva DSC com ilustração da medida do OIT.
- Figura 8 – Curva DSC com ilustração da medida do OOT.
- Figura 9 – Fórmulas estruturais dos estabilizantes utilizados.
- Figura 10 – Foto da máquina homogeneizadora Drais.
- Figura 11 – Etapas de preparação das amostras.
- Figura 12 – Fotos do equipamento Weather-Ometer.
- Figura 13 – Espectro da luz solar comparado com diferentes fontes de luz artificiais.
- Figura 14 – Linhas de programa para obtenção do OIT e do OOT.
- Figura 15 – Medida do OOT do PPI sem estabilizantes, com diferentes taxas de aquecimento.
- Figura 16 – Mecanismo de competição entre radicais nitroxil e peróxidos.
- Figura 17 – Curvas DSC (OIT) das formulações A e E.
- Figura 18 – Curvas DSC (OOT em O₂) das formulações A e E.
- Figura 19 – Curvas DSC (OOT em ar) das formulações A e E.
- Figura 20 – Foto-micrografia da formulação A, após 200 horas de envelhecimento em Weather-Ometer.
- Figura 21 – Foto-micrografia da formulação B, após 200 horas de envelhecimento em Weather-Ometer.
- Figura 22 – Foto-micrografia da formulação C, após 1200 horas de envelhecimento em Weather-Ometer.
- Figura 23 – Foto-micrografia da formulação D, após 1200 horas de envelhecimento em Weather-Ometer.
- Figura 24 – Foto-micrografia da formulação E, após 800 horas de envelhecimento em Weather-Ometer.
- Figura 25 – Foto-micrografia da formulação F, após 1600 horas de envelhecimento em Weather-Ometer.
- Figura 27 – Índice de carbonila, por transmitância, das seis formulações de PPI, em função do tempo de envelhecimento em Weather-Ometer.
- Figura 28 – Espectros de FTIR das formulações A e B, com 400 h de envelhecimento e F, com 1600 h de envelhecimento.
- Figura 29 – Índice de carbonila, por reflectância, das seis formulações de PPI, em função do tempo de envelhecimento em Weather-Ometer.

Figura 30 – OIT a 180°C para as formulações B, C, E e F, após envelhecimento em Weather-Ometer.

Figura 31 – OOT em oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O., para as seis formulações de PPI.

Figura 32 – OOT em oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação A.

Figura 33 – OOT em oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação B.

Figura 34 – OOT em oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação C.

Figura 35 – OOT em oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação D.

Figura 36 – OOT em oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação E.

Figura 37 – OOT em oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação F.

Figura 38 – Gráfico de barras com valores de OOT para as seis formulações de PPI, com indicação do tempo para aparecimento das primeiras trincas para cada uma delas.

Figura 39 - OOT em ar e oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação A.

Figura 40 - OOT em ar e oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação B.

Figura 41 - OOT em ar e oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação C.

Figura 42 - OOT em ar e oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação D.

Figura 43 - OOT em ar e oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação E.

Figura 44 - OOT em ar e oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação F.

Figura 45 – Gráfico hipotético mostrando estudo cinético para o OIT.

Figura 46 – Gráfico hipotético mostrando estudo cinético para o OOT.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Teores nominais das formulações de PPI preparadas (% em massa).
- Tabela 2 – Teores reais de estabilizantes das formulações de PPI preparadas (% em massa).
- Tabela 3 – Resultados iniciais de OIT a 170°C, para as seis formulações de PPI.
- Tabela 4 – Resultados iniciais de OIT a 180°C, para as seis formulações de PPI.
- Tabela 5 – Resultados iniciais de OOT, para as seis formulações de PPI.
- Tabela 6 – Resultados iniciais de OOT em ar, para as seis formulações de PPI.
- Tabela 7 – Índice de Carbonila, por transmitância, das seis formulações de PPI, após envelhecimento em Weather-Ometer.
- Tabela 8 – Índice de Carbonila, por reflectância, das seis formulações de PPI, após envelhecimento em Weather-Ometer.
- Tabela 9 – Resultados de OIT a 180°C, para as seis formulações de PPI, após envelhecimento em Weather-Ometer.
- Tabela 10 – Resultados de OOT, em oxigênio, após envelhecimento em Weather-Ometer, para as seis formulações de PPI.
- Tabela 11 – Resultados de OOT, em ar, após envelhecimento em Weather-Ometer, para as seis formulações de PPI.

ARTIGOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E PUBLICAÇÕES GERADAS POR ESTA DISSERTAÇÃO

Volponi, J.E.; Rosa, D.S. e Mei, L.H.I. – “Uso de fotocalorimetria diferencial para a medida do tempo de indução oxidativa” – 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, 1999, Águas de Lindóia.

Volponi, J.E.; Rosa, D.S. e Mei, L.H.I. – “Use of the Oxidation Onset Temperature (OOT) measurement for oxidative degradation evaluation of PPI” – submetido ao *Journal of Polymers and the Environment* em Julho de 2002.

1 INTRODUÇÃO

1.1 HISTÓRICO

Os materiais poliméricos vêm sendo utilizados cada vez mais em nosso dia-a-dia, principalmente em substituição aos materiais metálicos. Os produtos obtidos a partir dos materiais poliméricos, de uma forma geral, apresentam muitas vantagens técnicas, quando comparados com produtos de outros tipos de materiais. Entre estas vantagens estão incluídas: maior leveza que os materiais tradicionais; tenacidade, que em alguns casos é equivalente aos materiais metálicos; amortecimento vibracional; bom isolamento térmico e elétrico; baixo coeficiente de atrito; alta resistência à corrosão, fácil processabilidade e alta produtividade. Entretanto, sofrem também uma série de limitações como baixa rigidez, resistência mecânica inferior à maioria dos metais, bem como baixa resistência térmica e baixa resistência à radiação ultravioleta (UV). Estas duas últimas limitações estão associadas diretamente com a resistência intrínseca do material polimérico ao ataque de agentes que promovem a perda irreversível das propriedades ou perda da funcionalidade do produto. Para alguns polímeros, especificamente para o polipropileno, estas limitações têm restringido o seu emprego a aplicações livres de grandes solicitações mecânicas. Entretanto, o contínuo acréscimo na capacidade de produção e, conseqüentemente, a redução do custo final do polímero, têm se tornado um atrativo adicional considerável na busca de meios de se eliminar ou minimizar estas limitações.

Polímeros sintéticos apresentam uma gama muito grande de aplicações e, em muitas delas, eles são expostos ao meio exterior. Como exemplo, podemos citar os plásticos, compósitos e fibras sintéticas utilizados na indústria naval, aeronáutica e automobilística, e os destinados à agricultura, telecomunicações, construção civil, etc. Em quaisquer destas aplicações, existe um interesse natural quanto ao aumento da durabilidade dos materiais, particularmente porque se o tempo de vida pode ser previsto, sua manutenção e reposição podem ser planejadas.

O procedimento mais empregado atualmente para a melhoria da resistência do material polimérico frente ao ataque de agentes externos é a incorporação de determinados compostos químicos, cuja finalidade é diminuir a intensidade dos fenômenos degradativos por meio de uma série de mecanismos de estabilização. Isto tem sido conseguido graças ao estudo e desenvolvimento de estabilizantes, que garantem um elevado tempo de vida para uma gama muito grande de materiais poliméricos, eliminando assim suas limitações em relação aos outros materiais.

Em geral, a degradação dos materiais poliméricos pode ocorrer como resultado de uma agressão química e/ou física do meio, ou ainda pode ser causada por uma combinação de agentes degradantes, envolvendo diversos mecanismos químicos e/ou mecânicos. Por exemplo, muitos polímeros são propensos à degradação causada pelas intempéries na qual reações fotoquímicas, envolvendo fótons da luz ultravioleta solar e oxigênio atmosférico, levam à cisão da cadeia. O fenômeno de degradação térmica é, também, de fundamental importância durante o uso dos polímeros. Todos os polímeros orgânicos são sensíveis à temperatura, sendo que esta sensibilidade varia profundamente com o tipo de estrutura química das cadeias.

Existem muitas evidências de que o mais importante fator ambiental responsável pela degradação de materiais poliméricos é a radiação solar, ou melhor, a radiação UV presente no espectro solar, uma vez que, quando a energia solar é recebida pelo solo terrestre, esta contém radiações que variam seu conteúdo energético e sua intensidade relativa. A absorção de luz provoca uma transição eletrônica entre dois níveis de energia da molécula, que a está absorvendo, gerando estados excitados. Um dos processos para dissipar a energia adicional destes estados é a desativação pelo rearranjo na estrutura molecular dos polímeros.

O mecanismo químico que ocorre durante o processo de degradação térmica é, muitas vezes, diferenciado do processo fotodegradativo. Sabe-se que a temperatura pode influenciar significativamente na velocidade das reações químicas, incluindo reações de oxidação e reações fotoquímicas. Como a radiação solar é a principal fonte de calor terrestre, observa-se também uma

dependência da temperatura em relação à latitude e estações do ano, embora outros fatores como o vento e proximidade de oceanos sejam também relevantes.

Os métodos de determinação da resistência ao intemperismo natural de polímeros, envolvem dois problemas cruciais:

- a - A determinação de condições experimentais, isto é, a seleção dos fatores externos que degradam o polímero;
- b - A elaboração de uma série de medidas físico-químicas e mecânicas para o estabelecimento de um critério adequado para avaliação da degradação.

No caso da degradação termooxidativa, existem alguns métodos rápidos e práticos que podem dar uma idéia da durabilidade de um determinado material, que estará sujeito a elevadas temperaturas durante seu uso. Estes métodos são, na sua maioria, baseados em técnicas de Análise Térmica, como por exemplo a medida do OIT (Tempo de Indução Oxidativa) e do OOT (Temperatura de Início de Oxidação), obtidas pela técnica DSC. OIT e OOT são parâmetros que podem ser utilizados, de forma comparativa, para predição da estabilidade térmica de diferentes materiais.

Quanto se fala em degradação fotooxidativa, é preciso recorrer a métodos mais caros e demorados que simulam, de forma acelerada, as condições de radiação solar a que o material será submetido em campo. Por exemplo, o envelhecimento acelerado em Weather-ometer, com acompanhamento da variação de propriedades mecânicas, é a ferramenta mais utilizada para o estudo da estabilidade à luz UV de polímeros.

A não disponibilidade de métodos mais rápidos e baratos para avaliação da estabilidade à luz UV motivou a proposta de tema para esta dissertação de mestrado, que tem como objetivo utilizar a Fotocalorimetria Diferencial (DPC) para a medida do OIT e OOT na presença desta fonte de luz. Como se trata também de uma técnica termo-analítica, a expectativa é avaliar a estabilidade térmica e à luz UV de forma concomitante.

1.2 POLIPROPILENO

O polipropileno é um dos termoplásticos que têm registrado maior crescimento nos mercados brasileiro e mundial nos últimos anos. Caracteriza-se por apresentar baixa densidade (menor que a dos polietilenos), equilíbrio entre resistência ao impacto e rigidez, resistência à distorção em altas temperaturas e ao ataque de agentes químicos e excelente formação para fios e fibras. Estas características e o seu baixo custo fazem com que o polipropileno tenha uma gama muito grande de aplicações, tais como: sacarias para alimentos; cordas de uso naval e doméstico; fibras para carpetes, confecção e roupas hospitalares descartáveis; utilidades domésticas; componentes de eletrodomésticos; embalagens rígidas para alimentos, cosméticos, produtos de higiene, limpeza e farmacêuticos; embalagens flexíveis para alimentos; perfis para indústria eletroeletrônica; peças para a indústria automobilística; chapas lisas e corrugadas e tubos para construção civil ¹.

O polipropileno é um polímero formado por cadeias contendo apenas átomos de carbono e hidrogênio e pode ser classificado, quanto à sua conformação estereoquímica, em atático, sindiotático e isotático, conforme desenho esquemático mostrado na Figura 1. Os dois últimos, de maior aplicabilidade, são obtidos através da polimerização do propeno utilizando-se catalisadores estereoespecíficos do tipo Ziegler-Natta. O polipropileno isotático (PPI), utilizado neste trabalho, sem dúvida é o que tem maior interesse prático por ser altamente cristalino, apresentar o maior ponto de fusão dentre as poliolefinas e ser rígido e insolúvel à temperatura ambiente ².

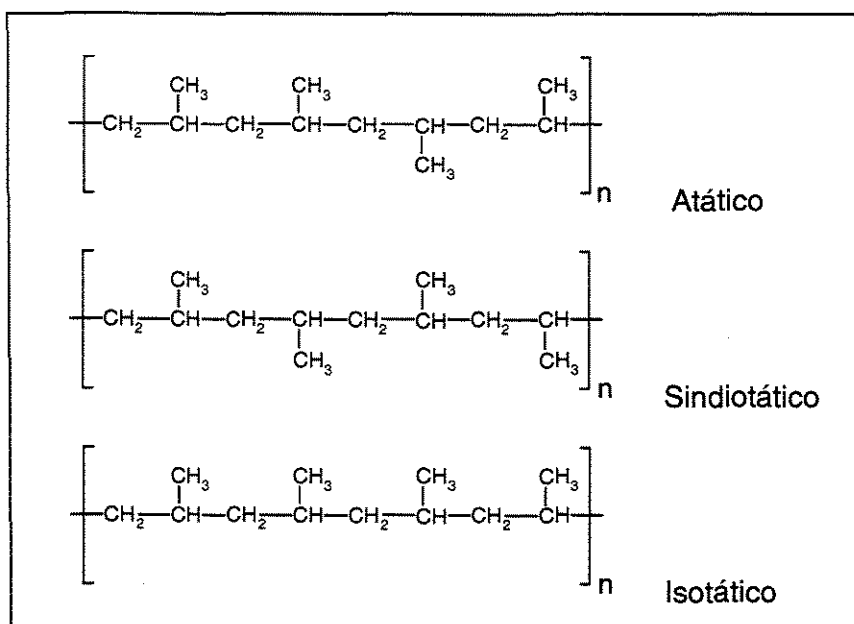


Figura 1 – Representação esquemática das conformações estereoquímicas do Polipropileno.

Apesar de sua alta versatilidade, o polipropileno, assim como a maioria dos materiais poliméricos, apresenta como principal desvantagem, em relação aos outros tipos de materiais, uma baixa estabilidade térmica e pequena resistência à radiação ultravioleta. Esta vulnerabilidade intrínseca faz com que os materiais poliméricos, quando não aditivados com estabilizantes específicos, sejam altamente susceptíveis à degradação durante o seu processamento e o seu período de vida útil.

1.3 DEGRADAÇÃO OXIDATIVA

Os dois tipos principais de degradação de polímeros, classificadas de acordo com o mecanismo, são a degradação fotooxidativa e a termooxidativa³. Nos dois casos, ocorrem mudanças nas propriedades físicas do polímero

causadas por quebras de ligações químicas da cadeia polimérica principal e subsequente reação em cadeia com oxigênio gasoso.

A degradação oxidativa tem uma importante função no envelhecimento dos polímeros. Por envelhecimento entende-se degradação lenta (meses e anos), influenciada pela luz, ar, CO₂ e água, que resulta na perda das propriedades mecânicas até a sua completa destruição. Com a maioria dos polímeros, os resultados do envelhecimento são amarelamento e perda de brilho.

Nem todos os polímeros são igualmente sensíveis à oxidação. Alguns deles, tais como o polimetacrilato de metila e o poliestireno cristal, demonstram razoável estabilidade também sob processamento; enquanto que outros, como o polipropileno ou borrachas sintéticas, devem ser estabilizados sistematicamente para suportar a etapa de processamento e aumentar o seu tempo de vida útil ³.

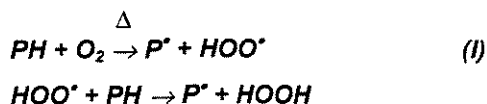
A degradação oxidativa pode ocorrer:

- Na etapa final de produção;
- Durante o processamento, devido às elevadas temperaturas envolvidas;
- Durante a aplicação final, na presença de luz ou calor.

Os mecanismos simplificados da termooxidação e fotooxidação do polipropileno são mostrados a seguir ^{4, 5, 6} (onde PH = cadeia polimérica) e são similares ao mecanismo de oxidação de polímeros proposto há cerca de 40 anos por Bolland & Gee ⁷, que realizaram testes cinéticos em hidrocarbonetos saturados de baixa massa molar na fase líquida com oxigênio.

Termooxidação

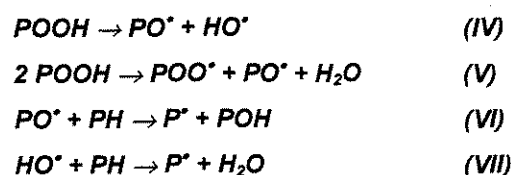
1) Iniciação



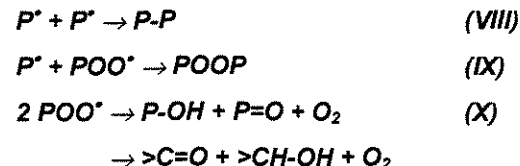
2) Propagação (Conversão de radicais)



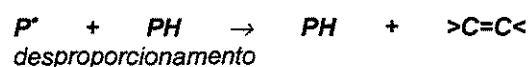
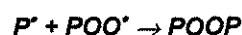
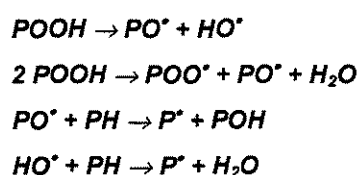
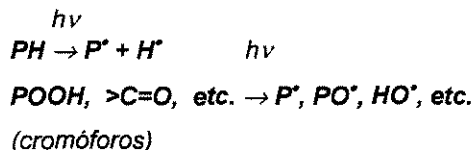
3) Ramificação



4) Terminação



Fotooxidação



Estes dois processos podem ocorrer simultaneamente, dependendo das condições do ambiente ao qual o material estará exposto. Existem evidências que os hidroperóxidos formados na termo oxidação, durante o processamento das poliolefinas, atuam como cromóforos importantes na foto oxidação ⁸.

A diferença básica entre termo oxidação e foto oxidação está na etapa de iniciação. O processo foto oxidativo tem caráter auto-acelerativo mais acentuado do que a termo oxidação, já que os grupos cromóforos incorporados ao polímero durante a síntese, processamento e armazenamento absorvem muito mais luz UV do que o polímero original. A iniciação da foto oxidação consiste principalmente na decomposição destes cromóforos ³.

Os mecanismos da termooxidação e da fotooxidação sugerem que os radicais $P^\bullet$ e $POO^\bullet$ formam o pilar da reação em cadeia. O estágio de propagação (II) ocorre rapidamente, enquanto que a etapa (III) é determinante, portanto, a concentração de $POO^\bullet$ será maior (em presença de oxigênio) do que $P^\bullet$. Na reação (IV), a decomposição monomolecular dos hidroperóxidos necessita de elevada energia de ativação e se torna importante somente em temperaturas superiores a 150°C ou sob incidência da luz.

As reações de ramificação (IV) e (V) formam radicais $PO^\bullet$ e $HO^\bullet$ que podem atacar a cadeia polimérica (VI e VII), assim como o radical $POO^\bullet$. Estas reações de ramificação conferem o caráter autocatalítico da oxidação de poliolefinas⁹.

1.4 SISTEMAS DE ESTABILIZAÇÃO

A melhor maneira de retardar o início da degradação e, portanto, aumentar a expectativa de vida útil dos materiais poliméricos, é a adição de pequenas quantidades de estabilizantes à matriz polimérica. Estes compostos químicos atuam de diferentes maneiras, de acordo com o mecanismo de degradação. Os principais tipos de estabilizantes, quanto à sua forma de atuação, são os seguintes: bloqueadores e absorvedores de luz UV, desativadores de estados excitados, decompositores de hidroperóxidos e bloqueadores de radicais livres.

Os bloqueadores de radicais livres, conhecidos como antioxidantes primários, interrompem a reação de propagação (reação III) no processo de termooxidação ao reagirem, de maneira competitiva, com os radicais $POO^\bullet$. A principal classe química destes estabilizantes é a dos fenóis estericamente impedidos e a reação simplificada de sua forma de atuação é mostrada na Figura 2.

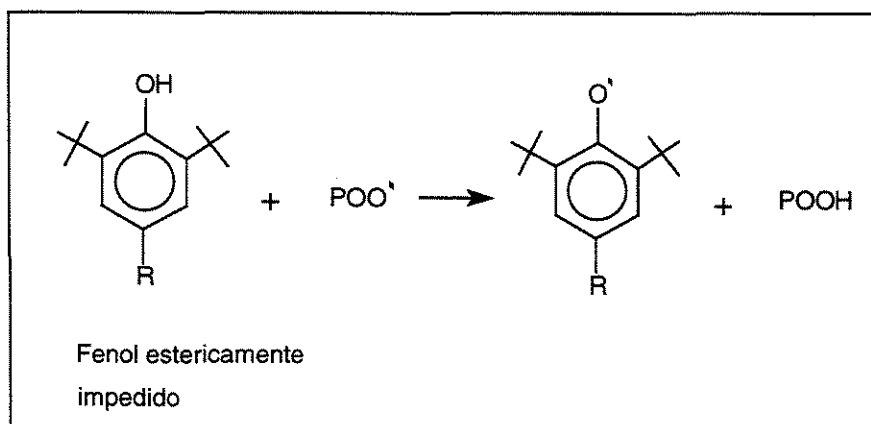


Figura 2 – Mecanismo simplificado de atuação dos antioxidantes primários.

Já os antioxidantes secundários, tioéteres e fosfitos, reagem com hidroperóxidos por um mecanismo iônico para formar não radicais, interrompendo a reação de ramificação (IV). O mecanismo de proteção dos antioxidantes secundários é mostrado na Figura 3. A combinação destes dois tipos de estabilizantes térmicos é muito freqüente devido ao efeito sinérgico desta mistura⁹. O antioxidante secundário atua principalmente na etapa de processamento do polímero e, desta forma, evita o consumo prematuro do antioxidante primário, que é mais efetivo na etapa de uso final do material.

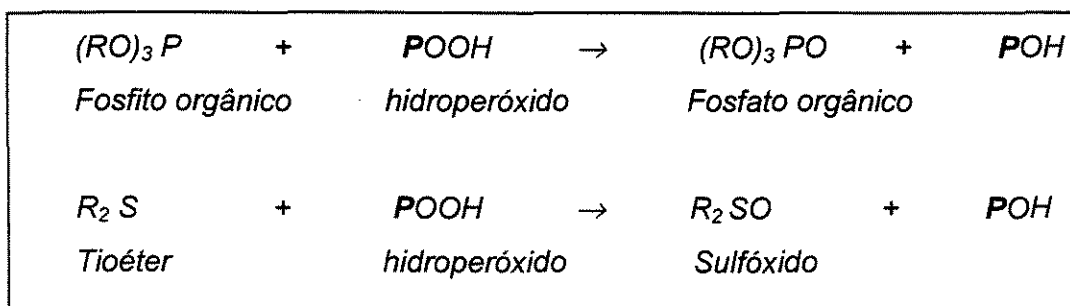


Figura 3 – Mecanismo simplificado de atuação dos antioxidantes secundários.

A estabilização de polímeros quanto à luz UV é também possível via bloqueadores de radicais livres, em analogia ao processo termooxidativo. As aminas estericamente impedidas, denominadas HALS (“Hindered Amine Light Stabilizers”), são os melhores representantes desta classe de estabilizantes devido à sua eficiência, principalmente para poliolefinas. O exato mecanismo de estabilização não foi ainda completamente compreendido; porém, acredita-se que a formação de radicais nitróxidos, durante condições de fotooxidação, é o principal meio de estabilização. Estes radicais rapidamente capturam macroradicais alquila, dando origem a éteres de hidroxilamina. Na sequência, os éteres intermediários reagem com os radicais peróxidos, interrompendo o processo degradativo e regenerando os radicais nitróxidos, conforme mostra a Figura 4. O processo de auto-regeneração e os outros mecanismos reacionais, incluindo reações com hidroperóxidos, parecem ser os principais fatores que determinam a alta eficiência alcançada por estes estabilizantes ¹⁰.

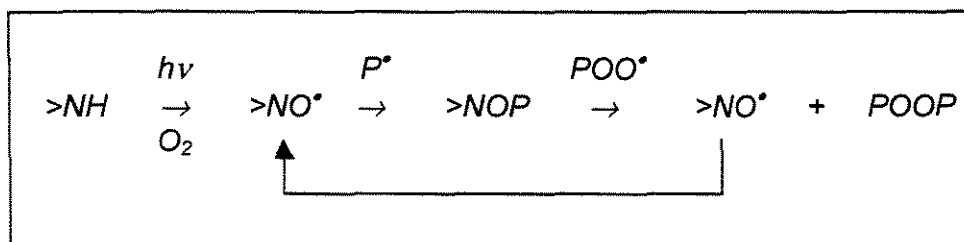


Figura 4 – Mecanismo de atuação de estabilizantes à luz (“HALS”).

Quando dois ou mais estabilizantes são incorporados a um polímero, podem ocorrer diferentes interações, dependendo da estrutura e da reatividade das espécies formadas ³:

- Efeito aditivo: quando a estabilização alcançada pelo sistema polimérico é a soma da estabilização oferecida pelos estabilizantes separadamente;
- Efeito antagônico: quando a estabilização alcançada pelo sistema polimérico é menor que a soma da estabilização oferecida pelos estabilizantes separadamente;

- c) Efeito sinérgico: quando a proteção oferecida ao sistema polimérico é superior à soma da estabilização dada pelos estabilizantes separadamente.

Os estabilizantes derivados de aminas estericamente impedidas (“HALS”) têm mostrado interações negativas com antioxidantes primários fenólicos e, conseqüentemente, efeitos antagônicos têm sido encontrados^{11, 53, 54}.

A escolha do melhor sistema de estabilização, para um determinado polímero e sua aplicação, é uma tarefa árdua e que vem exigindo intensos estudos dos pesquisadores, principalmente no desenvolvimento e aperfeiçoamento de métodos de ensaio que possam dar respostas rápidas e seguras quanto à expectativa de vida do polímero.

1.5 DSC

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica termo-analítica que mede a temperatura ou o fluxo de calor associados com transições em materiais, como uma função do tempo ou temperatura. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre as transformações físico-químicas envolvidas em processos endotérmicos ou exotérmicos, ou com mudança de capacidade calorífica. Estas informações são úteis para a caracterização de materiais (polímeros, metais e cerâmicos) através de medidas de propriedades específicas, tais como: transição vítrea, estabilidade térmica, estabilidade oxidativa, porcentagem de cristalinidade, cinética de reações, entalpia de fusão e de reação, pureza, grau de cura, velocidade de cura, pontos de fusão e ebulição, calor específico, etc.^{12, 13}.

O equipamento consiste basicamente de uma célula que pode ser de dois tipos: célula DSC por *Fluxo de Calor* ou célula DSC por *Compensação de Potência*. O primeiro tipo, mais usual e utilizado neste trabalho, consiste de um disco termoeletrico de constantan que permite a transferência de calor para amostra e para a referência. Uma “panela” de alumínio contendo a amostra e a referência (panela vazia) são colocadas sobre duas plataformas no disco de constantan e, quando o calor é transferido através deste disco, a diferença entre o

fluxo de calor da amostra e da referência é medido por um conjunto de junções de termopares colocados sob as plataformas, conforme mostra o desenho esquemático da Figura 5 ¹⁴. No caso da célula DSC por *Compensação de Potência*, é medido o calor fornecido para a amostra ou para a referência, necessário para manter as condições isotérmicas entre as duas posições do forno.

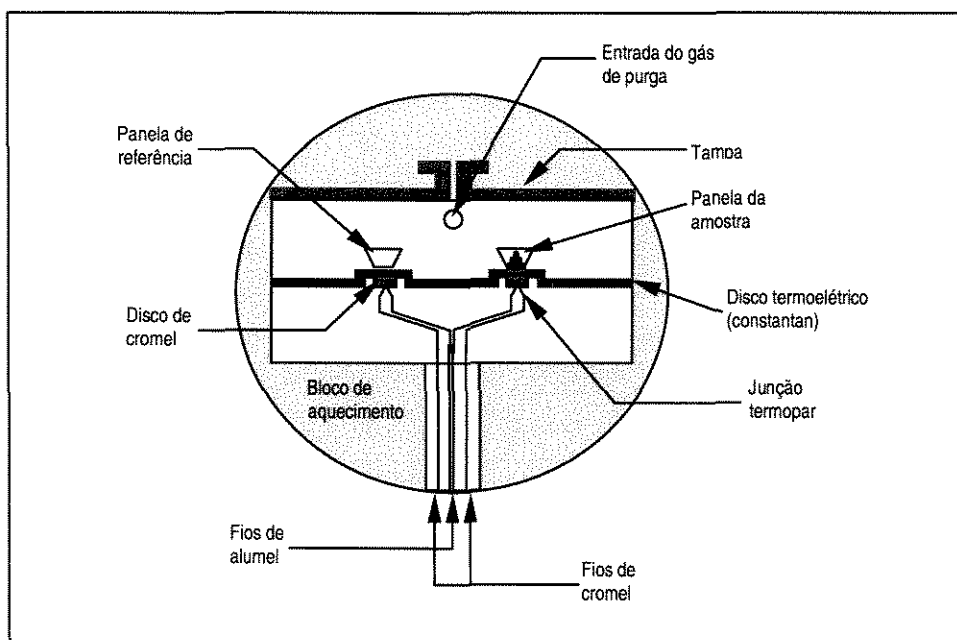


Figura 5 – Desenho esquemático de uma célula DSC.

1.6 DPC

O recente desenvolvimento da técnica da Fotocalorimetria Diferencial (DPC) foi fruto da crescente utilização de processos fotoquímicos aplicados às reações de polimerização/reticulação e, conseqüentemente, da necessidade de um melhor entendimento e otimização destes processos. O maior campo de aplicação do DPC é a caracterização de materiais fotossensíveis usados na fabricação de diversos produtos, tais como: revestimentos (para papel, madeira, plásticos, metais, fibras ópticas), filmes (fotolitografia, máscaras de solda,

isolantes elétricos), adesivos, resinas odontológicas, fotoiniciadores, tintas para impressão, pigmentos, vernizes, etc.^{15, 16, 17, 18, 19, 20, 21}.

O Fotocalorímetro é composto por uma unidade clássica de um Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC), com uma fonte de luz UV-visível (lâmpada de alto vapor de Xe ou de Hg) montada no topo do equipamento²² (Figura 6).

A luz incidente é focalizada sobre a célula de medida (referência e amostra) do DSC passando por um espelho intermediário a um ângulo de 45° e depois por lentes e filtros que impedem a emissão de raios infravermelhos, os quais podem provocar o aquecimento da amostra. Uma atenção especial deve ser dada à homogeneidade do fluxo luminoso incidente e de sua distribuição sobre a célula de medida, para isso pode ser utilizada uma sonda radiométrica para a medida da irradiância. O tempo de exposição da amostra à luz UV-visível é controlado pelo obturador que é comandado automaticamente pelo computador acoplado ao DSC.

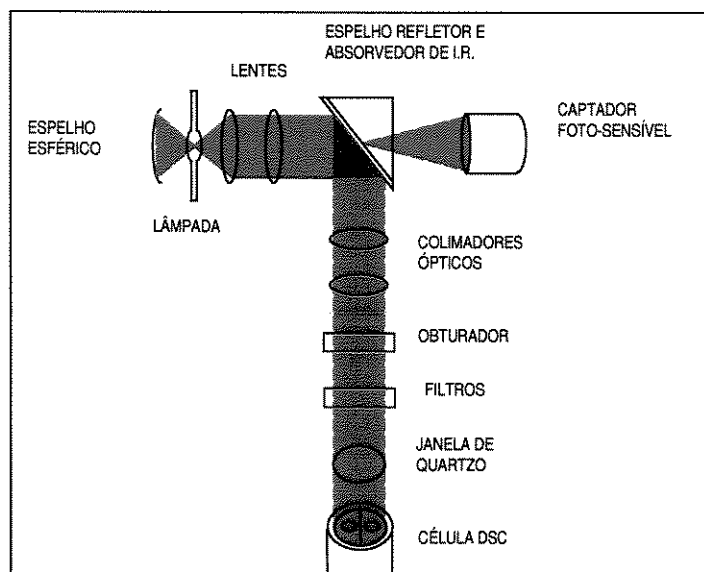


Figura 6 – Esquema óptico do DPC.

1.7 OIT

O Tempo de Indução Oxidativa (OIT – *Oxidation Induction Time*) é um tipo de ensaio acelerado que é muito usado para comparação da resistência relativa

de materiais poliméricos à termooxidação. O teste consiste basicamente em aquecer a amostra até uma temperatura, normalmente acima do seu ponto de fusão (200°C para poliolefinas), em uma célula DSC. Uma vez atingido o equilíbrio térmico, a atmosfera do forno é mudada de nitrogênio (inerte) para oxigênio (oxidante) e o tempo a partir deste instante, até o início do pico exotérmico de oxidação do polímero, é o chamado OIT. A Figura 7 ilustra uma curva DSC típica usada para obtenção do OIT.

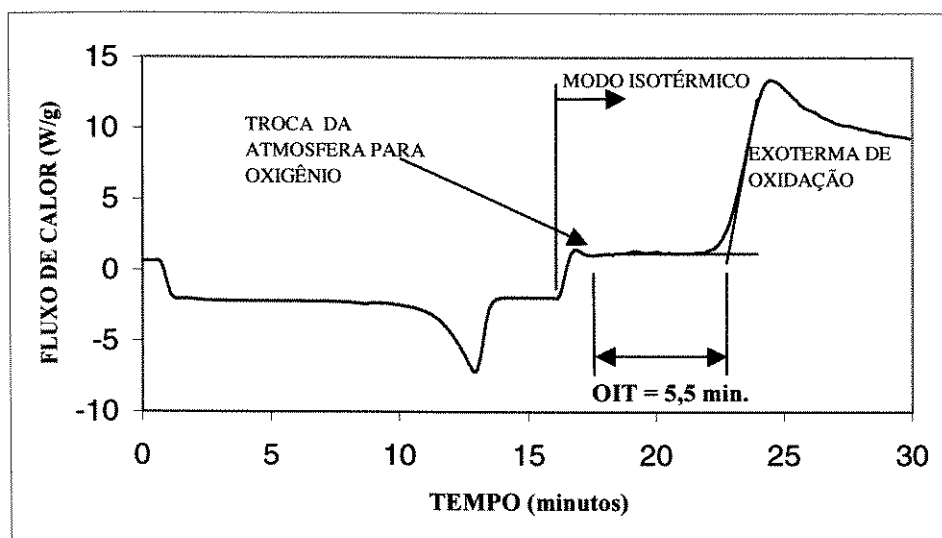


Figura 7 – Curva DSC com ilustração da medida do OIT.

O procedimento de medida do OIT foi desenvolvido inicialmente por Gilroy e colaboradores ²³, no Bell Labs, para avaliação da resistência à oxidação do polietileno usado como isolante de fios e cabos telefônicos. O método foi então padronizado pela Western Electric Specification e mais tarde pela ASTM ²⁴, sendo que a influência dos seus parâmetros de ensaio foram exaustivamente analisadas ^{25, 26, 27}. Os produtores de poliolefinas começaram a utilizar o OIT para outras aplicações como, por exemplo, controle de matérias primas e do produto acabado e este método começou a se difundir para outros segmentos industriais, tais como: fabricantes de tubos e conexões, lubrificantes, combustíveis, óleos, graxas, etc. ^{28, 29, 30, 31, 32, 33}.

O OIT é muitas vezes usado como uma medida da eficiência do pacote de antioxidantes adicionado ao polímero para aumentar o seu tempo de vida. Esta eficiência, no entanto, é altamente dependente da temperatura do teste, devido a inúmeros fatores, tais como: mudança de mecanismo de degradação, perda de antioxidantes por volatilização a altas temperaturas, etc. Para minimizar a influência destes fatores, uma situação ideal seria abaixar a temperatura de teste para próximo da temperatura de uso do material, porém, o tempo de ensaio seria muito alto e inviabilizaria a sua execução ³⁴.

O recente desenvolvimento de células de DSC pressurizadas (PDSC), tem permitido a diminuição do tempo de ensaio, mesmo a baixas temperaturas, pelo aumento da pressão de oxigênio sobre a amostra ³⁵.

1.8 OOT

Outro tipo de ensaio acelerado utilizado para avaliação da estabilidade oxidativa de materiais poliméricos é a medida da Temperatura de Início da Oxidação (OOT - *Oxidation Onset Temperature*) feita através de uma varredura dinâmica no DSC. O método consiste basicamente em aquecer a amostra em atmosfera oxidante (oxigênio), com uma taxa de aquecimento constante, até o aparecimento do pico exotérmico de oxidação do polímero. OOT é a temperatura obtida pela interseção das tangentes traçadas a partir da linha de base e da linha ascendente no pico exotérmico de oxidação, conforme mostrado na Figura 8 a seguir.

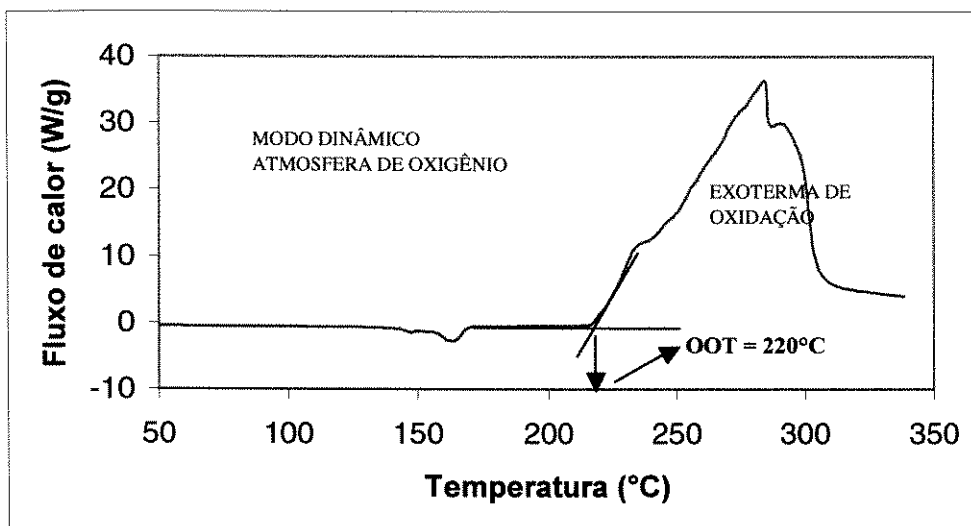


Figura 8 – Curva DSC com ilustração da medida do OOT.

De maneira similar ao OIT, quanto maior o valor do OOT, maior será a resistência do polímero à oxidação. Esta técnica já vem sendo utilizada há algum tempo para a avaliação de desempenho de antioxidantes^{36, 37}, principalmente na indústria de óleos lubrificantes, sendo um método de ensaio padronizado pela ASTM³⁸.

O OOT apresenta a vantagem, em relação ao OIT, de ser um método de ensaio mais rápido, mas, como todo teste acelerado, não pode ser utilizado de maneira absoluta, apenas para fins comparativos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

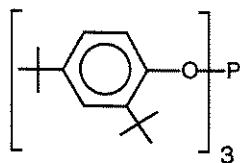
2.1 MATERIAIS

O polímero base empregado neste trabalho foi o Polipropileno Isotático (H301® homopolímero da OPP Química S.A.), cujas características básicas são as seguintes ¹:

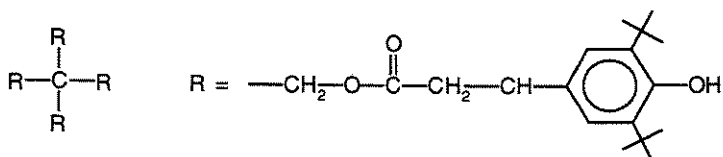
- Índice de fluidez (230°C/2,16 kg) = 10 g/10 min.
- Densidade (23°C) = 0,905 g/cm³
- Módulo de Flexão, 1% secante = 1,13 GPa
- Resistência à Tração no Escoamento = 32 MPa
- Alongamento no Escoamento = 11 %
- Dureza Rockwell = 93 R
- Resistência ao Impacto IZOD a 23°C = 34 J/m
- Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 1820 kPa = 59 °C
- Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 455 kPa = 90 °C
- Temperatura de Amolecimento Vicat – 1Kg = 154 °C

O polipropileno H301®, na forma de “pellets”, contém um sistema de estabilização básico para prevenir a degradação durante o seu posterior processamento, constituído de um antioxidante primário (Irganox 1010®) e um secundário (Irgafos 168®), porém, com concentrações desconhecidas. Na etapa de processamento, item 2.2, foi adicionada ao polímero uma quantidade conhecida de Irganox 1010® e de um estabilizante à luz UV (Chimassorb 944®).

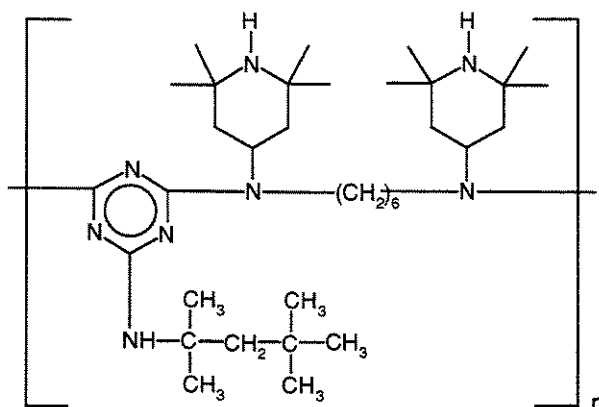
Irgafos 168®, Irganox 1010® e Chimassorb 944® são nomes comerciais de aditivos da Ciba-Geigy, o primeiro um antioxidante secundário do tipo fosfito, o segundo, um antioxidante primário fenólico e o último, um estabilizante à radiação UV do tipo amina estericamente impedida. As fórmulas estruturais destes três compostos são mostradas na Figura 9 a seguir ³⁹:



Irgafos 168®
CAS N° 31570-04-4
M.M. = 647 g/mol



Irganox 1010®
CAS N° 6683-19-8
M.M. = 1178 g/mol



Chimassorb 944®
CAS N° 71878-19-8
M.M. = 2009-3100 g/mol

Figura 9 – Fórmulas estruturais dos estabilizantes utilizados.

2.2 PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

Para a preparação das seis formulações que foram estudadas neste trabalho, utilizou-se uma máquina homogeneizadora do tipo Drais, conforme mostra a foto da Figura 10. Este equipamento consiste de uma cápsula bi-partida, com arrefecimento à água, que contém palhetas que giram com aproximadamente 2.600 rpm (primeira velocidade) e 5250 rpm (segunda velocidade). As velocidades das palhetas tornam o processo de homogeneização extremamente rápido devido ao grande cisalhamento. A primeira velocidade destina-se apenas a tirar o motor do ponto de inércia e a segunda é onde o processo de homogeneização realmente é levado a efeito.

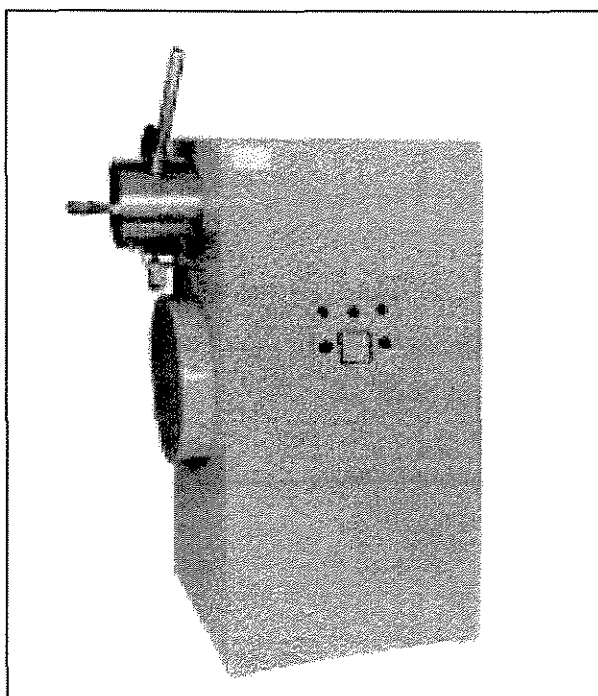


Figura 10 – Foto da máquina homogeneizadora Drais.

Os materiais (PPI na forma de “pellets” e os estabilizantes em pó) foram inicialmente misturados num saco plástico, nas proporções desejadas, e o conteúdo transferido cuidadosamente para o interior da cápsula da Drais. Com o

atrito do material com as paredes da cápsula, devido à alta rotação atingida, o material começa a se fundir. Neste ponto, as palhetas têm dificuldade de girar e o amperímetro do equipamento registra um aumento da corrente necessária para manter o motor na mesma rotação. Neste ponto o equipamento é desligado para evitar um super aquecimento da amostra e, conseqüentemente, uma degradação inicial do material.

Depois de processadas, as formulações, ainda quentes, foram retiradas da Drais, esticadas na forma de um filme grosso, serradas e deixadas resfriar a temperatura ambiente. Em seguida, os pedaços de filmes grossos obtidos foram picotados num moinho, com peneira de malha igual a 3 mm. A partir destes pedaços menores, foram preparados filmes finos circulares (0,25 mm de espessura) com 2 cm de diâmetro, por prensagem a quente (180°C), utilizando-se um acessório do FTIR.

Os filmes finos foram utilizados para a caracterização inicial das amostras e para exposição em Weather-Ometer.

A figura 11, a seguir, mostra a seqüência de preparação das amostras, desde os pedaços obtidos após moagem até os filmes finos de 5 mm de diâmetro usados no DSC.

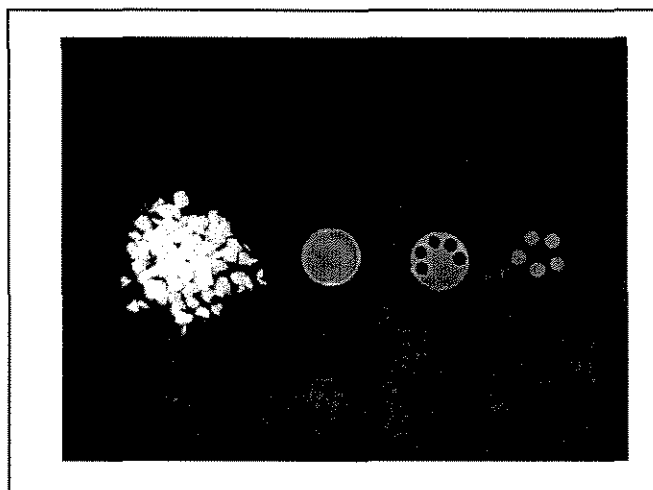


Figura 11 – Etapas de preparação das amostras.

2.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ADITIVOS

Para a determinação do teor real de aditivos incorporados à matriz polimérica, foram realizadas análises por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) e espectroscopia de UV/Visível, nos laboratórios da divisão de aditivos da Ciba-Geigy Especialidades Químicas Ltda.

Os teores de Irganox 1010® e de Irgafos 168® foram determinados por HPLC através de um método de ensaio desenvolvido internamente pela Ciba Geigy ⁴⁰, que consiste basicamente em dissolver o Polipropileno em clorobenzeno, fazer uma precipitação com metanol, injetar o sobrenadante na coluna cromatografica e determinar quantitativamente o aditivo pelo método do padrão interno, através dos diferentes tempos de retenção obtidos .

No caso do Chimassorb 944®, o método utilizado ⁴¹ consiste em dissolver a amostra em decalina, extrair o aditivo da suspensão resultante com ácido sulfúrico diluído e determinar o teor através de espectroscopia de UV/Visível, por comparação com soluções padrão.

2.4 ENVELHECIMENTO ACELERADO EM WEATHER-OMETER (W.O.)

Com o objetivo de estabelecer uma correlação entre os resultados de OIT e OOT com o grau de degradação, as formulações foram envelhecidas artificialmente em Weather-Ometer®. Este equipamento, desenvolvido e fabricado pela Atlas Electric Co., consiste basicamente de um carrossel, onde as amostras são fixadas, que gira em torno de uma lâmpada de arco xenônio, conforme as fotos mostradas na Figura 12 a seguir.

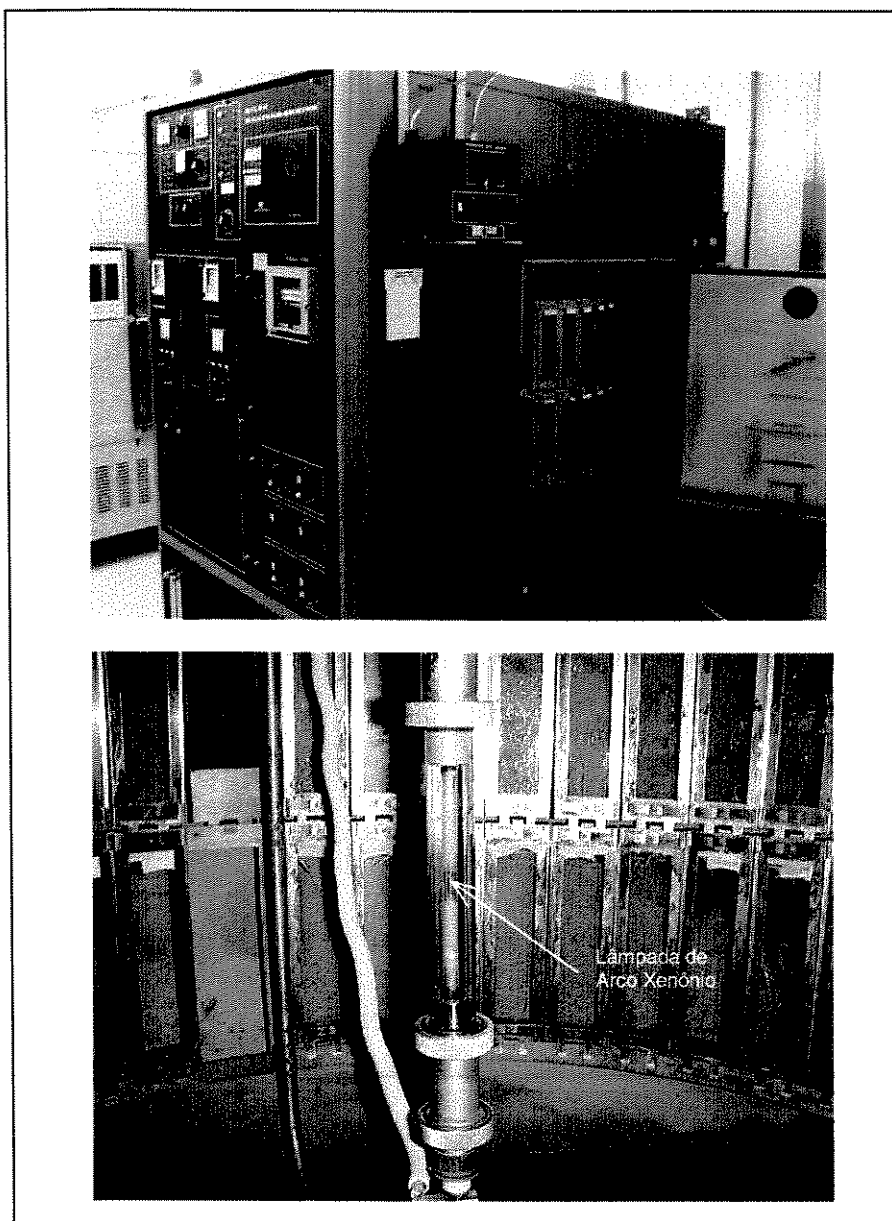


Figura 12 – Fotos do equipamento Weather-Ometer.

As lâmpadas de xenônio, com uma combinação adequada de filtros, são as fontes luminosas artificiais cujo espectro da luz mais se aproxima do espectro da luz solar, por este motivo são as mais utilizadas para simular, em laboratório e de forma acelerada, as condições agressivas de um ambiente externo. A Figura 13 mostra a distribuição espectral de diversas fontes de luz artificiais, comparadas com o espectro da luz solar ⁴².

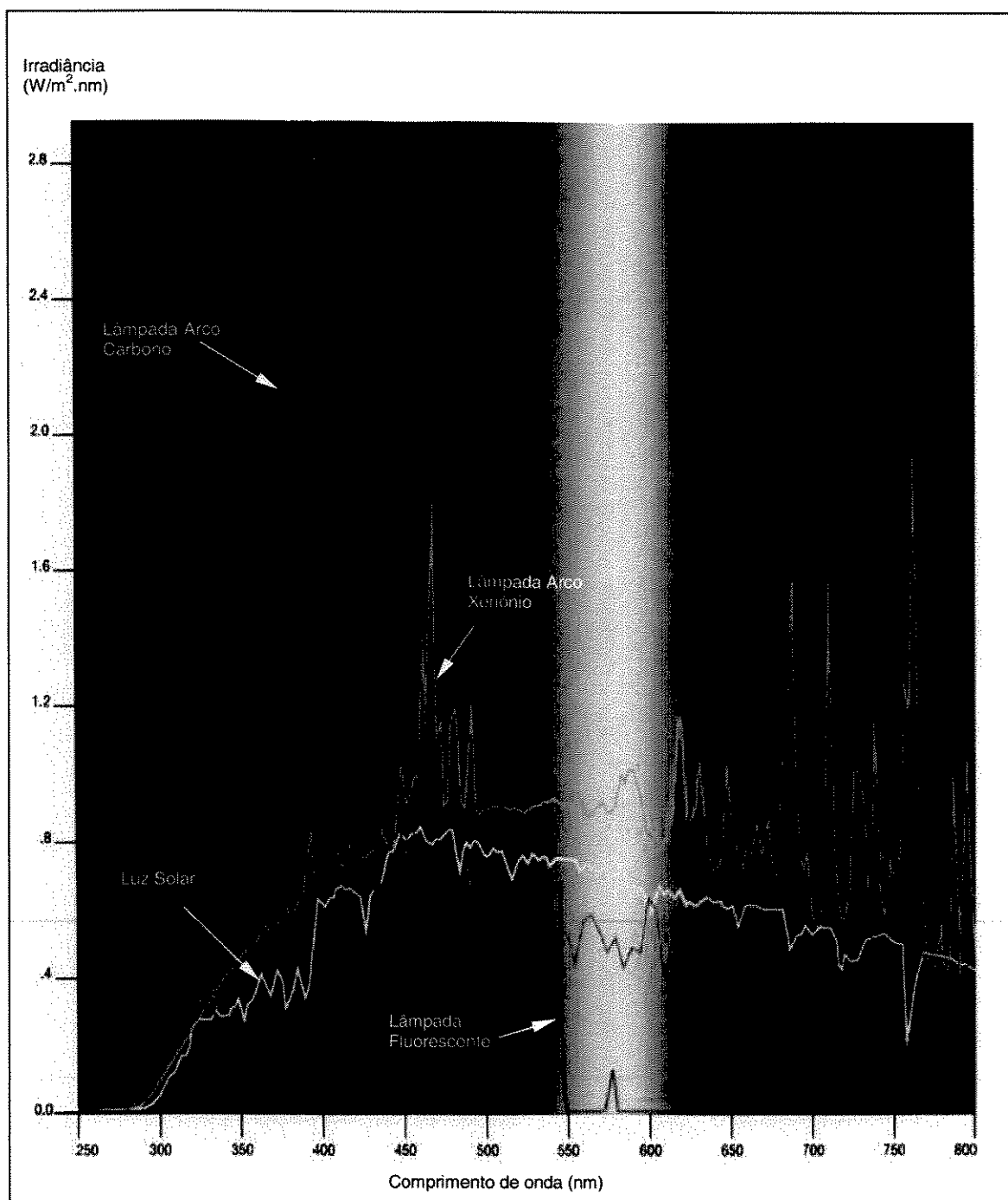


Figura 13 – Espectro da luz solar comparado com diferentes fontes de luz artificiais.

O equipamento utilizado neste trabalho foi um Weather-Ometer modelo Ci65a, cujos parâmetros de ensaio foram ajustados de acordo com a norma ASTM G155⁴³, ciclo 1, e são os seguintes:

- Lâmpada de arco Xenônio de 6500 W;
- Filtros interno e externo de vidro borossilicato;
- Ciclos de 2 horas, sendo 102 min. de luz seguido de 18 min. de luz e “spray” de água;
- Temperatura do painel preto = $(63 \pm 3) ^\circ\text{C}$;
- Irradiância = $0,35 \text{ W/m}^2$ em 340 nm, constante durante todo o período de exposição.

Foram instalados no carrossel do equipamento 7 filmes para cada formulação. Após 50, 100, 200, 400, 800, 1200 e 1600 horas de exposição, um filme de cada formulação foi retirado e analisado em microscópio óptico, para verificação do aparecimento de trincas características da degradação do polipropileno. Nos mesmos filmes foi medido o índice de carbonila e, em seguida, o OIT e o OOT, com e sem a incidência de luz.

2.5 ÍNDICE DE CARBONILA POR FTIR

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que vem sendo muito empregada no estudo da degradação de poliolefinas, principalmente através da determinação semi-quantitativa do crescimento da banda de absorção característica de compostos carbonílicos ($1710 \text{ a } 1730 \text{ cm}^{-1}$). Quanto maior a intensidade desta banda, mais avançado é o estado de degradação do material, pois, como visto anteriormente, a formação de compostos carbonílicos na cadeia polimérica é fruto dos processos termo e fotooxidativos.

O Índice de Carbonila é definido como a relação entre a intensidade de absorção da banda de carbonila e de uma banda de referência característica do polímero avaliado. A banda de referência é utilizada para eliminar os erros

causados pela diferença de espessura dos filmes, pois, pela lei de Lambert-Beer, a absorvância (A) é proporcional à concentração da amostra (C) e ao caminho óptico (L): $A = \alpha L C$ ⁴⁴.

No caso do polipropileno, várias bandas podem ser utilizadas como referência ^{45, 46, 47}. Neste trabalho optou-se pela banda relativa à deformação axial simétrica das ligações C-C, na região de 1165 cm^{-1} , pois esta banda se mostrou mais adequada que as demais para o cálculo do índice de carbonila dos filmes envelhecidos. Desta forma, o Índice de Carbonila, para o polipropileno, foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$IC = A_{1720} / A_{1165}$$

Onde: A_{1720} = altura do pico referente à absorvância em 1720 cm^{-1}

A_{1165} = altura do pico referente à absorvância em 1165 cm^{-1}

O equipamento utilizado neste trabalho foi um FTIR da marca Nicolet 500, e os espectros foram obtidos diretamente dos filmes, antes e após envelhecimento em Weather-Ometer, por transmitância e por reflectância do feixe de infravermelho, com auxílio de um microscópio com cristal de silício, acoplado ao espectrofotômetro. Os espectros por reflectância foram obtidos do lado do filme que foi exposto à lâmpada de UV no Weather-Ometer.

A técnica de reflectância ATR (reflexão total atenuada) consiste basicamente em colocar a amostra em contato direto com um cristal de alto índice de refração, que reflete totalmente os raios infravermelhos. A atenuação do sinal de infravermelho refletido é devida à absorção pela superfície da amostra, o que fornece um meio para obtenção do espectro.

2.6 MICROSCOPIA ÓPTICA

Esta técnica é muito utilizada para a investigação da superfície de materiais opacos à luz visível, como é o caso da maioria dos polímeros, mas recebe a denominação genérica de análise metalográfica já que os metais foram os primeiros materiais a serem examinados por esta técnica.

O sistema óptico e a iluminação são os elementos básicos de um microscópio óptico. A microscopia óptica permite a análise de grandes áreas e é uma técnica de utilização simples, rápida e pouco dispendiosa, apesar de dar informações bastante interessantes quanto à superfície do material, tais como: ocorrência de trincas, fissuras, incrustações, etc.. Por estas razões, a microscopia óptica é, até hoje, uma importante ferramenta para análise do estado de degradação superficial de materiais poliméricos⁴⁸.

Neste trabalho, utilizou-se um microscópio metalográfico Axiophot Zeiss com analisador de imagem acoplado. As imagens foram obtidas com uma lente objetiva para ampliação de aproximadamente 100 vezes, do lado do filme que foi exposto à luz UV.

2.7 OIT / OOT

Para a medida do Tempo de Indução Oxidativa (OIT) e da Temperatura de Início de Oxidação (OOT), com e sem a incidência de luz UV, foi utilizado um equipamento DPC (Fotocalorímetro Diferencial), acoplado a uma base de DSC modelo 910 da TA Instruments, com sistema automático de troca de gases e abertura do obturador, além de aquisição e tratamento dos resultados.

Foi instalada no DPC uma lâmpada de arco Xenônio de 150 W, cuja irradiância média, na faixa de 250 a 425 nm, medida com auxílio de um radiômetro de UV, foi de $(26 \pm 1) \text{ W/m}^2$. Esta lâmpada apresenta uma irradiância mais próxima da lâmpada de Xenônio utilizada no Weather-Ometer, conforme a Figura 12, por este motivo foi a escolhida neste trabalho.

A temperatura do forno do DPC foi calibrada com um padrão de referência (Índio: ponto de fusão = $156,6^\circ\text{C}$) e o fluxo dos gases foi ajustado para um valor constante e igual a 50 mL/min.

As metodologias de ensaio adotadas para a obtenção do OIT e do OOT, com e sem a incidência da luz, são as mostradas na Figura 14, conforme as linhas de programa do equipamento.

Os métodos para obtenção do OIT consistem basicamente das seguintes etapas: 1) não armazenar os dados em disco; 2) selecionar gás 1 (nitrogênio); 3) elevar rapidamente a temperatura do forno para 170 °C (ou 180 °C); 4) deixar estabilizar a temperatura do forno por 5 minutos; 5) ativar o armazenamento dos dados (início da contagem de tempo); 6) troca do gás para 2 (oxigênio); 7) isoterma por 300 minutos (ou até o surgimento da exoterma de oxidação). No caso do método 2, com incidência de luz, acrescentam-se duas etapas onde são comandadas a abertura e o fechamento do obturador, para permitir ou não a passagem de luz.

Os métodos para obtenção do OOT consistem basicamente das seguintes etapas: 1) não armazenar os dados em disco; 2) selecionar gás 1 (nitrogênio); 3) elevar rapidamente a temperatura do forno para 50 °C; 4) ativar o armazenamento dos dados; 5) troca do gás para 2 (oxigênio); 6) fazer uma rampa de aquecimento de 20 °C/min. até 350 °C. No caso do método 4, com incidência de luz, acrescentam-se duas etapas onde são comandadas a abertura e o fechamento do obturador, para permitir ou não a passagem de luz.

<i>Método 1 (OIT sem luz)</i> 1) Data storage: <u>off</u> on 2) Select gas: <u>1</u> 2 (Nitrogênio) 3) Equilibrate at 170.00 °C 4) Iso-track for 5.00 min 5) Data storage: off <u>on</u> 6) Select gas: 1 <u>2</u> (Oxigênio) 7) Iso-track for 300.00 min	<i>Método 2 (OIT com luz)</i> 1) Data storage: <u>off</u> on 2) Select gas: <u>1</u> 2 (Nitrogênio) 3) Equilibrate at 170.00 °C 4) External event: 0 <u>1</u> (abertura do obturador) 5) Iso-track for 5.00 min 6) Data storage: off <u>on</u> 7) Select gas: 1 <u>2</u> (Oxigênio) 8) Iso-track for 300.00 min 9) External event: <u>0</u> 1 (fechamento do obturador)
<i>Método 3 (OOT sem luz)</i> 1) Data storage: <u>off</u> on 2) Select gas: <u>1</u> 2 (Nitrogênio) 3) Equilibrate at 50.00 °C 4) Data storage: off <u>on</u> 5) Select gas: 1 <u>2</u> (Oxigênio) 6) Ramp at 20.0 °C/min. to 350.00 °C	<i>Método 4 (OOT com luz)</i> 1) Data storage: <u>off</u> on 2) Select gas: <u>1</u> 2 (Nitrogênio) 3) Equilibrate at 50.00 °C 4) External event: 0 <u>1</u> (abertura do obturador) 5) Data storage: off <u>on</u> 6) Select gas: 1 <u>2</u> (Oxigênio) 7) Ramp at 20.0 °C/min. to 350.00 °C 8) External event: <u>0</u> 1 (fechamento do obturador)

Figura 14 – Linhas de programa para obtenção do OIT e do OOT.

A rampa de aquecimento utilizada para a medida do OOT, 20 °C/min., foi escolhida em função de um estudo prévio para definir a taxa mais adequada. Foram realizados ensaios em uma amostra sem estabilizantes, com diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 20 °C/min.. Com o resultado deste estudo, observou-se que quanto menor a taxa de aquecimento, menor é o valor de OOT obtido e, portanto, mais próximo é o pico exotérmico de oxidação do pico endotérmico de fusão, dificultando a obtenção da medida do ponto de início da oxidação, conforme pode ser observado na Figura 15 a seguir.

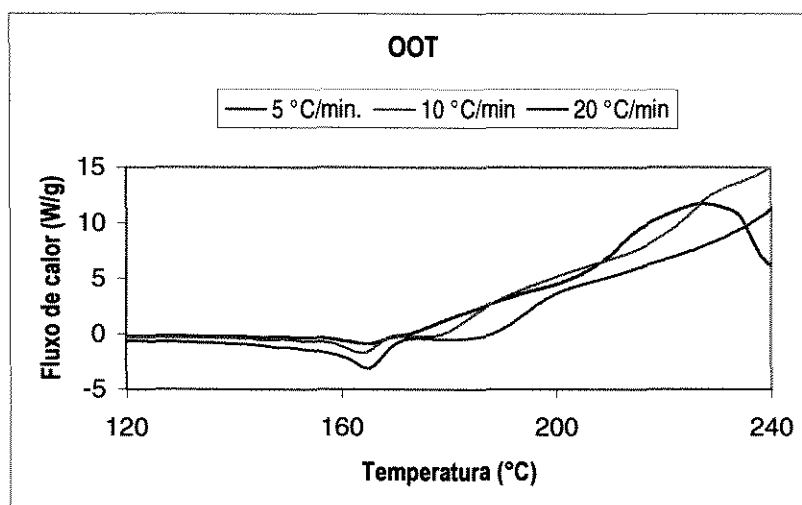


Figura 15 – Medida do OOT do PPI sem estabilizantes, com diferentes taxas de aquecimento.

A medida do OOT utilizando-se uma taxa de aquecimento de 20°C/min. se mostrou mais adequada pois o formato da curva, neste caso, propicia uma melhor definição do ponto de início da oxidação (*Onset*) em relação às outras taxas. Para valores acima de 20°C/min., o processo de oxidação do polímero é tão rápido que a distinção entre uma formulação bem estabilizada de uma mal estabilizada fica difícil pela medida do OOT.

A partir dos filmes preparados no item 2.2, foram estampados discos com o diâmetro exato do porta-amostras do DPC (aproximadamente 5 mm), a fim de se obter uma maior área de contato e de incidência da luz UV. As amostras

assim preparadas foram pesadas (massas em torno de 4,5 mg) e colocadas no forno, assim como um porta-amostras de referência.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIAZAÇÃO INICIAL

3.1.1 Teor de estabilizantes

As quantidades de estabilizantes (Irganox 1010® e Chimassorb 944®) adicionados ao polímero, conforme processamento descrito no item 2.2, foram escolhidas de forma a se obter seis formulações com os teores nominais mostrados na Tabela 1. Estas concentrações de estabilizantes são tipicamente utilizadas para a estabilização do PPi e demais poliolefinas aplicadas em ambientes externos³⁹.

Tabela 1 – Teores nominais das formulações de PPi preparadas (% em massa).

FORMULAÇÃO	PPi	IRGANOX 1010®	CHIMASSORB 944®
A	100	-	-
B	99,85	0,15	-
C	99,55	0,15	0,30
D	99,70	-	0,30
E	99,70	0,15	0,15
F	99,40	0,15	0,45

Porém, devido ao fato de que o polipropileno já apresenta em sua composição um sistema básico de estabilização e, principalmente, porque durante o processamento na homogeneizadora do tipo Drais pode ocorrer o consumo prematuro de estabilizantes ou uma má incorporação dos mesmos, foram medidos os teores reais de estabilizantes presentes nas formulações, por HPLC e espectroscopia de UV/visível, conforme descrito no item 2.3. Os resultados encontrados são mostrados na Tabela 2, a seguir.

Tabela 2 – Teores reais de estabilizantes das formulações de PPI preparadas (% em massa).

FORMULAÇÃO	PPI	IRGAFOS 168®	IRGANOX 1010®	CHIMASSORB 944®
A	99,91	0,07	0,02	-
B	99,94	-	0,06	-
C	99,48	0,09	0,18	0,25
D	99,64	0,08	0,04	0,24
E	99,60	0,10	0,18	0,12
F	99,33	0,08	0,17	0,42

Comparando-se as Tabelas 1 e 2, pode-se perceber que a detecção da presença de Irgafos 168® em praticamente todas as formulações, exceto para a formulação B, confirma a existência do pacote básico de estabilizantes, adicionado ao polipropileno na fabricação, para prevenir a degradação durante o seu posterior processamento.

Observa-se também que foram encontrados maiores teores de Irganox 1010®, em relação aos valores nominais, exceto para a formulação B. Como o Irganox 1010® também faz parte do pacote básico de estabilizantes do PP, era de se esperar que os teores reais deste aditivo fossem realmente maiores que os teores nominais. No caso da formulação B, não foi encontrado Irgafos 168® e a concentração de Irganox 1010® foi muito menor do que a nominal. Isto é um indicativo de que durante o processamento desta formulação houve um consumo considerável destes estabilizantes, provavelmente devido a um tempo maior de mistura na homogeneizadora, em relação às outras formulações. Maiores tempos de mistura implicam em uma permanência maior da massa polimérica no estado fundido e, conseqüentemente, num consumo maior dos estabilizantes de processo.

Com relação ao Chimassorb 944®, para todas as formulações foram encontrados teores menores do que os valores nominais. Este fato pode ser explicado pela transformação rápida dos “HALS” em radicais nitróxidos já nas primeiras etapas do processamento, conforme descrito na literatura^{49 50} ou,

simplesmente, devido a uma perda de aditivo no processo de incorporação na matriz polimérica.

As observações anteriores são fortes argumentos que evidenciam a necessidade de se medir a concentração real de estabilizantes numa determinada formulação, após o processo de incorporação dos aditivos no polímero. Considerar somente os teores nominais, na maioria dos casos, pode levar a conclusões precipitadas e errôneas; por isso, neste trabalho, optou-se pela análise cromatográfica e discussão dos resultados baseada nos teores reais de estabilizantes mostrados na Tabela 2.

3.1.2 OIT

As medidas iniciais de OIT, com e sem a incidência de luz UV, foram realizadas na temperatura de isoterma igual a 170°C, conforme metodologia descrita no item 2.6. Os resultados médios de três análises para cada formulação, bem como a estimativa do desvio padrão dos valores medidos e a queda percentual dos valores médios com luz, em relação aos sem luz, são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados iniciais de OIT a 170°C, para as seis formulações de PPI.

FORMULAÇÃO	OIT A 170°C (minutos)		QUEDA (%)
	SEM LUZ	COM LUZ	
A	15 ± 2	9 ± 1	40
B	131 ± 8	48 ± 2	63
C	291 ± 10	142 ± 22	51
D	38 ± 3	27 ± 5	29
E	342 ± 78	254 ± 37	26
F	278 ± 37	170 ± 5	39

Como pode ser observado, pelos resultados apresentados na Tabela 3, em todas as formulações houve queda nos valores de OIT na presença da luz, confirmando que a radiação UV promove a quebra de ligações químicas no

polímero, com conseqüente aumento de radicais livres formados, um maior consumo de estabilizantes e um menor OIT.

Foram encontrados elevados valores de OIT para todas as formulações com maiores concentrações de Irganox 1010®, chegando até a mais de 5 horas, e altos valores de estimativa de desvio padrão para estas mesmas formulações. Baseado nos valores de OIT obtidos, é possível dividir as formulações em dois grupos; Formulações A, B e D – que apresentam OIT baixo e Formulações C, E e F – que apresentam OIT alto. O primeiro grupo apresenta baixos teores de Irganox 1010® em sua composição, enquanto que o segundo, altos teores (em torno de 0,18 %), o que mostra a dependência do OIT em relação à concentração de antioxidantes primários^{51 52}.

É interessante observar-se o efeito antagônico entre o Chimassorb 944® e o Irganox 1010®, quando se compara os valores obtidos para o OIT sem luz das formulações E, C e F. Estas formulações, nesta ordem, têm praticamente os mesmos teores de Irganox 1010® (0,18 %) e Irgafos 168® (0,09 %) e teores crescentes de Chimassorb 944® (0,12; 0,25 e 0,42 %); porém os valores de OIT sem luz se mostraram decrescentes (342, 291 e 278 minutos). Crouzet e colaboradores⁵³ observaram o mesmo tipo de efeito antagônico quando estudaram a termooxidação do polietileno de baixa densidade. Eles constataram um aumento da formação de grupos carbonílicos e carboxílicos, por FTIR, com a adição de apenas 0,01 % de antioxidante fenólico a uma formulação contendo 0,50 % de HALS secundária, mesmo sistema de estabilização utilizado nesta dissertação. Uma possível explicação para este efeito é a formação de produtos termicamente estáveis pela recombinação dos radicais $>\text{NO}\cdot$ com radicais ciclohexadienonil, ao invés da reação deste último com radicais peróxidos⁵⁴, no mecanismo de atuação dos antioxidantes fenólicos, mostrado na Figura 2 do item 1.3. A competição dos radicais $>\text{NO}\cdot$ com radicais peróxidos, pelos radicais ciclohexadienonil, que explica este efeito antagônico, é esquematizada na Figura 16, a seguir.

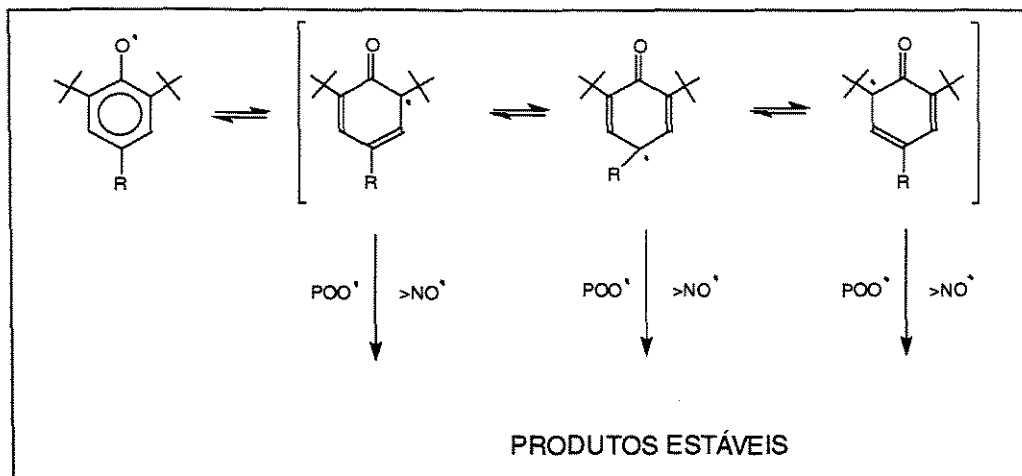


Figura 16 – Mecanismo de competição entre radicais nitróxidos e peróxidos.

Com relação à queda percentual no OIT com luz, em relação ao sem luz, era de se esperar que as menores quedas deveriam estar associadas às formulações com maiores teores de Chimassorb 944®, visto que a atuação deste estabilizante à luz inibe o processo de fotooxidação e, conseqüentemente, aumenta o tempo para início da oxidação. Isto foi observado quando se compararam as formulações com baixos teores de Irganox 1010® (A, B e D). A formulação D com 0,24 % de Chimassorb 944® apresentou uma queda no OIT de 29 %, enquanto que as formulações A e B, sem este estabilizante, apresentaram quedas de 40 e 63 %, respectivamente. No caso das formulações com altos teores de Irganox 1010® (C, E e F) este comportamento não é observado, provavelmente devido ao mesmo efeito antagônico descrito anteriormente.

Em seguida, novos filmes foram preparados e a determinação do OIT foi realizada a 180°C, com o intuito de diminuir o tempo de ensaio, mantendo-se as outras condições. Os resultados médios de três análises para cada formulação, bem como a estimativa do desvio padrão e a queda percentual dos valores com luz, em relação ao sem luz, são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados iniciais de OIT a 180°C, para as seis formulações de PPI.

FORMULAÇÃO	OIT A 180°C (minutos)		QUEDA (%)
	SEM LUZ	COM LUZ	
A	2,2 ± 0,4	1,8 ± 0,1	18
B	25 ± 2	17,3 ± 0,3	31
C	65 ± 11	39 ± 1	40
D	1,8 ± 0,2	1,7 ± 0,1	5
E	75 ± 24	59 ± 17	21
F	36 ± 18	21 ± 8	42

A Figura 17, a seguir, mostra um gráfico com exemplos de curvas DSC obtidas para uma formulação bem estabilizada (E) e uma mal estabilizada (A), apenas para ilustrar a diferença entre os valores de OIT, com e sem luz, entre estes dois extremos.

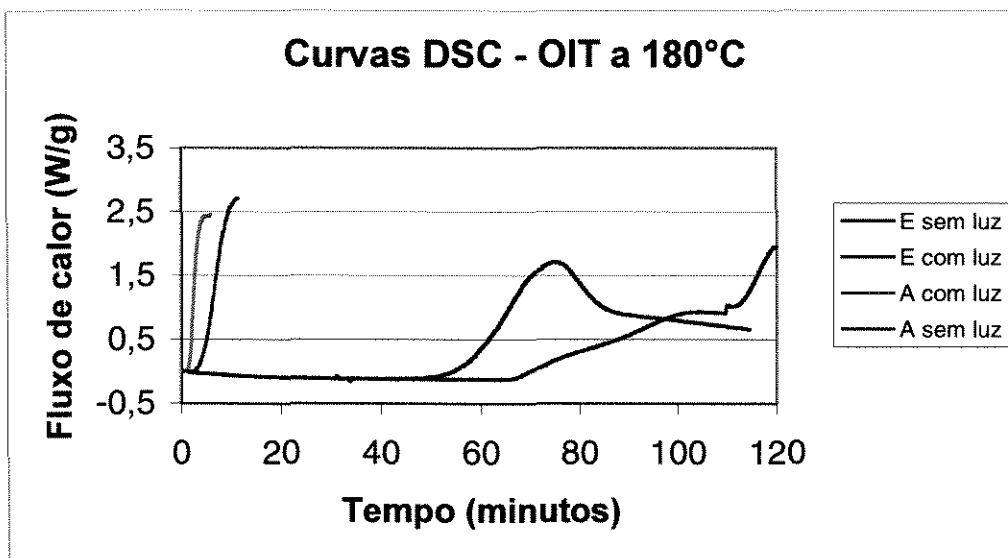


Figura 17 – Curvas DSC (OIT) das formulações A e E.

Através dos resultados da Tabela 4, pode-se observar que em todas as formulações houve queda nos valores de OIT na presença da luz, quando comparado com os valores de OIT sem luz e que os valores de OIT a 180°C, para todas as formulações, diminuiram significativamente em relação aos valores a 170°C, apresentados na Tabela 3.

Os altos valores da estimativa do desvio padrão também foram observados para as formulações C, E e F, devido, provavelmente a uma não homogeneidade da dispersão dos estabilizantes nas formulações.

Dentre todas as formulações, a A e a D apresentaram valores de OIT muito baixos, próximo ao limite de detecção da técnica ($\cong 1$ minuto). Deste modo, os percentuais de queda desta propriedade não devem ser considerados. Quanto à formulação E, esta apresentou a menor queda percentual de OIT em relação às formulações C e F, comportamento este também observado quando as medições de OIT foram realizadas na temperatura de 170°C.

Efeito antagônico entre o Chimassorb 944® e o Irganox 1010® é também observado quando compara-se os valores de OIT sem luz das formulações E, C e F.

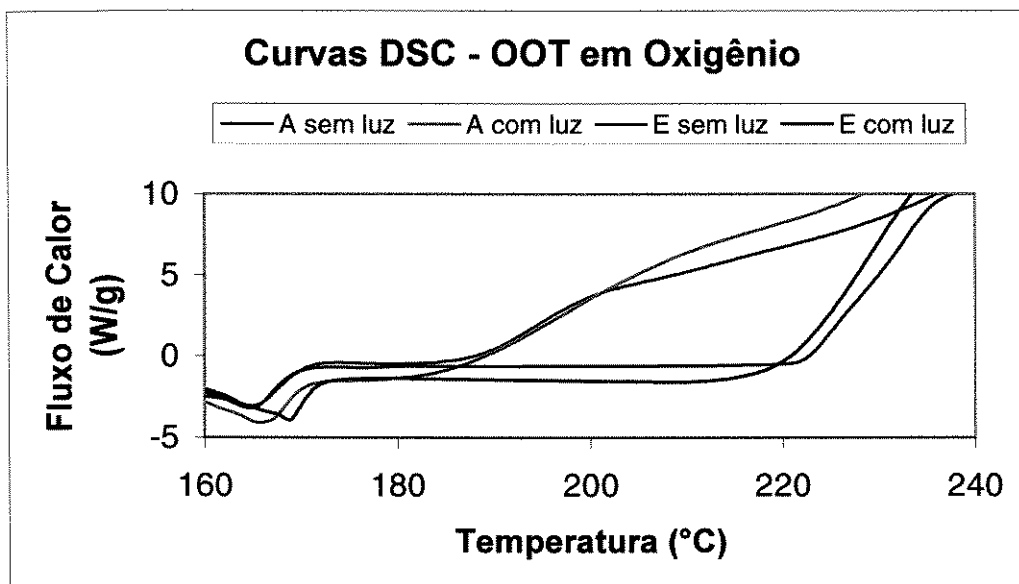
3.1.3 OOT

As medidas iniciais de OOT foram realizadas, com e sem a incidência de luz UV, com taxa de aquecimento de 20°C/min. e atmosfera de oxigênio, conforme procedimento descrito no item 2.6. Os resultados médios de três análises, bem como a estimativa do desvio padrão e a queda percentual dos valores médios com luz, em relação aos sem luz, são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados iniciais de OOT, para as seis formulações de PPi.

FORMULAÇÃO	OOT (°C)		QUEDA (%)
	SEM LUZ	COM LUZ	
A	187 ± 2	185 ± 1	1,1
B	210 ± 1	208 ± 2	1,0
C	217 ± 1	216 ± 2	0,5
D	187 ± 1	184,4 ± 0,2	1,4
E	220 ± 3	219 ± 4	0,5
F	216 ± 2	214 ± 3	0,9

A Figura 18, a seguir, mostra um gráfico com exemplos de curvas DSC obtidas para uma formulação bem estabilizada (E) e uma mal estabilizada (A), apenas para ilustrar a diferença entre os valores de OOT em oxigênio, com e sem luz, entre estes dois extremos.

Figura 18 – Curvas DSC (OOT em O₂) das formulações A e E.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 5, nota-se que para todas as formulações houve uma queda muito pequena nos valores de OOT com a presença da luz, em relação ao OOT sem luz. Isto pode ser explicado pelo fato de que o ensaio é muito mais rápido do que no caso do OIT e, desta forma, o material fica exposto à luz num tempo relativamente curto e não há uma influência significativa deste fator sobre o processo de oxidação do polímero.

Com o objetivo de acentuar a influência da luz sobre o OOT, foram realizadas medidas em ar ao invés do oxigênio, pois espera-se que numa atmosfera menos oxidante ($\approx 21\% \text{ O}_2 + \approx 79\% \text{ N}_2$) a diferença entre os valores de OOT com luz e sem luz sejam maiores, além de aumentar as diferenças entre as formulações menos estabilizadas das mais estabilizadas. Os resultados de OOT em ar estão resumidos na Tabela 6 a seguir.

Tabela 6 – Resultados iniciais de OOT em ar, para as seis formulações de PPI.

FORMULAÇÃO	OOT (°C) em ar		
	SEM LUZ	COM LUZ	QUEDA (%)
A	192	188	2,1
B	212	210	0,9
C	232	231	0,4
D	200	195	2,5
E	234	234	0,0
F	230	228	0,9

OBS.: Em função dos baixos valores de estimativa do desvio padrão observados nos resultados de OOT em Oxigênio, foi realizada apenas uma determinação de OOT em ar para cada caso.

A Figura 19, a seguir, mostra um gráfico com exemplos de curvas DSC obtidas para uma formulação bem estabilizada (E) e uma mal estabilizada (A), apenas para ilustrar a diferença entre os valores de OOT em ar, com e sem luz, entre estes dois extremos.

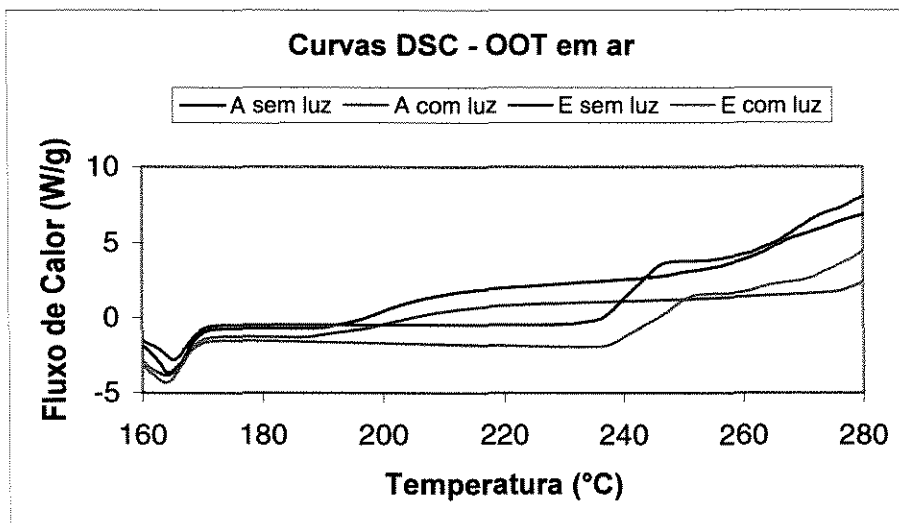


Figura 19 – Curvas DSC (OOT em ar) das formulações A e E.

Como pode ser observado na Tabela 6, as quedas nos valores de OOT com luz em relação aos sem luz, em ar, continuaram muito baixos. Porém, houve uma maior distinção entre os valores de OOT das formulações mais estabilizadas (C, E e F) das menos estabilizadas (A, B e D), quando comparada com os valores de OOT em oxigênio (Tabela 5), como era esperado.

Tanto em oxigênio como em ar, os valores de OOT sem a incidência de luz mostraram resultados bastante similares aos obtidos pelo OIT; ou seja, uma diferença bastante significativa entre dois grupos de formulações, cujas concentrações de estabilizantes térmicos são bem distintas: formulações C, E e F (altos teores de Irganox 1010®) e formulações A, B e D (baixos teores de Irganox 1010®). Portanto, valem as mesmas observações feitas no item 3.1.2.

3.2 ENVELHECIMENTO EM WEATHER-OMETER

As amostras, 7 filmes para cada formulação, foram envelhecidas em Weather-Ometer por 1600 horas, com retiradas parciais em 50, 100, 200, 400, 800 e 1200 horas. Nestas retiradas, foram avaliados o aparecimento de trincas por microscopia óptica, o Índice de Carbonila por FTIR e o OIT / OOT por DSC / DPC.

3.2.1 Microscopia óptica

O aparecimento das primeiras trincas foi observado, por microscopia óptica, nas amostras A e B com apenas 200 horas de envelhecimento em Weather-Ometer, na amostra E com 800 horas, nas amostras C e D com 1200 horas e na amostra F, com 1600 horas, conforme mostram as Figuras 20 a 25. As demais foto-micrografias se encontram em anexo.

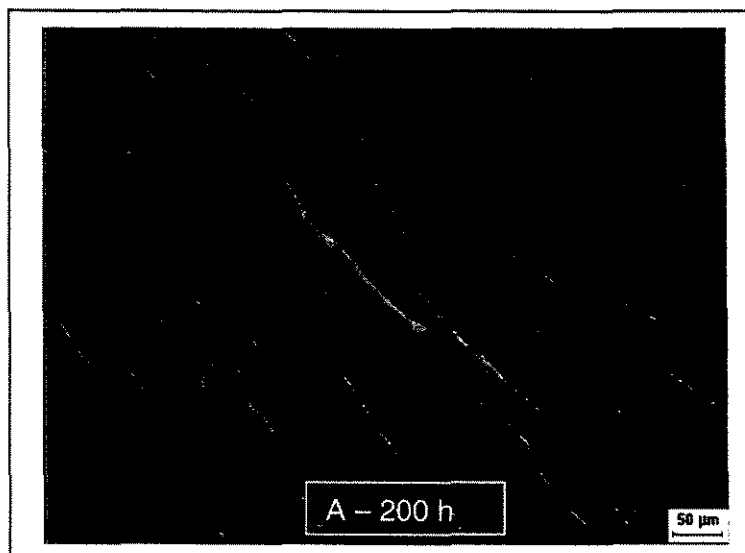


Figura 20 – Foto-micrografia da formulação A, após 200 horas de envelhecimento em Weather-Ometer.

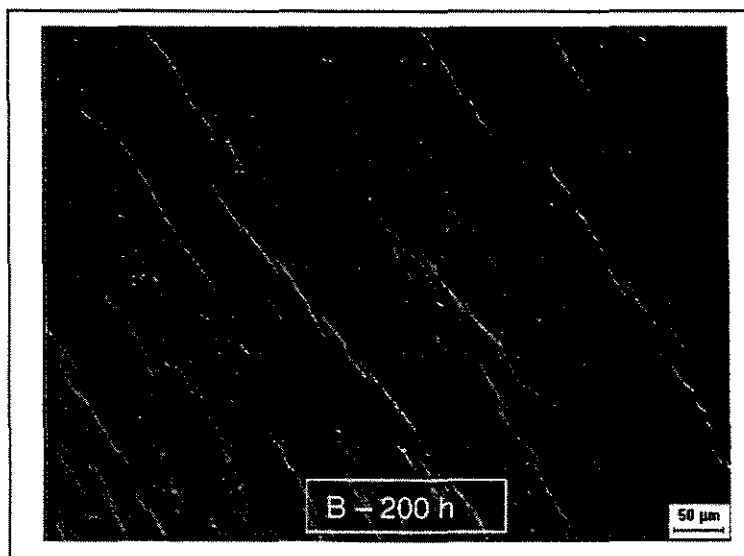


Figura 21 – Foto-micrografia da formulação B, após 200 horas de envelhecimento em Weather-Ometer.

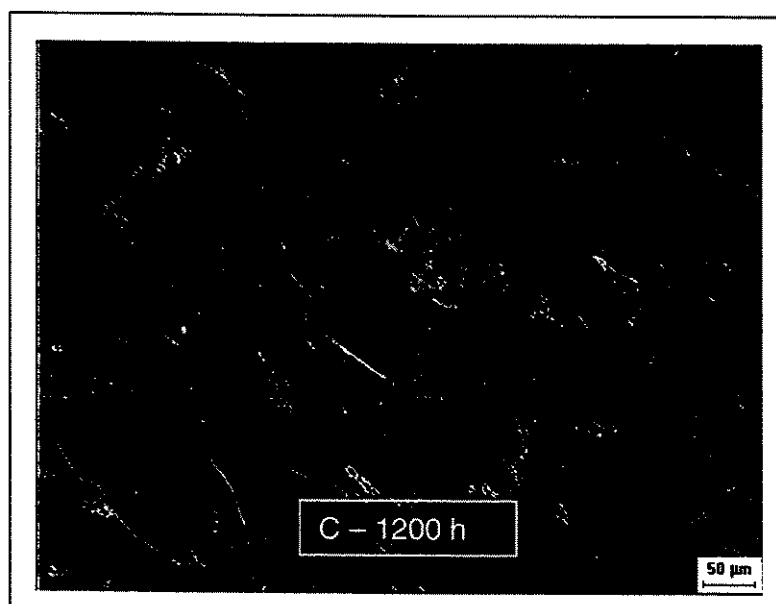


Figura 22 – Foto-micrografia da formulação C, após 1200 horas de envelhecimento em Weather-Ometer.

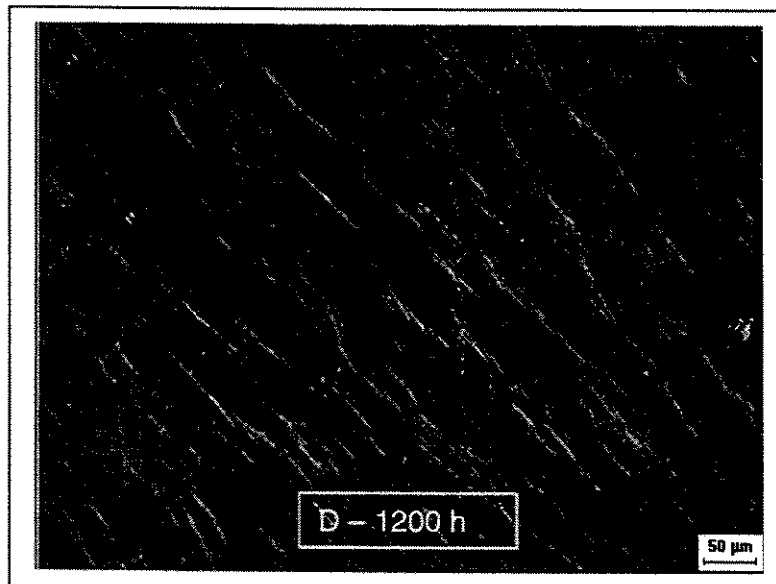


Figura 23 – Foto-micrografia da formulação D, após 1200 horas de envelhecimento em Weather-Ometer.

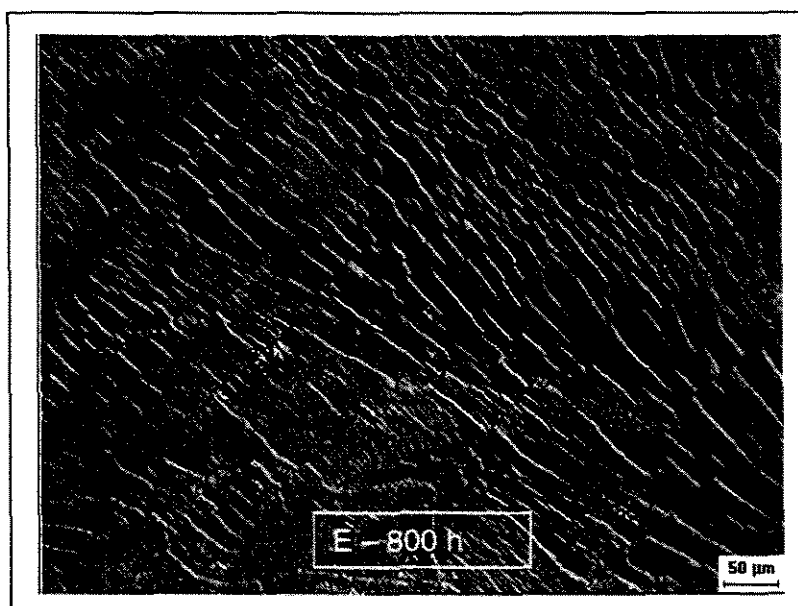


Figura 24 – Foto-micrografia da formulação E, após 800 horas de envelhecimento em Weather-Ometer.

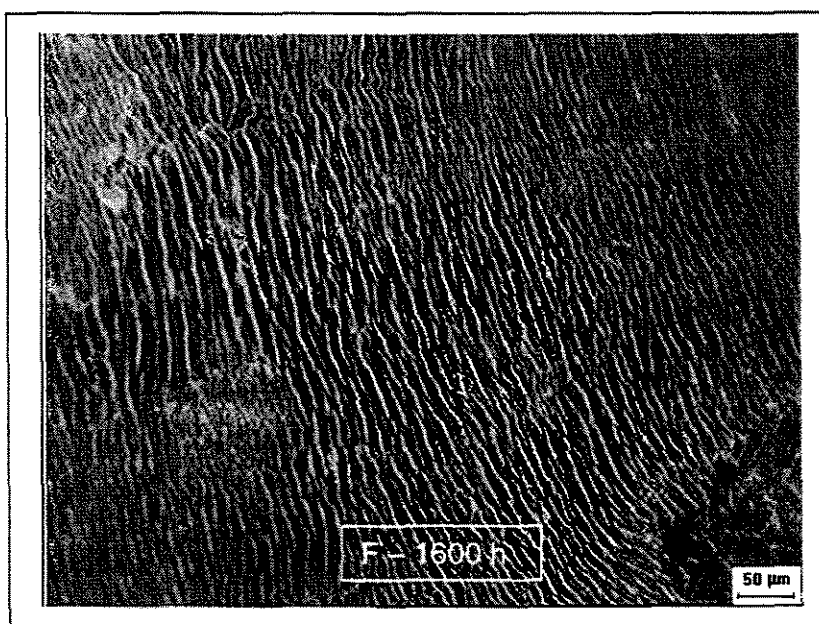


Figura 25 – Foto-micrografia da formulação F, após 1600 horas de envelhecimento em Weather-Ometer.

É interessante notar que o tempo para aparecimento das primeiras trincas está diretamente relacionado com o teor de estabilizante à luz presentes nas formulações; ou seja, a degradação dos filmes ocorreu na seguinte ordem cronológica: 1º formulações A e B (sem Chimassorb 944®); 2º formulação E (0,12 % de Chimassorb 944®); 3º formulações C e D (0,25 % e 0,24 % de Chimassorb 944®) e finalmente, formulação F (0,42 % Chimassorb 944®). Esta seqüência é explicada pelo fato de que no envelhecimento em Weather-Ometer o fator ambiental predominante sobre o processo de degradação é a radiação UV e não a temperatura. A atuação do Chimassorb 944® como proteção à degradação fotooxidativa dos filmes foi evidenciada e plenamente comprovada por estes resultados.

Apesar do aparecimento das trincas em todas as amostras, apenas as formulações A e B apresentaram um acentuado estado de degradação com formação de trincas, fissuras, esbranquiçamento e até quebra dos filmes. A Figura 26 ilustra o aspecto visual dos filmes das 6 formulações retirados após 800 e 1600 horas de envelhecimento em Weather-Ometer.

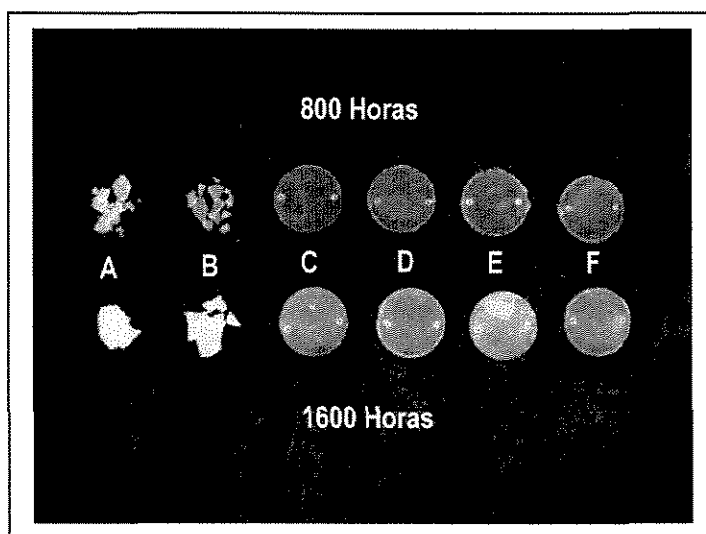


Figura 26 – Aparência dos filmes das seis formulações de PPI, retirados do Weather-Ometer com 800 e 1600 horas.

3.2.2 Índice de carbonila

Em cada retirada foram medidos os Índices de Carbonila dos filmes por transmitância no espectrofotômetro FTIR, para cada formulação. No caso das formulações A e B só foi possível a obtenção dos espectros de infravermelho até 400 h de envelhecimento, pois os demais filmes se quebraram quando manuseados. O resultados são mostrados na Tabela 7 e ilustrados na Figura 27.

Tabela 7 – Índice de Carbonila, por transmitância, das seis formulações de PPI, após envelhecimento em Weather-Ometer.

FORMULAÇÃO	ÍNDICE DE CARBONILA POR TRANSMITÂNCIA							
	0 h	50 h	100 h	200 h	400 h	800 h	1200 h	1600 h
A	0,020	0,025	0,031	0,015	0,178	-	-	-
B	0,039	0,027	0,023	0,019	0,604	-	-	-
C	0,025	0,019	0,032	0,034	0,045	0,001	0,024	0,051
D	0,023	0,024	0,027	0,021	0,037	0,018	0,067	0,045
E	0,028	0,031	0,024	0,029	0,054	0,044	0,032	0,074
F	0,026	0,018	0,012	0,030	0,041	0,021	0,022	0,038

Como pode ser observado na Tabela 7 e no gráfico da Figura 27, apenas as formulações A e B apresentaram crescimento significativo da banda de carbonila, com apenas 400 horas de envelhecimento. As demais formulações, mesmo com 1600 horas, ainda mantiveram um índice de carbonila muito baixo, quando comparado com as formulações A e B.

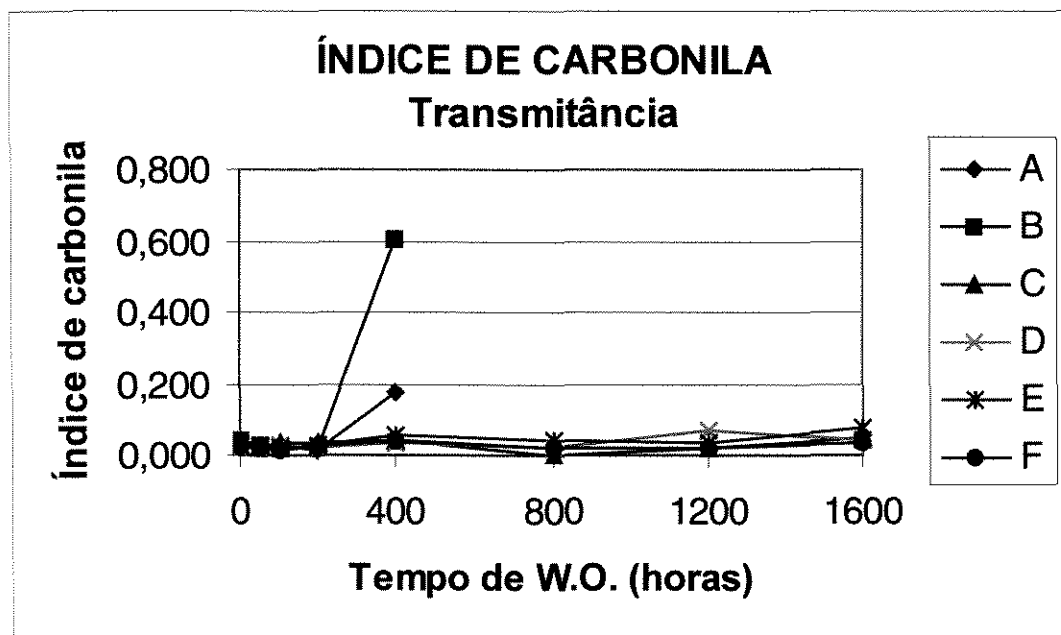


Figura 27 – Índice de carbonila, por transmitância, das seis formulações de PPI, em função do tempo de envelhecimento em Weather-Ometer.

A Figura 28, a seguir, mostra os espectros de infravermelho por transmitância obtidos para as formulações A e B de PPI, com 400 horas de envelhecimento e para a formulação F, com 1600 horas, para ilustrar a diferença de comportamento entre elas.

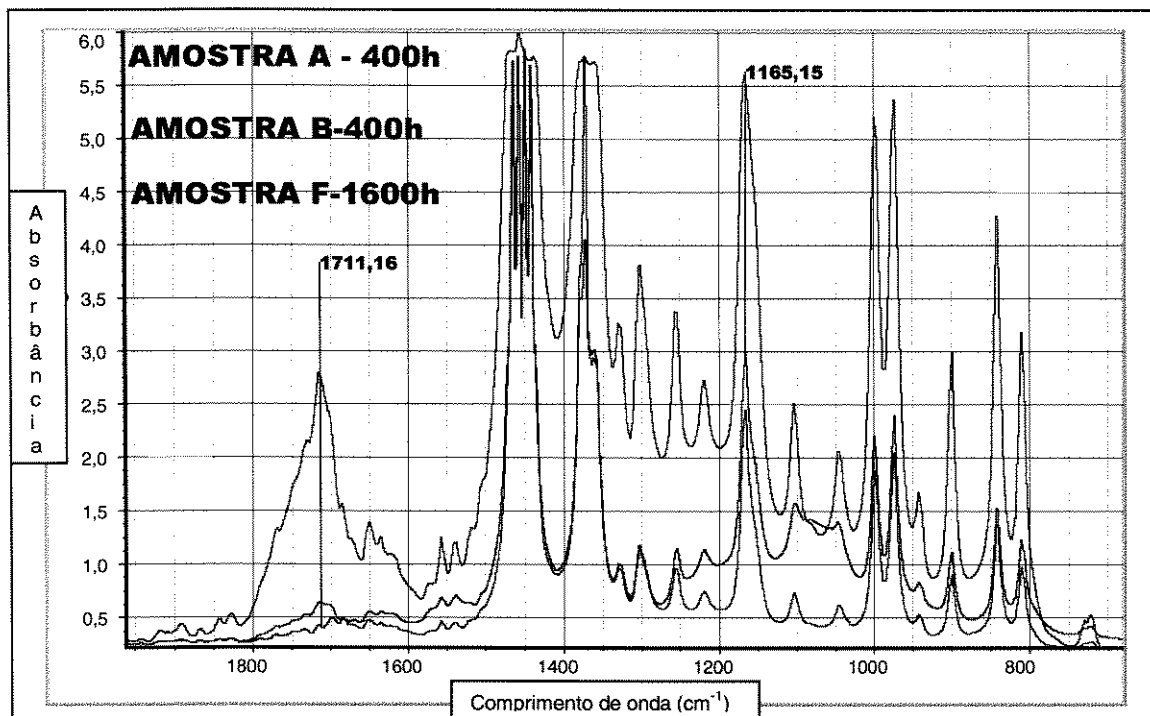


Figura 28 – Espectros de FTIR das formulações A e B, com 400 h de envelhecimento e F, com 1600 h de envelhecimento.

Os baixos valores dos Índices de carbonila das formulações de PPI, mesmo para aquelas que apresentaram as primeiras trincas no microscópio óptico, podem ser atribuídos ao fato de que os espectros de infravermelho foram obtidos por transmitância. Apesar de serem filmes finos, a degradação é um processo inicialmente superficial e como o espectro de transmitância abrange o volume da amostra, pode-se ter o crescimento das bandas de carbonila superficialmente, mas esse crescimento é “diluído” pelo volume dos filmes.

Com o objetivo de tentar uma diferenciação mais evidente entre as formulações, no que se refere ao crescimento da banda de carbonila após envelhecimento, foram realizadas medidas do índice de carbonila superficialmente aos filmes, através da técnica ATR (reflexão total atenuada), já apresentada no item 2.5.

Os resultados do índice de carbonila por reflectância são mostrados na Tabela 8 e no gráfico da Figura 29.

Tabela 8 – Índice de Carbonila, por reflectância, das seis formulações de PPI, após envelhecimento em Weather-Ometer.

ÍNDICE DE CARBONILA POR REFLECTÂNCIA								
FORMULAÇÃO	0 h	50 h	100 h	200 h	400 h	800 h	1200 h	1600 h
A	0,053	0,134	0,113	0,077	0,286	0,343	0,637	-
B	0,000	0,143	0,141	0,189	0,317	0,603	0,702	1,887
C	0,025	0,075	0,183	0,106	0,000	0,109	0,298	0,613
D	0,009	0,000	0,087	0,064	0,045	0,054	0,369	0,318
E	0,121	0,094	0,231	0,106	0,000	0,174	0,238	1,073
F	0,002	0,022	0,233	0,097	0,026	0,077	0,000	0,320

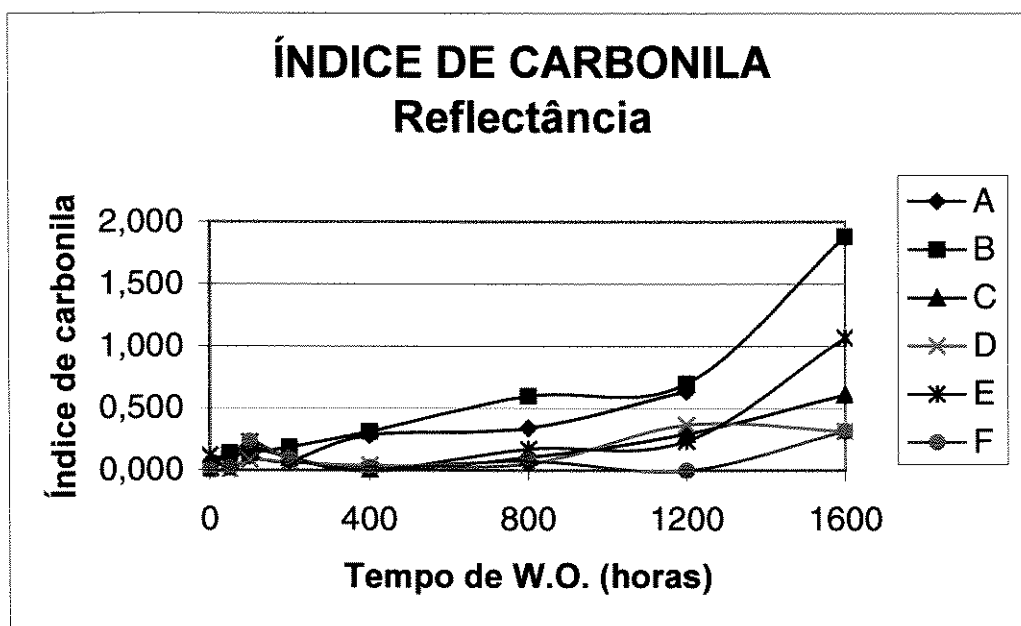


Figura 29 - Índice de carbonila, por reflectância, das seis formulações de PPI, em função do tempo de envelhecimento em Weather-Ometer.

Apesar das limitações e erros envolvidos na obtenção do espectro de infravermelho pela técnica de ATR, causados principalmente pelo mal contato entre o filme e o cristal e pelas irregularidades superficiais das amostras, pode-se observar que os valores de índice de carbonila para as amostras A e B

mostraram-se superiores às demais amostras, a partir de 400 horas de envelhecimento, da mesma forma que no caso do índice de carbonila obtido por transmitância. É possível observar também que as formulações com maiores teores de estabilizantes à luz (C, D e F) apresentaram valores de Índice de carbonila menores que as demais, para 1600 horas de envelhecimento.

De maneira geral, o índice de carbonila, tanto por transmitância como por reflectância, mostrou-se apenas efetivo para a distinção entre as formulações A e B das demais. Não foi observada uma correlação entre esta técnica e o aparecimento de trincas superficiais por microscopia óptica pois, para a maioria das formulações, as trincas surgiram antes de ficar evidenciado o crescimento da banda de carbonila, característica da degradação do polipropileno.

3.2.3 OIT

Quanto ao OIT, os resultados obtidos após 50, 100 e 200 horas de envelhecimento em Weather-Ometer, média de três medidas, são mostrados na Tabela 9. Optou-se por fazer as medidas de OIT, após envelhecimento, apenas para a temperatura de isoterma igual a 180°C, em função do menor tempo de ensaio comparado com a temperatura de 170°C, conforme discutido no item 3.1.2.

Tabela 9 – Resultados de OIT a 180°C, para as seis formulações de PPI, após envelhecimento em Weather-Ometer.

FORMULAÇÃO	OIT a 180°C (minutos)							
	0 h		50 h		100 h		200 h	
	Sem luz	Com luz	Sem luz	Com luz	Sem luz	Com luz	Sem luz	Com luz
A	2,2	1,8	1,5	1,1	0,9	0,8	0,6	0,5
B	25	17,3	9,8	6,8	1,4	1,2	0,6	0,5
C	65	39	20	15	6,3	4,2	1,1	0,9
D	1,8	1,7	1,3	0,9	1,0	0,7	0,9	0,7
E	75	59	15	10	4,9	3,7	0,9	0,7
F	36	21	8,9	4,4	4,1	2,8	1,7	1,2

Analisando os resultados apresentados na Tabela 9, pode-se observar que as formulações A e D, com baixos teores de Irganox 1010®, apresentaram valores de OIT inicial próximos ao limite de detecção da técnica, o que impediu o acompanhamento desta propriedade com o tempo de envelhecimento, para estas duas formulações. Quanto às demais formulações, estas apresentaram queda significativa do OIT já nas primeiras 50 horas de exposição em Weather-Ometer, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 30 a seguir.

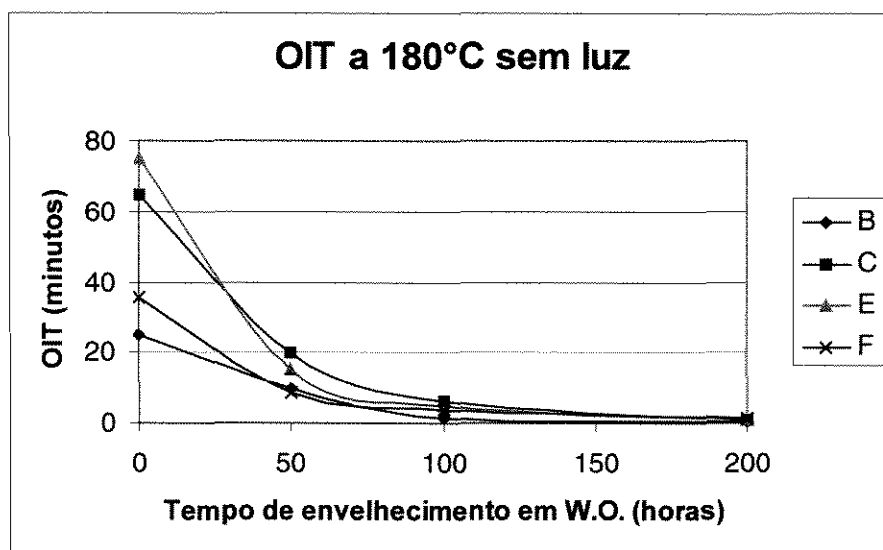


Figura 30 – OIT a 180°C para as formulações B, C, E e F, após envelhecimento em Weather-Ometer.

Também pode-se observar que após 100 horas de envelhecimento, todas as formulações praticamente apresentaram os mesmos valores de OIT e com 200 horas, os valores chegaram próximos ao limite de detecção da técnica, o que desmotivou a realização das medidas de OIT's dos filmes retirados após 200 horas de envelhecimento.

Ainda se verifica que para todas as formulações e tempos de exposição, houve um decréscimo no valor de OIT com luz, em relação ao valor de OIT sem luz, como já era esperado, visto que a luz UV ativa a degradação fotooxidativa. Porém, como a queda foi muito pequena, na maioria dos casos, não foi possível

diferenciar as formulações entre si e, portanto, validar a técnica de OIT por DPC como uma ferramenta para o estudo da degradação fotooxidativa do polipropileno.

Quando se compara os valores de OIT sem luz com os resultados da microscopia óptica e do Índice de carbonila, para as formulações sem estabilizantes à luz (A e B), observa-se que a resposta do OIT é mais rápida que as respostas obtidas por estas técnicas, ou seja, o OIT próximo de zero ocorre antes do surgimento das trincas e do aparecimento da banda de carbonila no FTIR. No caso da formulação A, o OIT inicial já era próximo de zero mas as primeiras trincas surgiram com 200 horas de exposição e a banda de carbonila começou a ser observada apenas com 400 horas de exposição. Já para a formulação B, o OIT próximo de zero ocorreu em 100 horas; as trincas em 200 h e a carbonila em 400 horas de exposição. Este comportamento era esperado, uma vez que o OIT está diretamente relacionado com o teor de estabilizantes térmicos ainda presentes no polímero; e os valores próximos de zero indicam que houve o consumo total destes aditivos protetores, tornando o polímero susceptível à ação da termooxidação, porém, os efeitos deste tipo de degradação (trincas e carbonila) começam a aparecer mais adiante, na seqüência da exposição.

No caso das formulações com a presença de estabilizantes à luz (C, D, E e F), ficou evidente que a medida do OIT não é adequada para a predição do desempenho de materiais diante da fotooxidação, uma vez que, mesmo com OIT's próximos de zero já com 200 horas de exposição em Weather-Ometer, o surgimento de trincas só começou a ocorrer com 800 horas (formulação E), 1200 horas (formulações C e D) e 1600 horas (formulação F). A banda de carbonila não foi observada nestas formulações, mesmo com 1600 horas de exposição.

3.2.4 OOT

A medida da Temperatura de Início de Oxidação (OOT), em atmosfera de Oxigênio, foi realizada nos filmes após envelhecimento em Weather-Ometer, sem a incidência de luz UV (DPC), devido às razões discutidas anteriormente no item 3.1.3. Os resultados, média de três determinações e a respectiva estimativa do

desvio padrão, são mostrados na Tabela 10 e ilustrados no gráfico da Figura 31. As Figuras 32 a 37 mostram os gráficos individuais do OOT, em função do tempo de envelhecimento, para as 6 formulações, com a representação das estimativas do desvio padrão.

Tabela 10 – Resultados de OOT, em oxigênio, após envelhecimento em Weather-Ometer, para as seis formulações de PPI.

Tempo (h)	OOT (°C) - Sem luz - em Oxigênio					
	Formulação					
	A	B	C	D	E	F
0	187 ± 2	210 ± 1	217 ± 1	187 ± 1	220 ± 3	216 ± 2
50	184 ± 3	189 ± 1	211 ± 2	179 ± 5	212 ± 1	207 ± 2
100	186 ± 3	184 ± 1	203 ± 2	180 ± 1	207 ± 2	206 ± 1
200	178 ± 2	182 ± 2	195 ± 5	189 ± 1	192 ± 4	200 ± 1
400	181 ± 4	178 ± 1	195 ± 2	183 ± 3	188 ± 1	194 ± 6
800	176 ± 2	170 ± 2	188 ± 1	177 ± 2	184 ± 3	190 ± 3
1200	176 ± 2	170 ± 2	184 ± 3	177 ± 2	180 ± 1	184 ± 4
1600	---	169 ± 2	181 ± 1	178 ± 2	182 ± 2	182 ± 2

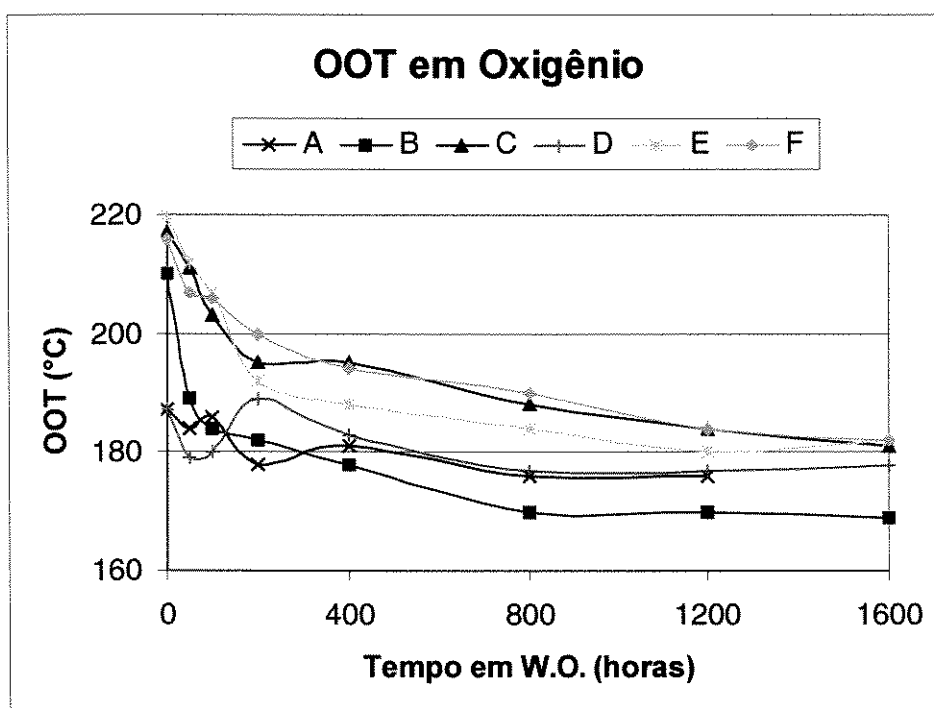


Figura 31 – OOT em oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O., para as seis formulações de PPI.

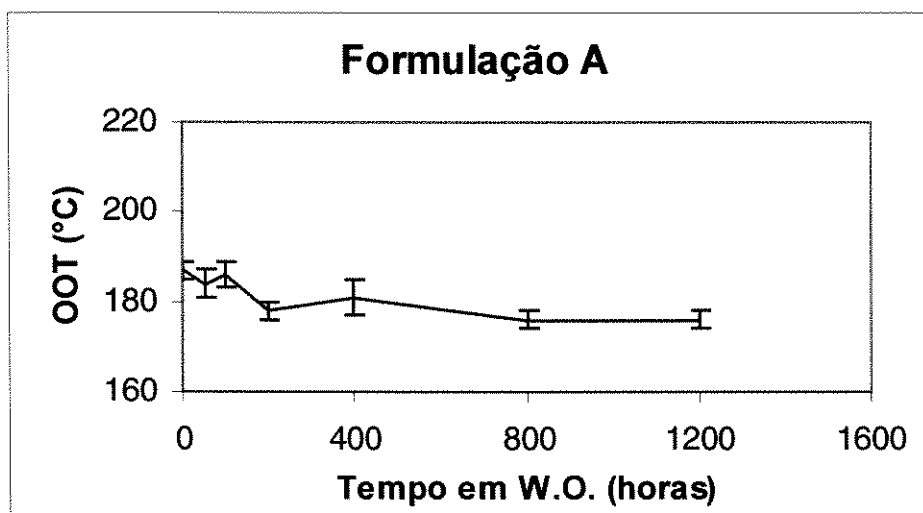


Figura 32 - OOT em oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação A.

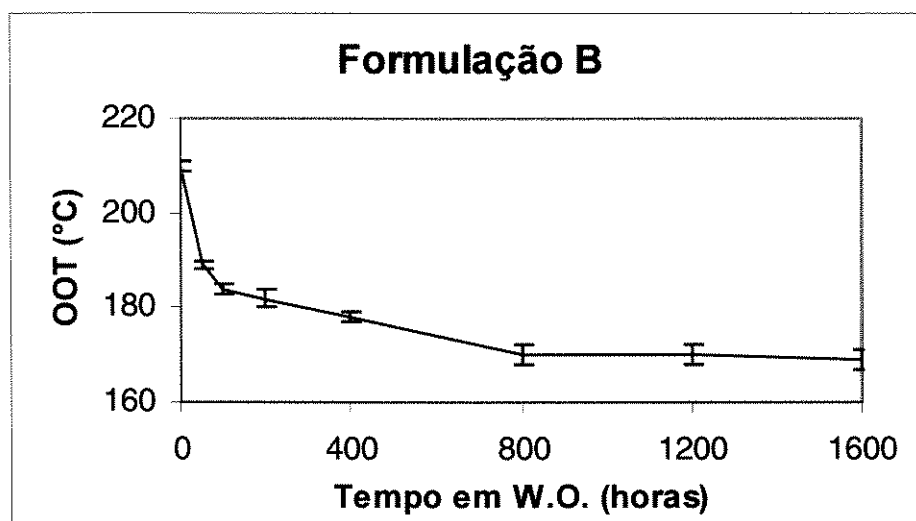


Figura 33 – OOT em oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação B.

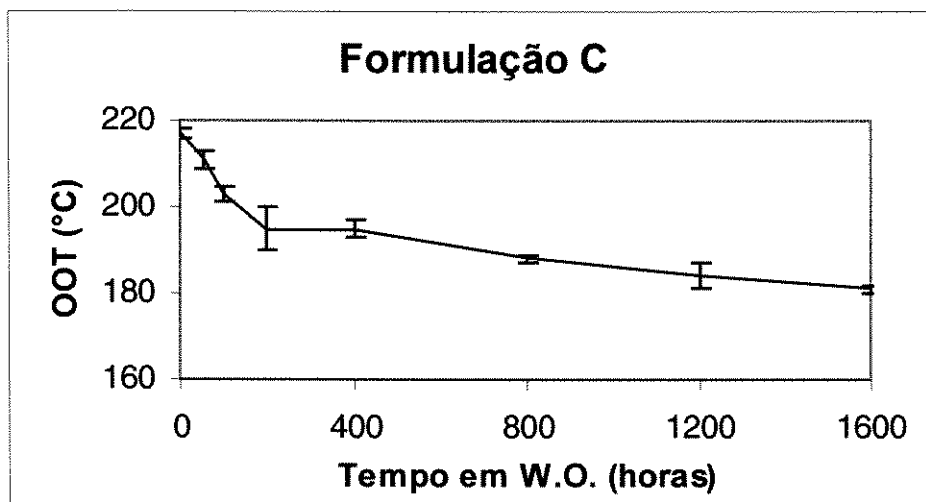


Figura 34 – OOT em oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação C.

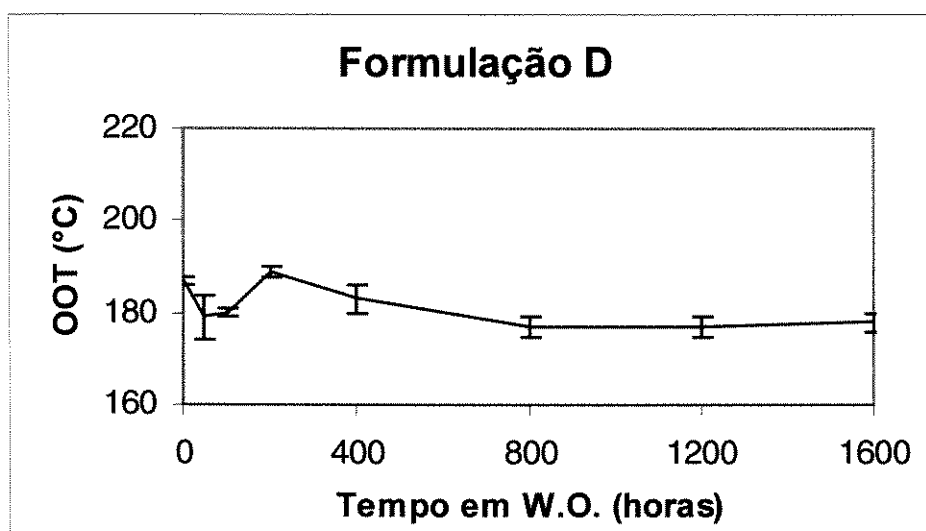


Figura 35 - OOT em oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação D.

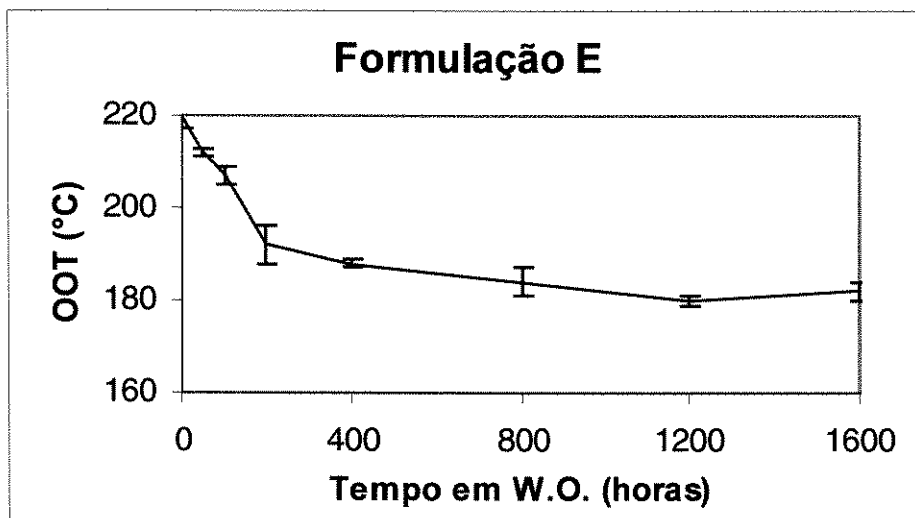


Figura 36 - OOT em oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação E.

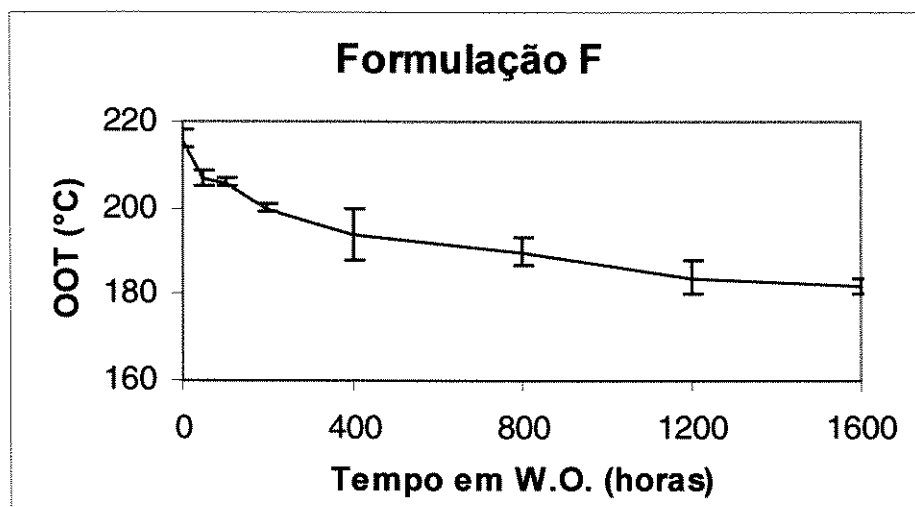


Figura 37 - OOT em oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação F.

Analisando a Tabela 10 e os gráficos das Figuras 32 a 37, observa-se que, mesmo com o passar do tempo de envelhecimento em Weather-Ometer, os valores das estimativas de desvio padrão, para todas as formulações, ainda se

mantiveram em níveis bastante aceitáveis, não ultrapassando 3% do valor do OOT obtido. Isto mostra que a medida do OOT, ao contrário do OIT, é uma técnica analítica que apresenta uma boa precisão de resultados, mesmo para materiais em estágio avançado de degradação. Além disso, o OOT se mostrou mais adequado que o OIT para acompanhamento da degradação das diferentes formulações de PPI, pois foi possível medir e obter uma diferença significativa entre os valores de OOT, para todas as formulações, até 1600 horas de envelhecimento em Weather-Ometer, ao contrário do OIT que, com apenas 200 horas, apresentou valores muito baixos para todas as formulações.

Outra observação que pode ser feita a partir dos gráficos das Figuras 32 a 37 é de que as formulações A e D, por apresentarem valores de OOT menores que as demais, já no início, não tiveram uma queda significativa desta propriedade ao longo do tempo de envelhecimento. As demais formulações, por outro lado, mostraram uma queda gradual nos valores de OOT com o passar do tempo, principalmente a formulação B, onde isto foi evidente já nas primeiras retiradas. Porém, a queda no OOT não apresentou correlação com o aparecimento de trincas superficiais por microscopia óptica. O melhor exemplo deste comportamento é a formulação D que, mesmo com valores de OOT baixos, já com 50 horas de exposição, só veio a apresentar as primeiras trincas superficiais após 1200 horas. Este tipo de comportamento pode ser explicado pelo fato de que, como acontece com o OIT, o OOT é uma propriedade que está relacionada com o consumo dos antioxidantes primários durante o processo de termooxidação, processo este que não é o predominante no caso do envelhecimento em Weather-Ometer, onde a fotooxidação prevalece.

Apesar de os valores de OOT não se correlacionarem com o aparecimento de trincas superficiais, esta técnica mostrou ter potencial para ser usada como uma ferramenta prática e rápida para avaliação da degradação do PPI, quando exposto às intempéries. Pode-se, por exemplo, estabelecer critérios de aceitação e de acompanhamento da degradação deste material através da medida do OOT, visando o aumento do tempo de vida útil dos produtos em campo e a estimativa do seu nível de degradação. Com base nos valores de OOT obtidos para as formulações de PPI analisadas neste trabalho, verifica-se que o

aparecimento de trincas só ocorre quando o OOT está compreendido na faixa de 175°C a 187°C, considerando os desvios padrão, para qualquer das formulações, conforme ilustra o gráfico de barras da Figura 38 a seguir.

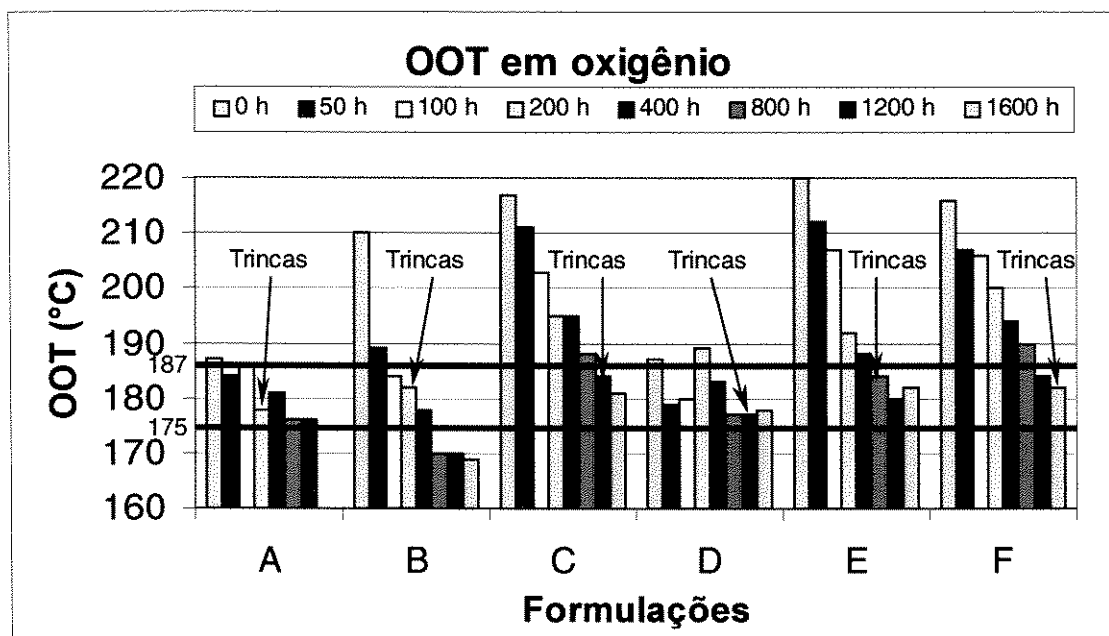


Figura 38 – Gráfico de barras com valores de OOT para as seis formulações de PPi, com indicação do tempo para aparecimento das primeiras trincas para cada uma delas.

Baseando-se nas informações do gráfico da Figura 38, para se estabelecer um requisito de desempenho do PPi, através da medida do OOT, poderia ser indicado um valor mínimo de 190°C ou até de 200°C, numa proposta mais conservadora. Desta forma, seria possível imaginar que a formulação de PPi cujo OOT fosse superior a este requisito, teria um bom desempenho em campo frente à degradação. Este raciocínio é bastante simplista, uma vez que se trata de uma análise baseada em apenas um tipo de propriedade macroscópica (o aparecimento de trincas), para um tipo de envelhecimento (em Weather-Ometer) e para as formulações de PPi estudadas neste trabalho. Mesmo assim, é um bom

ponto de partida para investigações futuras visando a obtenção de requisitos com maior embasamento técnico e científico, utilizando a técnica de medida do OOT.

Finalmente, apenas com o objetivo de verificar a influência da atmosfera do forno do DSC sobre os valores do OOT, visando o aumento das diferenças entre os valores de OOT das formulações mal estabilizadas e das bem estabilizadas, conforme discutido no item 3.1.3, foi realizada também uma medida do OOT em atmosfera de ar para cada formulação e cada tempo de envelhecimento em Weather-Ometer. Os resultados são mostrados na Tabela 11, a seguir.

Tabela 11 – Resultados de OOT, em ar, após envelhecimento em Weather-Ometer, para as seis formulações de PPI.

OOT (°C) - Sem luz - em ar						
Formulação						
Tempo (h)	A	B	C	D	E	F
0	192	212	232	200	234	230
50	188	192	226	196	226	222
100	188	191	224	193	222	219
200	186	191	208	185	211	218
400	186	185	198	182	197	190
800	182	173	185	183	185	192
1200	179	172	185	180	184	188
1600	---	170	183	180	181	185

Os gráficos das Figuras 39 a 44, a seguir, mostram a queda dos valores de OOT em função do tempo de envelhecimento, para as seis formulações de PPI, fazendo uma comparação entre os resultados obtidos em atmosfera de oxigênio e em atmosfera de ar.

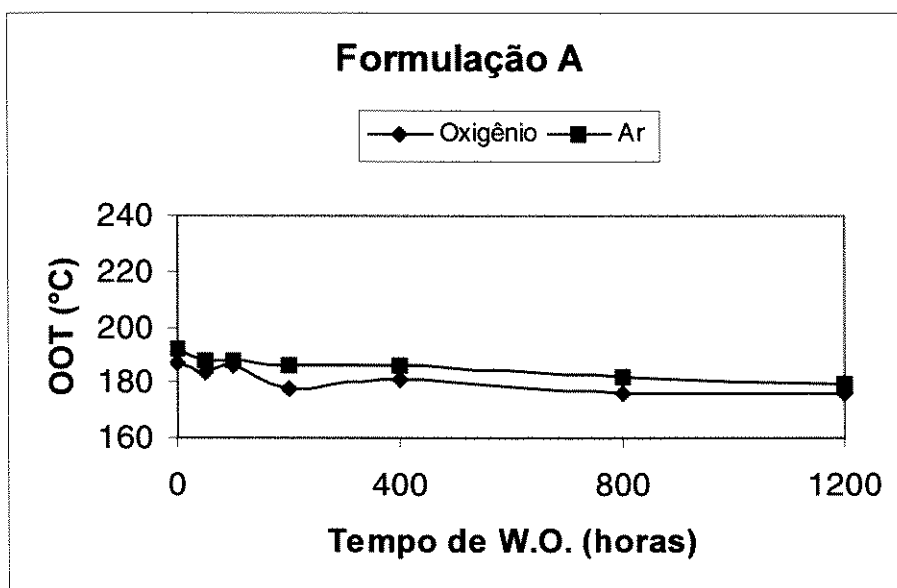


Figura 39 - OOT em ar e oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação A.

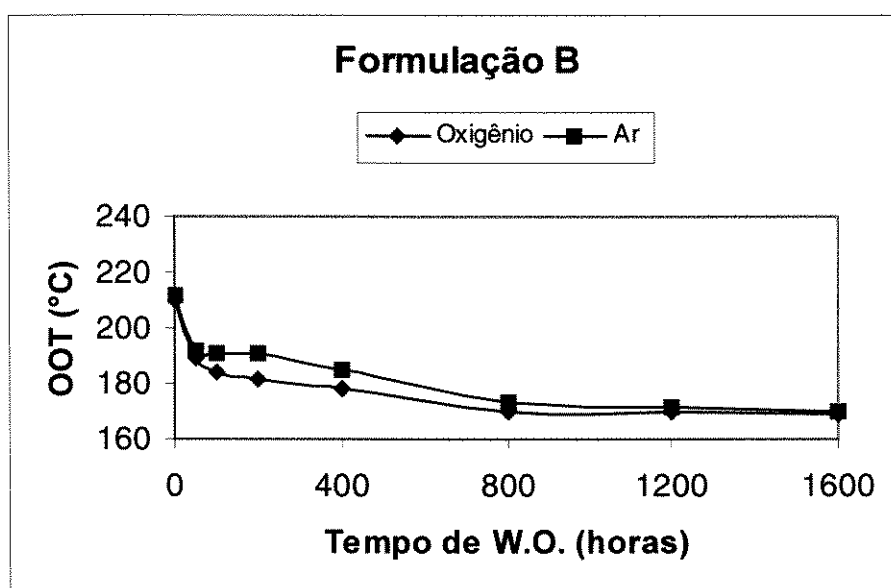


Figura 40 - OOT em ar e oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação B.

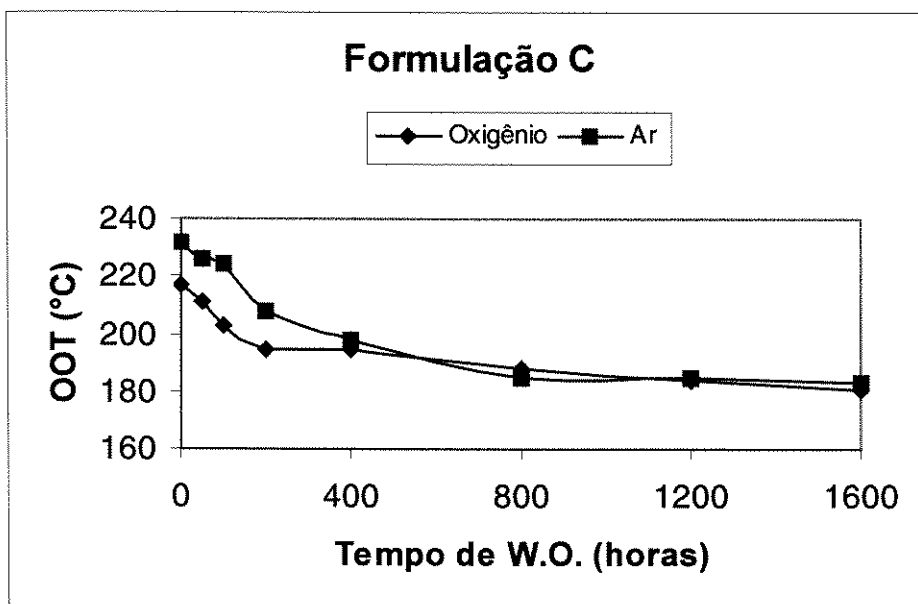


Figura 41 - OOT em ar e oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação C.

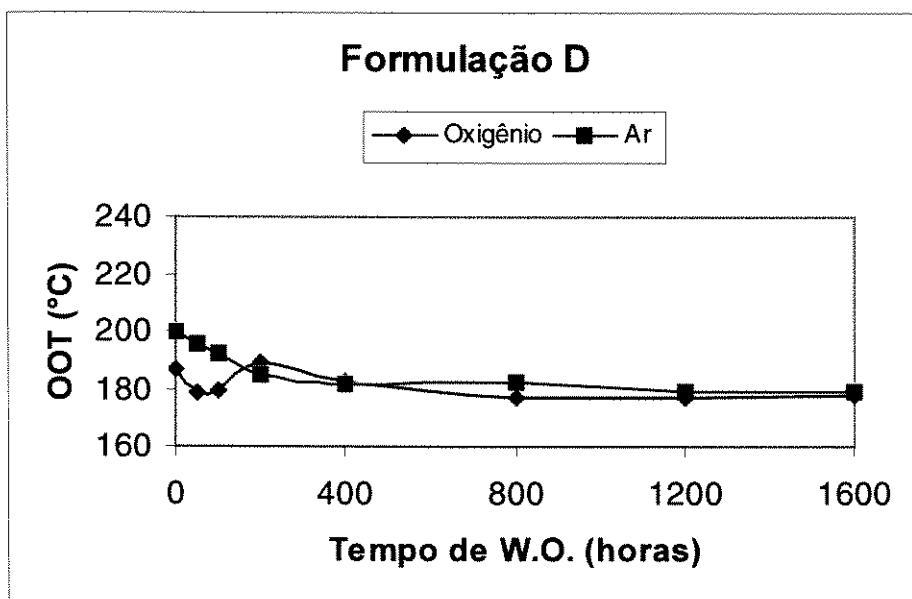


Figura 42 - OOT em ar e oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação D.

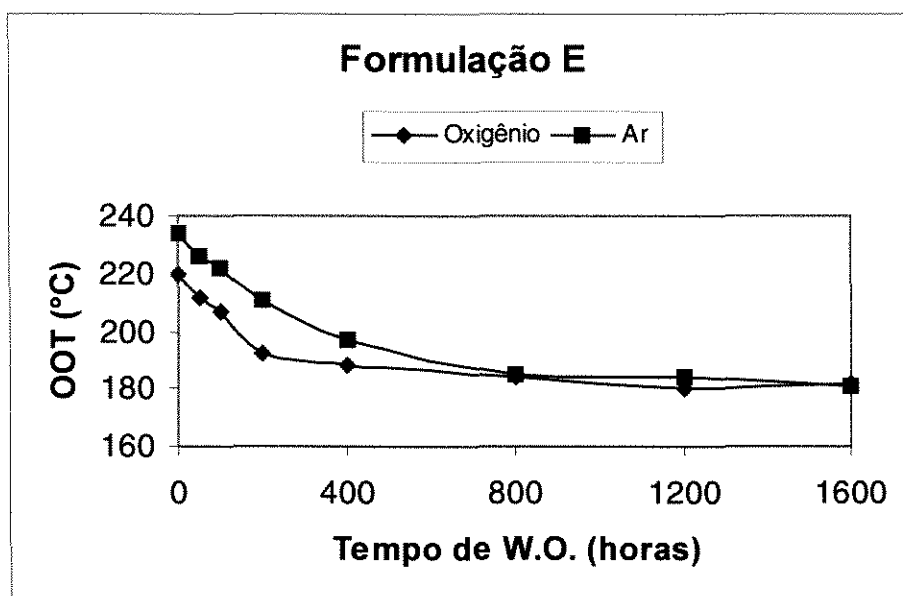


Figura 43 - OOT em ar e oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação E.

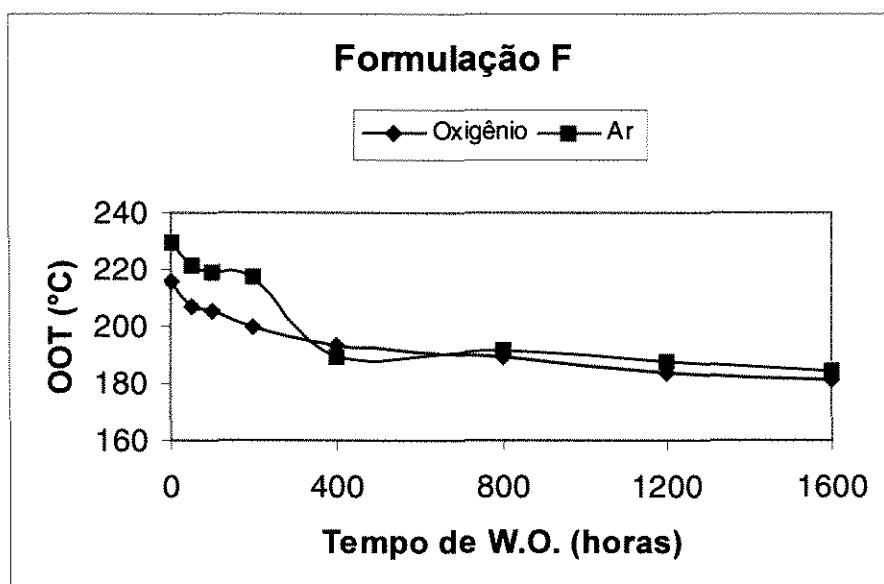


Figura 44 - OOT em ar e oxigênio vs. tempo de envelhecimento em W.O. para a formulação F.

Na análise dos gráficos das Figuras 34 a 39, é possível observar que há uma diferença significativa entre os valores de OOT, obtidos em ar e em oxigênio, apenas para baixos tempos de envelhecimento (até 400 horas), para a maioria das formulações (no caso das formulações A e B esta diferença é muito pequena também no início do envelhecimento). Com o passar do tempo, os valores de OOT obtidos em ar e em oxigênio se aproximaram, indicando que praticamente não há influência do tipo de atmosfera oxidante sobre a medida do OOT, para materiais com um determinado grau de degradação. Esperava-se que em ar, cuja atmosfera é menos oxidante que o oxigênio puro, os valores de OOT fossem sempre superiores aos obtidos em oxigênio, independente do tempo de envelhecimento. Uma possível explicação para a não ocorrência deste comportamento é que a partir de um determinado estágio de degradação do polímero, uma pequena quantidade de oxigênio já seja suficiente para dar início à sua oxidação, numa temperatura menor do que era de se esperar.

Baseado na discussão anterior, pode-se afirmar que, para as formulações de PPI analisadas, não há influência significativa da atmosfera do forno DSC sobre os valores de OOT.

4 CONCLUSÕES

A partir da discussão dos resultados obtidos nesta dissertação é possível fazer as seguintes observações mais relevantes:

- O OIT medido inicialmente a 170°C apresentou valores muito altos para as formulações bem estabilizadas e uma grande dispersão nos resultados (altos desvios padrão). Com a incidência de luz UV, houve uma queda significativa no OIT para todas as formulações. A partir destes resultados preliminares foi possível constatar um efeito antagônico entre antioxidantes primários e HALS, que foi observado também na seqüência do trabalho;
- O OIT medido a 180°C apresentou valores menores que aqueles obtidos a 170°C mas a grande dispersão dos resultados se repetiu. As formulações A e D apresentaram baixos valores de OIT, mesmo para os filmes não envelhecidos. Com a incidência de luz UV, também verificou-se queda no OIT em relação aos obtidos sem incidência de luz;
- Após o envelhecimento dos filmes em Weather-Ometer, os resultados de OIT a 180°C apresentaram uma queda acentuada em relação aos valores iniciais, com apenas 100 horas, para todas as formulações. Não foi possível usar este parâmetro para acompanhar a degradação das formulações de PPI estudadas;
- Com relação ao OOT, as medidas feitas nos filmes sem envelhecimento mostraram uma baixa dispersão dos resultados (baixos desvios padrão), uma melhor distinção entre as formulações analisadas e um menor tempo de ensaio, comparado com o OIT. A luz UV não teve influência significativa sobre os valores de OOT;

- Após o envelhecimento dos filmes, o OOT se mostrou mais adequado do que o OIT para acompanhamento da degradação das formulações de PPI, pois foi possível realizar a medida do OOT e diferenciar os filmes através deste parâmetro, até 1600 horas de envelhecimento;
- A atmosfera do DSC só teve influência significativa nos resultados de OOT para os filmes com poucas horas de envelhecimento;
- O índice de carbonila medido por FTIR, tanto por transmitância como por reflectância, serviu apenas para diferenciar as formulações A e B (sem a presença de HALS) das demais. As formulações com HALS incorporado praticamente mantiveram o índice de carbonila inalterado durante o envelhecimento. A medida por reflectância mostrou uma maior diferenciação entre as formulações, principalmente para 1600 horas de envelhecimento;
- O tempo para aparecimento das primeiras trincas, visualizadas no microscópio óptico, mostrou boa correlação com a concentração de HALS, da mesma forma que o índice de carbonila. Formulações com maiores teores de Chimassorb 944® apresentaram trincas após maiores tempos de envelhecimento;
- As trincas superficiais surgiram antes do crescimento significativo do índice de carbonila;
- Tanto o OIT como o OOT correlacionaram-se muito bem com a concentração de antioxidantes mas não com o aparecimento de trincas superficiais, pela predominância da fotooxidação no envelhecimento em Weather-Ometer;
- O OOT mostrou ter potencial para ser utilizado como uma ferramenta para avaliação da degradação do PPI, principalmente a termooxidação, ou até como um requisito para aceitação de produtos.

Diante das considerações anteriores, conclui-se que o objetivo proposto inicialmente para esta dissertação foi parcialmente alcançado. Ficou claro que a

utilização do DPC para a medida do OIT é plenamente viável, visto que em todas as medidas com a presença da luz UV, os valores de OIT diminuíram significativamente. No entanto, não foi possível correlacionar com outras propriedades e validar a medida do OIT no DPC para as formulações estudadas neste trabalho.

Como um resultado adicional ao objetivo inicialmente proposto, pode-se considerar a constatação de que, para as formulações analisadas, a medida do OOT se mostrou mais adequada do que a do OIT, para acompanhamento da degradação do PPI em Weather-Ometer.

5 PROPOSTAS PARA FUTUROS TRABALHOS

Com o objetivo de dar continuidade aos trabalhos iniciados nesta dissertação e de corrigir eventuais falhas ocorridas no planejamento e execução do mesmo, sugerem-se os seguintes temas e idéias para futuras pesquisas sobre o assunto:

- Estudar outros materiais, por exemplo o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD). Por apresentar o ponto de fusão mais baixo dentre as poliolefinas, o OIT para o PEBD poderia ser medido a temperaturas muito menores e provavelmente seria possível acompanhar esta propriedade ao longo do envelhecimento, o que não foi possível no caso do Polipropileno. Da mesma forma, o OOT poderia ser medido com uma menor taxa de aquecimento (por exemplo 5 ou até 2°C/min.), pois na curva DSC o pico de fusão do PEBD é muito “distante” do seu pico de oxidação. Sendo assim, devido a um maior tempo de ensaio, talvez fosse possível obter uma diferença significativa entre os valores de OOT com e sem a incidência de luz UV;
- Fazer um planejamento de experimento para a escolha e otimização das formulações a serem preparadas para o trabalho;
- Utilizar um método de incorporação de aditivos mais eficiente do que a máquina homogeneizadora do tipo “Drais”, por exemplo uma extrusora de laboratório. Assim, possivelmente não haveria uma diferença tão grande entre os teores nominais de aditivos e aqueles encontrados por HPLC, como ocorreu neste trabalho. Além disso, talvez não houvesse uma dispersão tão grande dos resultados, principalmente do OIT;
- Fazer envelhecimento térmico em estufa, além do envelhecimento em Weather-Ometer, para estudar separadamente os processos termo e fotooxidativos;

- Utilizar outros tipos de propriedades para correlacionar com o OIT e com o OOT, tais como: resistência à tração, alongamento, resistência ao impacto, índice de amarelecimento, módulos de flexão dinâmicos (DMTA), etc.;
- Realizar estudos cinéticos com o OIT e o OOT no DPC. No caso do OIT, poderia ser construída uma curva do tipo Arrhenius, variando a temperatura do teste e medindo o OIT, conforme mostra o gráfico esquemático da Figura 45, com dados hipotéticos. Assim, seria possível extrapolar para a temperatura ambiente e obter um valor de OIT no DPC que corresponderia ao tempo para início de oxidação do material na sua condição de uso;

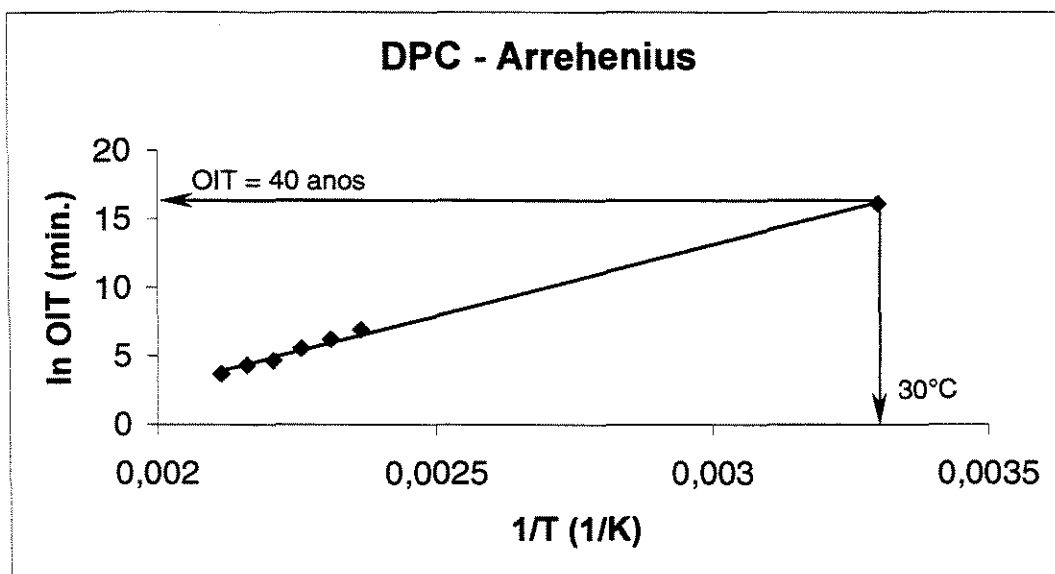


Figura 45 – Gráfico hipotético mostrando estudo cinético para o OIT.

- No caso do OOT, poderia ser construída uma curva variando a taxa de aquecimento e medindo o OOT no DPC, conforme mostra o gráfico esquemático da Figura 46, com dados hipotéticos. Pela extrapolação da curva para o limite da taxa de aquecimento tendendo a zero, seria possível obter um valor de OOT que poderia ser atribuído somente ao

efeito da luz UV sobre a degradação do material. Este procedimento poderia ser usado para avaliar a estabilidade à luz UV, pois quanto maior o valor do OOT obtido na extrapolação, maior seria a resistência do polímero à luz UV.

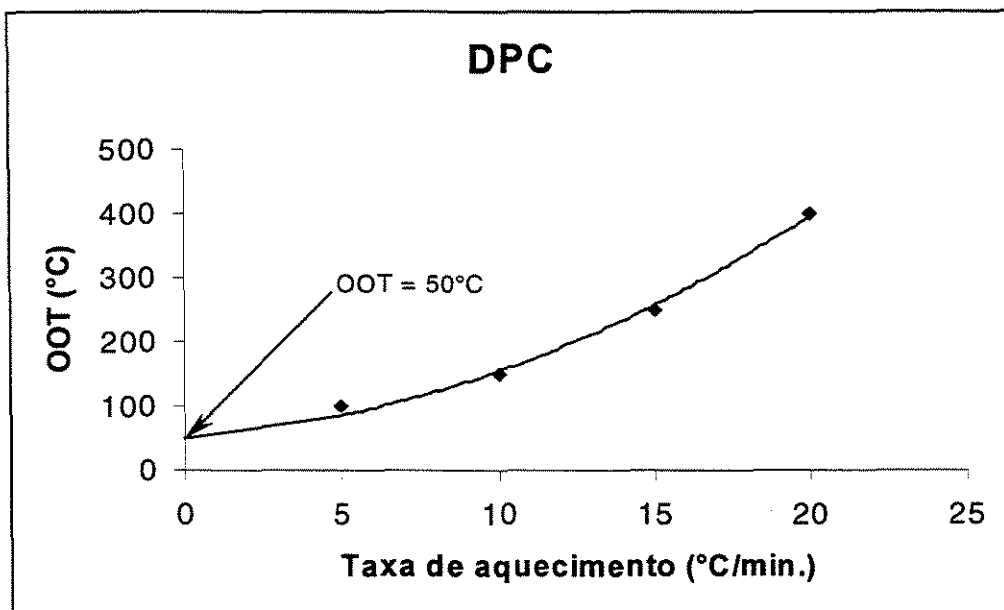
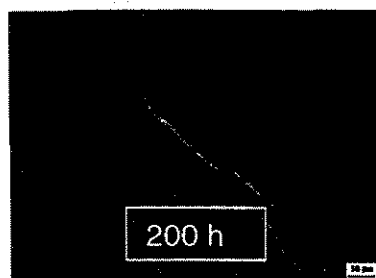
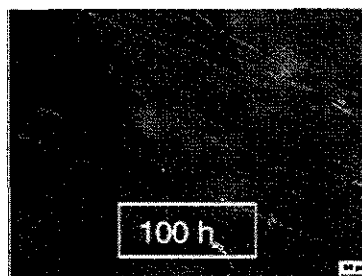
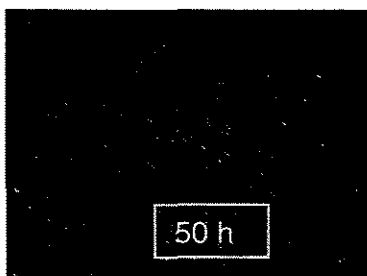
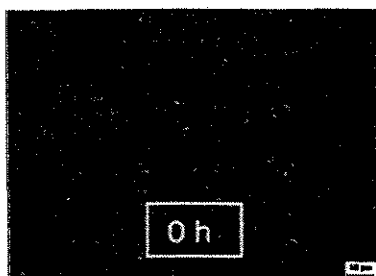


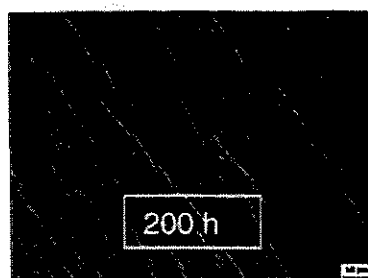
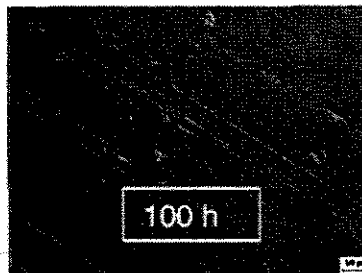
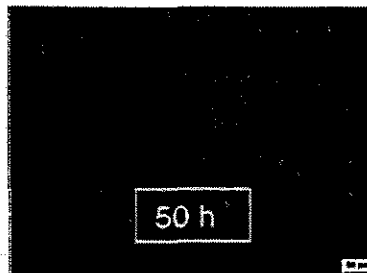
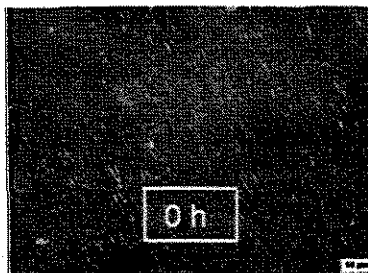
Figura 46 – Gráfico hipotético mostrando estudo cinético para o OOT.

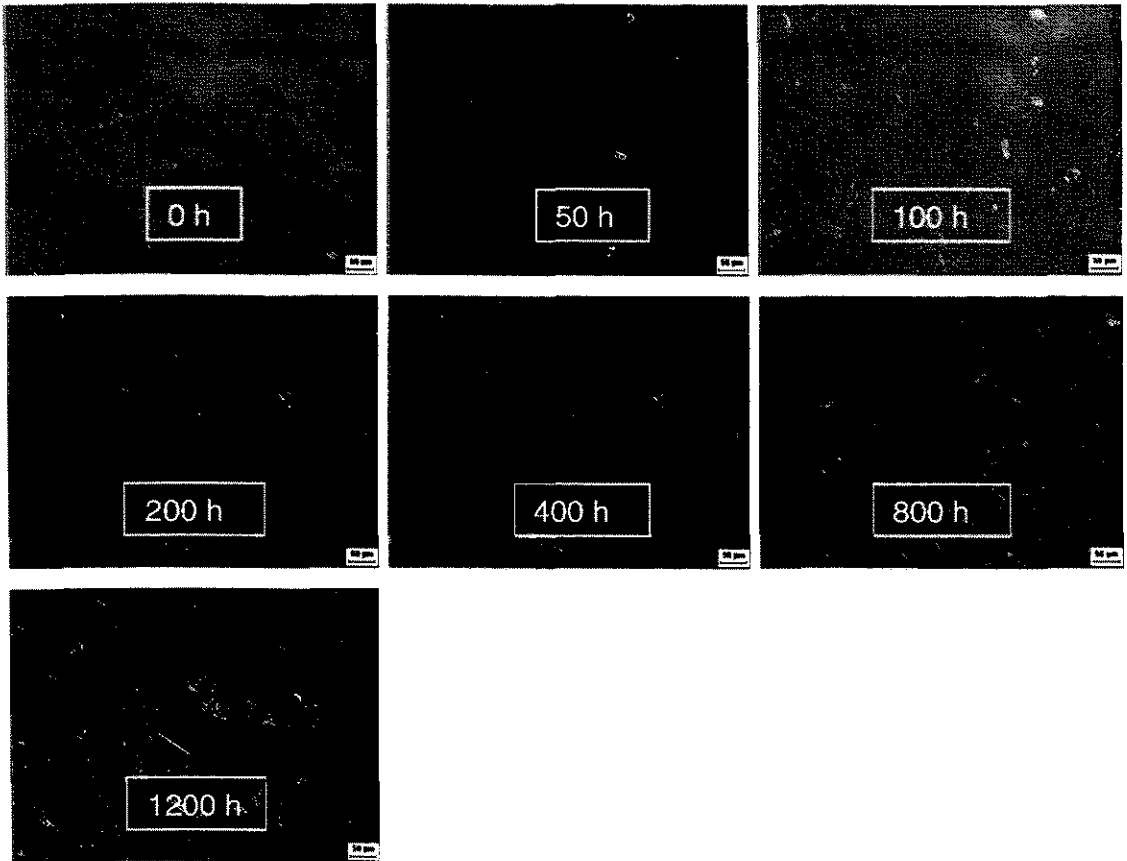
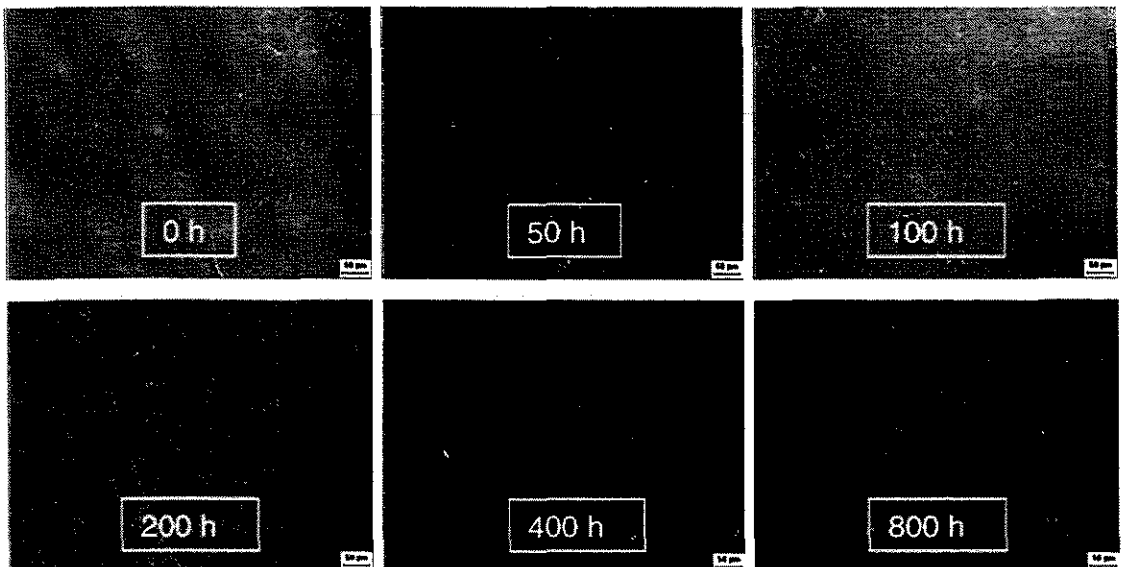
6 ANEXO: FOTO-MICROGRAFIAS DOS FILMES

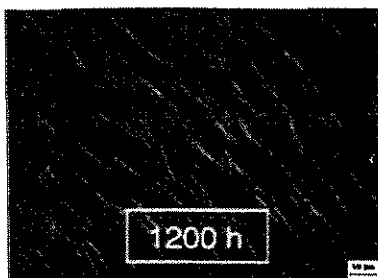
Formulação A



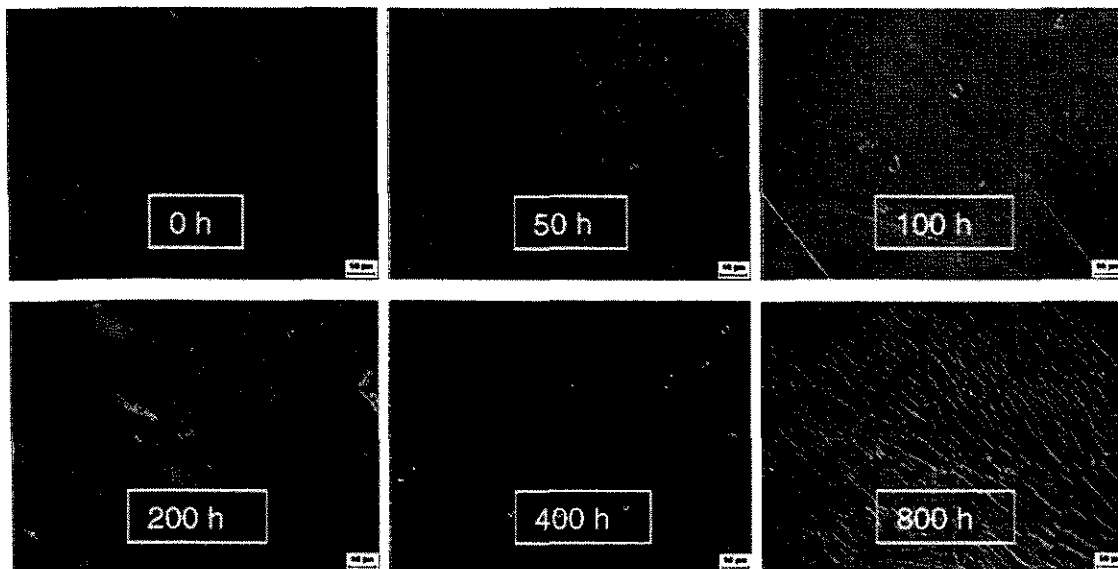
Formulação B



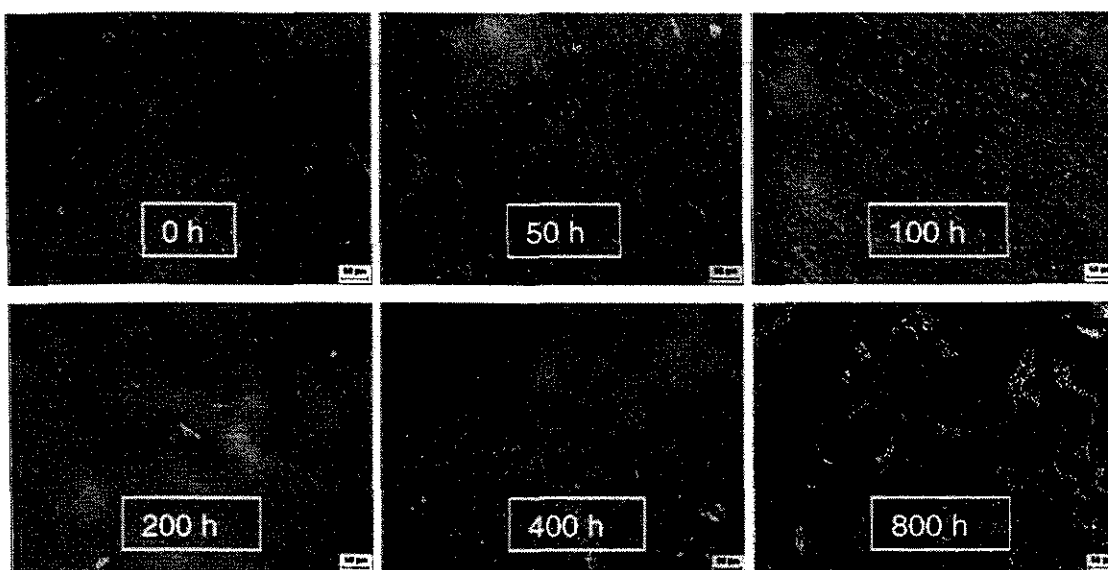
Formulação C**Formulação D**

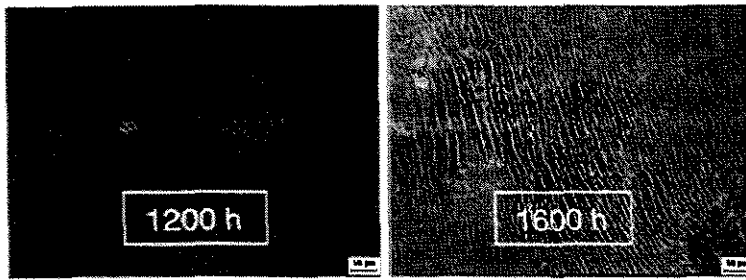


Formulação E



Formulação F





7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ OPP Química S.A. - **Catálogo de produtos** - Disponível na Internet - <http://www.opp.com.br/produtos>
- ² RODRIGUES, F. – **Principles of Polymer Systems** – 2ª Ed. London, Hemisphere Publishing Corporation, 1982. 575p.
- ³ AGNELLI, J. A. M. – **Apostila do curso Degradação e Estabilização de Polímeros** – São Carlos – ABPol, 1991. 115p.
- ⁴ RANBY, B.; RABEK, J. F. – **Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers** – Ed. London, John Wiley & Sons Ltd.; 1975. 573p.
- ⁵ SCHNABEL, W. – **Polymer Degradation, Principles and Practical Applications** – 1ª Ed. New York, Hanser International, 1981. 227p.
- ⁶ KELEN, T. – **Polymer Degradation** – 1ª Ed. New York, Van Nostrand Reinhold Co., 1983. p
- ⁷ BOLLAND, J.L.; GEE, G.; **Trans. Faraday Soc.**; 42 (1946) 236, 244
- ⁸ WILES, D. M., CARLSSON, D. J. – **Stop photodegradation** – *Chimia*, V.11, N.3, p.158-161, Mar 1981
- ⁹ CAMILLI, M. C. – **Princípios de estabilização térmica e à luz ultravioleta de materiais poliméricos** – Comunicação interna Ciba-Geigy, Divisão Aditivos, 1994
- ¹⁰ GÄCHTER, R. et al. – **Plastics Additives Handbook** – Munich, Hanser Publishers, 1985. 473 p.
- ¹¹ CARRERA, L. C. M. – **Aspectos sobre as estabilidades fotooxidativas e hidrolítica das resinas de poliéster insaturado, visando suas futuras utilizações em coletores solares térmicos** – Dissertação de mestrado – DEMa UFSCar – São Carlos, SP (1988), 560 p.
- ¹² WENDLANDT, W.W. – **Thermal Analysis**, 3rd Ed., New York; John Wiley; 1985.
- ¹³ TURI, E.A.; **Thermal Characterization of Polymeric Materials**; Orlando, Academic Press; 1981.
- ¹⁴ TA Instruments - Informações Técnicas Disponíveis na Internet: <http://www.tainst.com>
- ¹⁵ ABADIE, M.J.M.; CARRERA, L.C.M.; de ALMEIDA, Y.M.B.; **"Fotocalorimetria: Nova Técnica para Otimização de Formulações Foto-sensíveis"**; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* – Out/Dez-94; pg. 19-27.
- ¹⁶ KERBY, R. E. et al. – **Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry** – 36: 99) 1227-1239; 1999.

-
- ¹⁷ VULUGA, D. M. et al. – **European Polymer Journal**; 35: (12) 2193-2195; DEC 1999.
- ¹⁸ PARKER, A. A. et al. – **Journal of Coatings Technology**; 66: (829) 39-46; FEB 1994.
- ¹⁹ PLITZ, I. M. et al. – **Radtech'92 North America Proceedings** – Vol. 1 308-314; 1992
- ²⁰ ABADIE, M.J.M. et al – **European Polymer Journal** – Vol. 30; N° 3; 399-412; 1994.
- ²¹ ABADIE, M.J.M. et al – **European Polymer Journal** – Vol. 30; N° 9; 1051-1054; 1994
- ²² ABADIE, M.J.M.; "Differential Photocalorimetry for Photosensitive Formulations"; **European Coating Journal**; n° 11; pg. 788-795 (1991).
- ²³ HOWARD, J. B.; GILROY, H. M. – **Polym. Eng. Sci.**, 15, 268-271 (1975)
- ²⁴ ASTM D3895-98, "Test Method for Oxidative Induction Time of Polyolefins by DSC", American Society for Testing and Materials, (1998).
- ²⁵ MASON, L. R. et al. – **Journal of Applied Polymer Science** – John Wiley & Sons Inc., Vol. 66, 1691-1702 (1997)
- ²⁶ ROSA, D. S. et al. – **Polymer Testing** – 19: (5) 523-531 2000
- ²⁷ AFFOLTER, S. et al. – **International Journal of Polymer Analysis and Characterization** – 6: (1-2) 35-57 2000
- ²⁸ VIEBKE, J. et al. – **Polymer Engineering and Science** – 37: (5) 896-911 MAY 1997
- ²⁹ WOO, L. et al. – **Journal of Thermal Analysis** – 49: (1) 131-138 1997
- ³⁰ BARTONICEK, B. et al. – **Radiation Physics and Chemistry** – 52: (1-6) 639-642 JUN 1998
- ³¹ SEN, M. et al. - **Radiation Physics and Chemistry** – 52: (1-6) 247-250 JUN 1998
- ³² VIEBKE, J. et al. - **Polymer Engineering and Science** – 38: (8) 1244-1250 AUG 1998
- ³³ GROFF, I. et al. – **Polymer Testing** – 15: (4) 347-361 1996
- ³⁴ BLAINE, R. L. et al. – **Oxidative Induction Time – A Review of DSC Experimental Effects** – Oxidative Behavior of Materials by Thermal Analytical Techniques, ASTM STP 1326, American Society for Testing and Materials, 1997.
- ³⁵ HSUAN, Y. G. – **Evaluation of Oxidation Behavior of Polyolefin Geosynthetics Using PDSC** – Oxidative Behavior of Materials by Thermal Analytical Techniques, ASTM STP 1326, American Society for Testing and Materials, 1997
- ³⁶ BHAREL, R. et al. – **Polymer Degradation and Stability**, 38 (1992) 107-112
- ³⁷ ATKINSON, D. et al. – **European Polymer Journal**, 28 (1992) 1569-1575

-
- ³⁸ ASTM E 2009, "**Standard Test Method for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry**", American Society for Testing and Materials
- ³⁹ CIBA Specialty Chemicals – **Catálogo de Produtos** – Pub. N° 016270.00.40, Ed. in Switzerland.
- ⁴⁰ CIBA Especialidades Químicas – **Determinação de aditivos em poliolefinas através de HPLC** – Procedimento interno n° MG-005/1
- ⁴¹ CIBA Especialidades Químicas – **Determinação de HALS contendo triazina em poliolefinas via espectroscopia UV** – Procedimento interno n° MG-018/2
- ⁴² ATLAS WEATHERING SERVICES GROUP – Informações técnicas disponíveis na Internet: <http://www.atlaswsg.com>
- ⁴³ ASTM G155-00, "**Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials**", American Society for Testing and Materials, (2000).
- ⁴⁴ DYER, J. R. – **Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos** – Ed. Edgard Blücher Ltda, 1ª Ed. 1969
- ⁴⁵ CARLSSON, D. J. et al. – **Polymer Letters** – Vol. 8, 425-429 (1970)
- ⁴⁶ SCHOOLENBER, G. E. et al. – **Polymer** – Vol. 32, (3) 432-437 1991
- ⁴⁷ HEDVIG-LÁSZLÓ, S. et al. – **Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium** – 35, 161-171 (1979)
- ⁴⁸ CALLISTER, W. D. – **Materials Science and Engineering** – 4ª Ed. – John Wiley & Sons – New York, 1996
- ⁴⁹ CHAKRABORTY, K.B. et al. – **Chem. Ind.**, London, 1978:887 (1978)
- ⁵⁰ BAGHERI, R. et al. – **Polymer Degradation and Stability**, 4:1 (1982)
- ⁵¹ GAU, Y. et al. – **International Wire and Cable Symposium Proceedings**, Evaluation of antioxidant uniformity in polyethylene insulations, (1992), pg. 298
- ⁵² LATOCHA, C.; UHNIAT, M. – **Polymer Degradation and Stability**, 35 (1992), PG. 17-22
- ⁵³ CROUZET, C. et al. **International Conference on Advances on the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers** – Vol. II – Lucerne, Switzerland, May 1987 - pg. 30-44
- ⁵⁴ ALLEN, N.S.; **Chem. Soc. Rev.**, 15:373 (1986)