

AVALIAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO POR ENVELHECIMENTO ACELERADO DE POLIESTIRENO CRISTAL

Giordano Pierozan Bernardes^{1*}, Ruth Marlene Campomanes Santana¹

¹ Departamento de Engenharia de Materiais - UFRGS – RS (*giordanolw@hotmail.com)

Resumo– A degradação de polímeros – seja artificialmente ou naturalmente - é uma das principais problemáticas encontrada pelos diferentes setores industriais. Perdas de propriedades físico-químicas, tais como mudança na cor e fragilização são, entre muitas outras, as principais características que indicam que o material sofreu algum tipo de degradação. Com o intuito de avaliar o nível de perda nas propriedades de placas de poliestireno cristal submetidas a envelhecimento acelerado por radiação UV, em tempos de exposição que simulem tempos maiores de 3, 6, 9 e 12 meses de intemperismo natural. Resultados das propriedades ópticas indicam rápida mudança nos valores de brilho, claridade e índice de amarelamento. A integração das bandas nos resultados de Infravermelho de transmitância mudança nas intensidades dos picos quando o material é envelhecido. Resultados do desempenho mecânico em Flexão Secante indicam até 10% de perda para 12 meses de envelhecimento, enquanto que para Impacto Izod as perdas chegaram a até 20% no mesmo período.

Palavras-chave: Degradação, envelhecimento acelerado, FTIR-Transmitância, poliestireno cristal, UV.

Introdução

Entre os principais plásticos existentes no mercado atualmente, o poliestireno cristal (PS) ou GPPS (*General Purpose Polystyrene*) se destaca por suas boas propriedades, como transparência, fácil processabilidade, alto Módulo de Young e baixo custo (1). Em contrapartida, apresenta propriedades mecânicas limitadas, como pobre resistência mecânica ao impacto e ductilidade (2). Entre os principais produtos oriundos do PS destacam-se as embalagens descartáveis tais como copos plásticos (3), brinquedos, capas de CD, régua, entre outros (4).

O desempenho, não somente do PS, como de alguns polímeros, pode ser afetado por fatores externos – radiação eletromagnética, umidade, gases, ácidos/bases, esforços mecânicos – os quais tendem a atacar a estrutura do polímero, rompendo as ligações, especialmente devido à oxidação e aos raios solares (5). Tal processo é conhecido como degradação, a qual é uma das responsáveis pelo comprometimento da performance do material. Como solução para um problema inerente ao processo; químicos e engenheiros cada vez mais buscam soluções inteligentes para a degradação, desenvolvendo aditivos e estabilizantes os quais tendem a atenuar a cinética do processo, prolongando o tempo de vida útil do material.

O PS quando submetido à fotodegradação em radiações com comprimentos de onda curtos ($\lambda = 253,7\text{nm}$), sofre alteração na sua estrutura química (degradação), gerando grupos cromóforos (6). Através desse fato, podem-se detectar as mudanças nas propriedades devido à degradação do material e buscar identificar o mecanismo de degradação específico para a mudança ocorrida no material. Neste sentido, o objetivo do trabalho é avaliar a influência do tempo de exposição em envelhecimento acelerado por luz UV na degradação de placas de poliestireno cristal.

Parte Experimental

Materiais

O material usado foi o poliestireno cristal (PS) com IF de 1,4g/10 min, fornecido pela empresa Vinisul. As placas de PS foram obtidas por moldagem por extrusão. Os corpos de prova para ensaios mecânicos de flexão foram preparados por usinagem em um modelo PRO II - MDX - 540 – Roland.

Envelhecimento acelerado

Os corpos de prova foram submetidos a envelhecimento acelerado por radiação ultravioleta (CUV) da marca Comexim, seguindo a ASTM G154 em tempos de exposição que possam simular 3, 6, 9 e 12 meses de intemperismo natural, equivalendo a 120, 240, 500 e 1000 horas respectivamente na câmara de CUV.

Caracterização

As amostras antes e após envelhecimento acelerado foram caracterizadas pelos ensaios mecânicos, ópticos e de FTIR. O ensaio de resistência ao impacto foi realizado em um equipamento CEAST modelo Resil Impactor na temperatura de 23°C, com um martelo de 0,5J utilizando a norma ASTM D256 e com espessura média do corpo de prova entalhado de 4,0 mm. O ensaio de Flexão Secante 1% foi realizado segundo a ASTM D-790 em um equipamento Instron e com as dimensões dos corpos de prova sendo de 165x19x4 mm. Utilizou-se para os ensaios dez corpos de prova de cada condição de envelhecimento.

As propriedades ópticas realizadas nos mesmos corpos de prova onde se realizaram as medidas de brilho, transmitância e índice de amarelamento, com o intuito de verificar o quanto a degradação impacta nessas propriedades. As análises foram conduzidas segundo a ASTM D1003 em um brilhaômetro BYK-Gardner modelo Micro-Gloss para determinar o brilho e enquanto que transmitância e o índice de amarelamento foram determinados com um Opacímetro: BYK-Gardner, modelo Haze-Gard Plus de acordo com a ASTM E-313.

Para confirmar a formação de novos grupos funcionais no material após envelhecimento, utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho no modo transmitância com *scan* de 32 vezes utilizando um cristal de ZnSe em um espectrofotômetro ThermoNicolet modelo Nexus 470. Para isso, retiraram-se lascas das regiões mais superficiais dos corpos de prova e prensaram-nas a 175°C de temperatura e a 3 bar de pressão por um tempo de 10 segundos, de modo a gerar um filme homogêneo de 0,28 mm de espessura, para atenuar a variação de espessura na análise.

Resultados e Discussão

Propriedades Ópticas

Um dos indicativos de degradação do poliestireno é a mudança na cor para o amarelo (7). Uma das consequências da degradação no material foi a alteração do brilho, transmitância e índice de amarelamento do material, conforme é visto nas Figuras 1(a) e (b), onde se observa a atenuação dos valores de brilho e transmitância com o passar do tempo, indicando que o material está cada vez mais absorvendo a radiação da fonte emissora e refletindo menos a luz incidente.

O índice de amarelamento, em especial, é um forte indicador da degradação do material, pois quanto mais positivo é o seu valor, maior a degradação do mesmo. Com a intenção de analisar como o brilho e o índice de amarelamento estão relacionados com o tempo de degradação do material, através dos resultados realizaram-se regressões polinomiais com o intuito de avaliar se há alguma equação que possa corresponder aos fenômenos observados. Os pontos obtidos por brilho (B) foram ajustados por um polinômio de grau 3 ($B = -1,625 t^3 + 10,854 t^2 - 24,321 t + 132,14$, onde t ao valor de tempo de envelhecimento acelerado (em meses), com $R^2 = 0,9985$), enquanto que para índice de amarelamento (IA) o polinômio do IA = $-0,92 t^3 + 10,006 t^2 - 14,104 t - 19,284$, onde t o valor de tempo de envelhecimento acelerado (em meses), com $R^2 = 0,9993$. O IA apresenta um aumento drástico de 184,6% para a amostra envelhecida em 12 meses, em comparação com o material sem degradação, o que indica que a velocidade de formação de maior número de instaurações indicando a degradação do material mais se acentuado com o tempo de exposição, como pode ser visto na Figura 2, onde o corpo de prova é degradado simulando 12 meses.

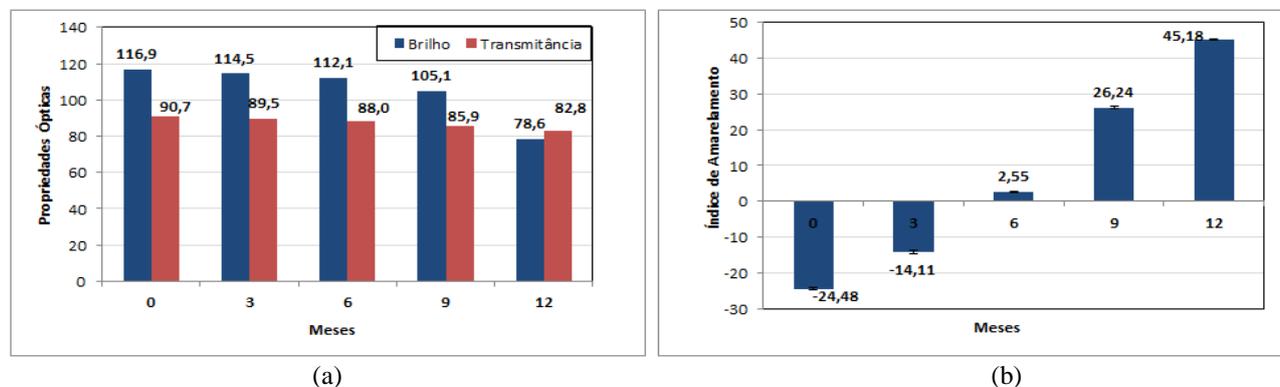


Figura 1. Resultados de Propriedades Ópticas. (a) Brilho e Transmitância e (b) Índice de Amarelamento.



Figura 2. Corpo de prova equivalente a 12 meses em intemperismo.

Propriedades Mecânicas

A proposta de realizar o ensaio de flexão no poliestireno (sem e com exposição à UV) foi avaliar o quanto o material consegue distribuir o esforço no *bulk* à proporção que a carga vai se distribuindo na superfície. Uma explicação para isso reside no fato de que embora o material tenha sofrido algumas mudanças, ele ainda consegue distribuir os esforços de maneira muito próxima ao material tal qual, apesar da prevista fragilização desse material (7). Fato confirmado na condição de 12 meses de envelhecimento, onde o material perdeu apenas 7% do valor inicial de módulo, como pode ser melhor visualizado na Figura 3. Projetando os valores obtidos para Flexão em um polinômio de 3° grau, obtém-se $MFS = 5,6167 t^3 - 76,779 t^2 + 223,4 t + 3314,9$, onde *MFS* é o Módulo de Flexão Secante (1%) e *t* é o tempo de envelhecimento (em meses), com $R^2 = 0,9955$.

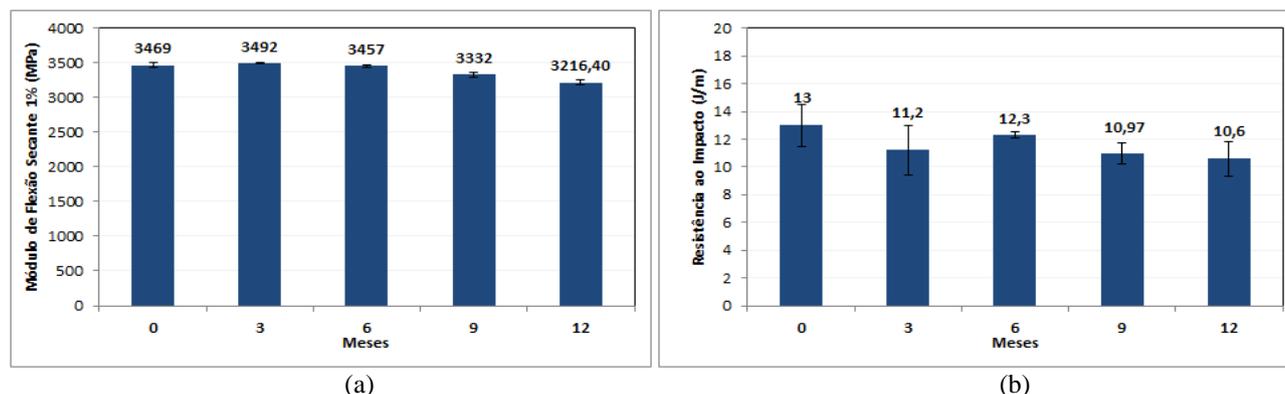


Figura 3. Resultados dos ensaios mecânicos realizados. (a) Módulo de Flexão e (b) Impacto Izod.

Os valores da capacidade de absorção de energia ao Impacto Izod comprovam que o material tende a ficar mais fragilizado à proporção em que o tempo de exposição na câmara de envelhecimento aumenta indicando que o aumento de ligações (como C=C) geradas possivelmente na cisão do carbono terciário influenciando no enrijecimento e, portanto aumento da fragilidade do material. Em comparação com os valores do módulo de flexão, a queda nos valores de resistência ao impacto é mais acentuada, em especial para a condição de 12 meses de envelhecimento (próximo a 20% do valor original). Semelhante ao ajuste para Módulo de Flexão obtém-se um polinômio de 3° grau para a Resistência ao Impacto na forma de $RI = -0,1617 t^3 + 1,4857 t^2 - 4,5026 t + 16,054$ ($R^2 = 0,7288$), sendo *t* o tempo de envelhecimento em meses. Uma possível explicação para o decréscimo ser mais acentuado pode ser encontrada na condição inicial da chapa de poliestireno, isto é do histórico do seu processamento, onde a mesma pode já ter adquirido tensões internas na sua estrutura, as quais aumentaram quando a chapa sofrera usinagem e posteriormente envelhecimento.

Espectroscopia de FTIR

Conforme pode ser observado na Figura 4, os picos referentes às regiões $3100-2900 \text{ cm}^{-1}$ e $2925-2850 \text{ cm}^{-1}$ – deformação axial C-H de anel aromático e deformação axial C-H alifático, respectivamente- diminuíram ao longo do tempo, indicando que a estrutura sofrera alguma alteração a qual diminuiu a vibração das ligações. Observando a região entre $1650-1450 \text{ cm}^{-1}$, referente à ligação C=C de anel aromático, houvera redução mais significativa em termos de altura dos picos. Analisando as regiões citadas, nota-se que não houvera a formação de grupamentos oxigenados, como carbonilas, os quais seriam responsáveis pela degradação oxidativa do material e sim uma redução dos picos sem geração de novas ligações. Tal resposta, em conjunto com as demais propriedades avaliadas, indica uma possível despolimerização, gerando radicais e formando novas ligações duplas na estrutura do polímero (10), as quais aparentam aumentar com maior tempo no intemperismo no CUV, especialmente na condição de 12 meses.

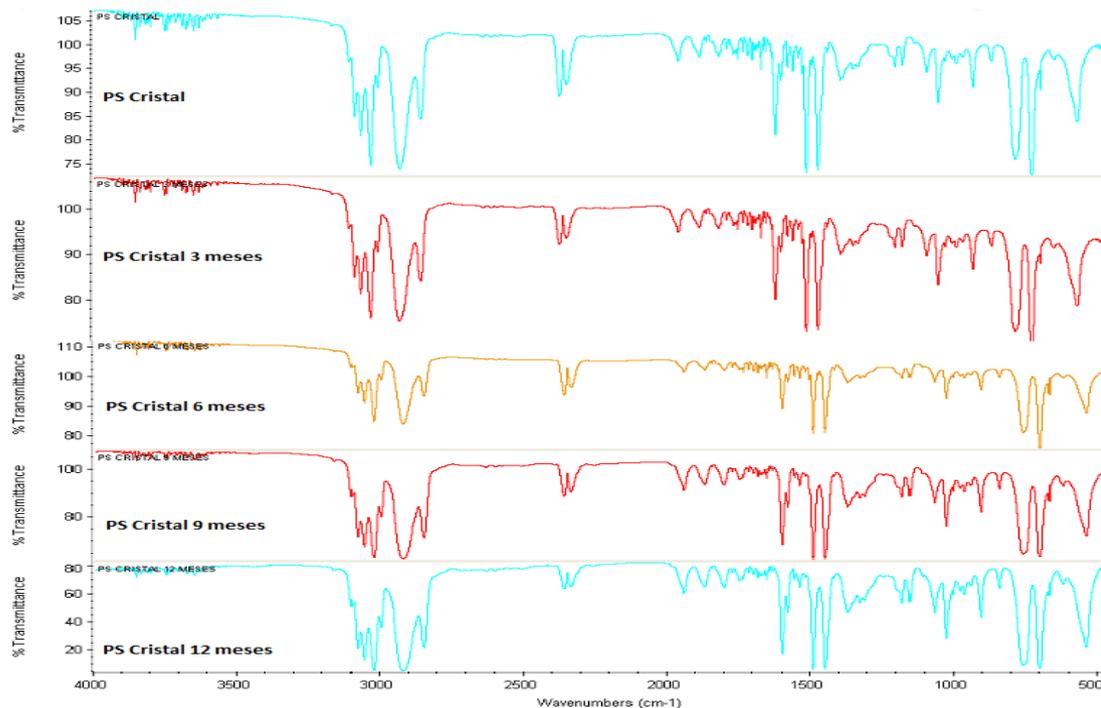


Figura 4. Resultados de FTIR Transmitância dos corpos de prova envelhecidos.

Conclusão

Os resultados de propriedades ópticas confirmam que o processo de degradação do PS, pelas mudanças na cor do material alterando as propriedades como brilho e opacidade,

Os resultados das propriedades mecânicas dos poliestirenos cristalinos envelhecidos comprovam que o processo de fragilização é acelerado com maiores períodos de exposição à radiação ultravioleta, confirmando que o processo de fotodegradação compromete o desempenho do material devido à formação de ligações cruzadas no material.

A espectroscopia de FTIR por transmissão serviu como norteador para a comprovação da mudança da estrutura do material, não acusando formação de ligações oxigenadas e somente redução da intensidade dos picos, o que reforça o aumento da formação de ligações duplas (insaturações), fragilizando o material.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Polímeros (LAPOL) e a Mauro Ricardo da Silva Silveira pelo auxílio na discussão dos resultados.

Referências

- (1) V.B. Baronese e M.M.C. Forte em Anais do 7° Congresso Brasileiro de Polímeros, Minas Gerais, 2003;
- (2) V.B. Baronese, G.S. Castanheira, F.O.V da Cunha e M.M.C. Forte em Anais do 15° Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, Natal, 2002;
- (3) A.L. Leite, R.V Barbosa, M.A.F.C. Oliveira e S.F. Zawadzki em Anais do 7° Congresso Brasileiro de Polímeros, Minas Gerais, 2003;
- (4) <http://www.tudosobreplasticos.com/poliestireno.html>, acessado em 15/03/2013 às 15h02;
- (5) G. Geuskens; C. David. *Pure & Appl. Chem.* 1979, 51, 233;
- (6) B. Maillhot; J-L. Gardette. *Macromolecules*, 1992, 25, 4119;
- (7) J. Lucki; B. Ranby. *Pure & Appl. Chem.* 1980, 52, 295;
- (8) J. Lucki; B. Ranby. *Polymer Degradation and Stability*, 1979;
- (9) S. Kiatkamjornwong; M. Sonsuk; S. Wittayapichet; P. Prasassarakich; P-C. Vejjanukroh. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 66, 325.
- (10) <http://www.globalspec.com/reference/51268/203279/5-2-styrene-polymers>, acessado em 15/03/2013, às 08h00;