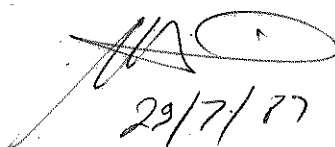


Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por
Ralf Giesse e Aprovado pela Comissão Julgadora.


29/7/77

FILMES POLIMÉRICOS FOTODEGRADÁVEIS DERIVADOS DO
POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

RALF GIESSE

TESE DE MESTRADO

PROF. DR. MARCO-AURELIO DE PAOLI

ORIENTADOR

UNICAMP

CHEMISTRY

Signals transmitted
Message received
Reaction making impact -
Invisibly

Elemental telepathy
Exchange of energy
Reaction making contact -
Mysteriously

Eye to I
Reaction burning hotter
Two to one
Reflection on the water
H to O
No flow without the other
Oh but how
Do they make contact
With one another?

Electricity? Biology?
Seems to me it's Chemistry

Emotion transmitted
Emotion received
Music in the abstract -
Positively

Elemental empathy
A change of synergy
Music making contact -
Naturally

One, two, three -
Add without subtraction
Sound on sound
Multiplied reaction
H to O
No flow without the other
Oh but how
Do we make contact
With one another?

Música de Lee e Lifeson; Letras de Lee, Lifeson & Peart.
Do álbum "Signals" de 1982.

- Música do conjunto de rock canadense Rush, que surgiu em 1974, tendo em seu trabalho recebido influências de The Beatles, Led Zeppelin, Genesis e Pink Floyd.

- Formação: Geddy Lee - baixo, sintetizadores, e vocais.
Alex Lifeson - guitarras elétrica e acústica.
Neil Peart - bateria e percussão.

HOMENAGENS PÓSTUMAS

- Ao meu tio, Hans Adolfs (* 30/08/1921, Alemanha - † 02/09/1982, Brasil); químico industrial; pelos oportunos incentivos recebidos para o ingresso e a realização da pós-graduação em Química, e pela inspiração proporcionada para o estudo de polímeros orgânicos.

- Ao Andy Warhol (* 28/09/1930, Pensilvânia - † 22/02/1987, New York City); artista plástico pertencente ao Popismo, produtor de eventos de multimídia, escritor e diretor de cinema; pela grande inspiração adquirida para atividades futuras.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

- Aos meus pais, pelo total apoio e compreensão recebidos, pela infinita atenção e paciência prestadas.

- Ao Marco, pela completa orientação e paciência proporcionadas desde os tempos da iniciação científica em polímeros orgânicos.

AGRADECIMENTOS

- Ao Sr. Rodolfo Ravagni Jr.; ex-técnico do IQ e atual planejador técnico de produtos químicos da Robert Bosch Ltda.; pela carta de apresentação à direção do IQ em 1978, para meu início de trabalho junto à pesquisa.

- À direção do IQ nas gestões do Prof. Dr. Aécio P. Chagas, Prof. Dr. Wallace A. De Oliveira e Prof. Dr. Adalberto B. M. S. Bassi; pelo livre acesso concedido aos laboratórios e reagentes do IQ.

- Ao Prof. Dr. Pedro L. O. Volpe e ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem; pela atenção, primeira orientação e experiência em pesquisa proporcionadas.

- À Profa. Dra. Inés Joeques; pela sugestão durante a graduação do Prof. Dr. M.-A. De Paoli como orientador, pela atenção, e pelas sugestões no exame de qualificação.

- À FAPESP; pela concessão das bolsas (AP, MSI e MSII) e auxílios, e pelo gratificante nível exigido nos relatórios.

- Ao Prof. Dr. Georges Geuskens, da Universidade Livre de Bruxelas, Bélgica; pelas valiosas sugestões e pela atenção proporcionadas, durante sua permanência no IQ como professor visitante em Fevereiro de '87.

- Aos colegas do IQ, alunos e funcionários: Ana Marta F. Tucci, Antonio A. Da Cruz, Antonio C. S. Da Silva, Cassia R. Rigoletto, Eliana A. De Rezende, Elisabete M. S. Sanchez, Fernando L. C. Miquelino, Jean M. Pernaut, João Romano, José C. De Campos Jr., Jorge L. Pires, Laurindo B. Gonçalves, Leda S. Camargo, Luís T. Furlan, Luiz E. Fontana, L. Trajano Batista, Márcia A. Da Silva, Márcia W. C. Dezotti, M. Aparecida Rodrigues, M. Isabel Felisberti, M. Luiza De Souza, Mário S. Toma, Milena Martini, Nazmy R. R. Velasquez, Rosa C. D. Peres, Soraya J. De Carvalho, Valmir F. Juliano, e Valter A. De Matos.

- À TELEBRÁS-CPqD-Campinas e ao Sr. Joaquim C. Fanton (gerente do GAT), Sra. Merli Urara, Sr. Bernardo J. G. De Aragão e Sr. Julio C. C. Da Silva; pela assistência concedida no estudo das propriedades mecânicas dos polímeros estudados.

- Ao amigo e companheiro de geração (classe de '78), Marcelo G. De Oliveira; da Química para Astronomia a distância é muito pequena comparada ao imensurável Universo.

- Ao Colégio Estadual "Culto à Ciência", pelo primeiro contato com um laboratório de química na gestão do diretor Prof. Telêmaco P. Melges; e à Escola Contemporânea "Raposa Vermelha", sob direção do amigo Laerte Ziggiatti, pela infinita valorização do conhecimento humano.

DEDICATÓRIA

- Dedico esta tese aos Alunos de Iniciação Científica de todos os tempos (THANKS GOD THE KIDS ARE ALRIGHT!).

RESUMO DE TESE

Título: Filmes Poliméricos Fotodegradáveis Derivados do Polietileno de Baixa Densidade

Autor: Ralf Giesse

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

O polietileno (PE) é um dos polímeros sintéticos mais usados no mundo. Embora o PE de baixa densidade (PEBD) apresente problemas relativos à permeabilidade de gases, uma boa parte de suas aplicações é na indústria de embalagens. De Paoli e colaboradores desenvolveram um método para alterar as propriedades de transporte de gases nos filmes de PEBD pela produção fotoquímica de derivados deste polímero. O método forneceu filmes finos, nos quais um polímero vinílico ou acrílico está inserido na matriz do PEBD, em pequenas quantidades, com nenhum material depositado na superfície. Os monômeros utilizados foram: ácido acrílico (AA), acrilato de metila (MA) e acetato de vinila (VA). No presente estudo verificou-se como a modificação fotoquímica do PEBD interfere na fotodegradação em relação ao PEBD puro. Este foi motivado pelo fato que as propriedades de transporte de O_2 nas diferentes composições (PEBD/PAA, PEBD/PMA e PEBD/PVA) são significativamente alteradas em relação ao PEBD puro.

Amostras de PEBD puro e PEBD/PX (X = AA, MA e VA), de 100 e 200 μm de espessura, foram preparadas para o estudo de fotodegradação para experiências em triplicata de exposição à radiação UV (lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão com emissões principais em 254 e 365 nm, com intensidade de $1,8 \times 10^2 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ a 365 nm) à temperatura constante de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Estes filmes mostram através de espectrofotometria de infravermelho por transmitância diferencial e ATR (refletância total atenuada) e espectrofotometria de UV/visível diferencial que: 1) a maior fotodegradabilidade de PEBD/PX em relação ao PEBD puro, 2) o início da fotodegradação registrado no interior dos filmes e não na superfície e 3) a perda de massa significativa no caso de PEBD/PX durante a fotodegradação. No caso de PEBD puro, o ácido carboxílico é a espécie química presente em maior proporção (cerca de 50 %) como produto da fotodegradação em relação à cetona, aldeído, etc.. A benzenofenona, utilizada como fotoiniciador no processo de fotopolimerização do monômero X, não é responsável pela iniciação da fotodegradação dos filmes PEBD/PX, pois é consumida totalmente na preparação dos materiais por polimerização fotoquímica. Os filmes PEBD/PAA e PEBD/PMA são obtidos como enxerto e o PEBD/PVA, como blenda. Quanto às propriedades mecânicas, os filmes de PEBD/PAA e PEBD/PMA apresentaram valores de esforço de ruptura e alongamento relativo semelhantes ao PEBD puro, enquanto os obtidos com PEBD/PVA apresentaram valores menores. Como era de se esperar, amostras fotodegradadas de PEBD/PMA mostram valores bem menores de esforço de ruptura e alongamento relativo que as fotodegradadas de PEBD puro.

Em conclusão, a introdução do segundo componente, PX, na matriz estudada tornou viável obter filmes poliméricos fotodegradáveis derivados do PEBD puro, o que poderá auxiliar na resolução de problemas como o de resíduos plásticos em interação contra o ambiente.

Photodegradable Polymeric Films derived from Low Density Polyethylene

Author: Ralf Giesse

Supervisor: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

SYNOPSIS

Polyethylene (PE) is one of the most used synthetic polymers in the world. Although low density polyethylene (LDPE) shows problems related to gas permeability, most of its applications is in the packaging industry. De Paoli et al. developed a method for changing the gas transport properties of LDPE films by the photochemical modification of this polymer. By this method thin films were obtained containing small amounts of a vinyllic or acrylic polymer in the bulk of the LDPE matrix with no material on its surface. The monomers used were: acrylic acid (AA), methylacrylate (MA) and vinylacetate (VA). In this work the photodegradation of these modified materials was studied in comparison to pure LDPE, since the O_2 transport properties of these materials (LDPE/PAA, LDPE/PMA and LDPE/PVA) are noticeably changed in relation to pure LDPE.

Samples of LDPE and LDPE/PX (X = AA, MA and VA) having 100 and 200 μm thickness, prepared in triplicate for the photodegradation studies under UV exposure (medium pressure mercury vapour lamp with main emissions at 254 and 365 nm, intensity of $1.8 \times 10^{-2} \mu\text{W}/\text{cm}^2$ at 365 nm) at a constant temperature of $20 \pm 2^\circ\text{C}$, have shown, by means of infrared spectroscopy using differential transmittance and attenuated total reflectance (ATR) and differential UV/visible spectrophotometry: 1) the higher photodegradability of LDPE/PX in relation to pure LDPE, 2) initiation of the photodegradation in the bulk of the films instead of the surface, and 3) a noticeable weight loss during the photodegradation of LDPE/PX. For pure LDPE, carboxylic acid is the predominant (ca. 50 %) photodegradation product in relation to ketone, aldehyde and etc.. Benzophenone, used as photoinitiator during the photopolymerization of X, is not responsible for the initial photodegradation of the LDPE/PX films because it is completely consumed during the materials preparation by photochemical polymerization. LDPE/PAA and LDPE/PMA films were obtained by grafting, and LDPE/PVA by blending. Concerning the mechanical properties, LDPE/PAA and LDPE/PMA shows tensile strength and elongation at break similar to LDPE, however LDPE/PVA show lower values. As expected, photodegraded LDPE/PMA samples show lower tensile strength and elongation at break in relation to photodegraded LDPE.

As a conclusion, the introduction of the second component, PX, in the matrix turned possible the production of photodegradable polymeric films derived from pure LDPE. This may be useful for solving the environmental problems caused by plastic wastes.

LISTA DE ABREVIACÕES

AA = ácido acrílico

ASTM = American Society for Testing and Materials

ATR = reflectância total atenuada

C. A. = Chemical Abstracts

CT = complexo de transferência de carga

DSC = calorimetria diferencial de varredura

e. g. = "exempli gratia" = por exemplo

IV = infravermelho

i. e. = "id est" = isto é

MA = acrilato de metila

Pp = profundidade de penetração

PE = polietileno

PEAD = polietileno de alta densidade

PEBD = polietileno de baixa densidade

PEBD/PAA = PEBD/poliácido acrílico

PEBD/PMA = PEBD/poliacrilato de metila

PEBD/PVA = PEBD/poliacetato de vinila

PEBD/PX = PEBD/polímero X

PP = polipropileno

PS = poliestireno

Tg = temperatura de transição vítrea

TGA = análise termogravimétrica

UV = ultravioleta

VA = acetato de vinila

X = AA, MA e VA

σ_r = esforço de ruptura

ϵ_r = alongamento relativo de ruptura

ÍNDICE

	página
Resumo de Tese.....	1
Synopsis.....	2
Lista de Abreviações.....	3
1 - Objetivos.....	5
2 - Introdução	
2.1 - Fotoiniciadores na Fotopolimerização.....	6
2.2 - Fotoiniciadores na Fotodegradação.....	7
2.3 - Fotodegradação.....	15
2.4 - Foto-oxidação.....	25
2.5 - Reflectância Total Atenuada.....	29
2.6 - Propriedades Mecânicas.....	31
3 - Parte Experimental	
3.1 - Recursos Utilizados.....	35
3.2 - Caracterização do PEBD puro.....	36
3.3 - Estudo da Fotodegradação do PEBD puro.....	36
3.4 - Preparação e Caracterização dos Derivados do PEBD.....	37
3.5 - Estudo da Fotodegradação dos Derivados do PEBD.....	38
3.6 - Análise Térmica e Propriedades Mecânicas.....	39
4 - Resultados e Discussão	
4.1 - A Caracterização do PEBD e o Erro da Balança Analítica.....	41
4.2 - O Papel da Benzofenona e a Caracterização dos Derivados do PEBD.....	41
4.3 - Estudo da Fotodegradação do PEBD puro.....	46
4.4 - Estudo da Fotodegradação dos Derivados do PEBD.....	58
4.5 - Estudo das Propriedades Mecânicas.....	73
5 - Conclusões.....	76
6 - Bibliografia.....	77

1 - OBJETIVOS

O objetivo inicial desta pesquisa foi verificar como a modificação fotoquímica do PEBD, no preparo de PEBD/PAA, PEBD/PMA e PEBD/PVA, altera a cinética de fotodegradação em relação ao PEBD puro. Havia-se verificado anteriormente que estas 3 diferentes composições permitiam alterar significativamente as propriedades de transporte de gases do PEBD (1). Isto nos levou a uma nova questão, isto é, a variação das propriedades de transporte de O_2 alterava significativamente a estabilidade do material?

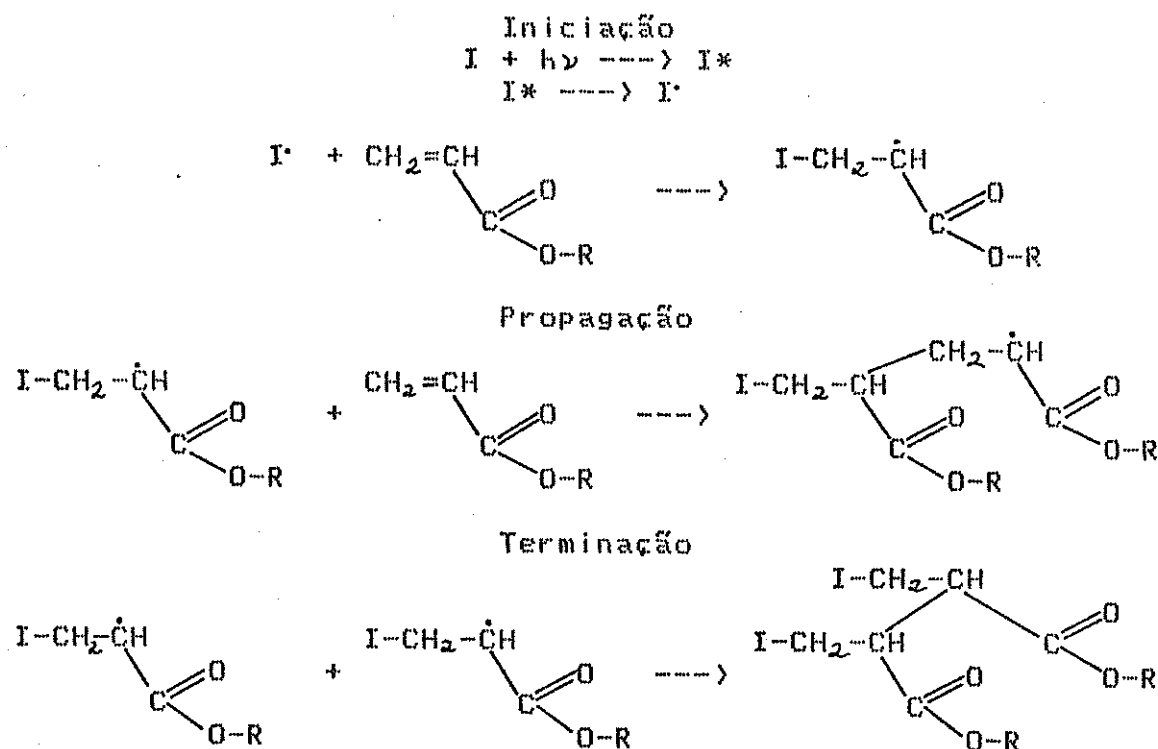
No caso dos derivados de PEBD com poliacrilatos existem dois fatores que podem influenciar na velocidade de degradação fotoquímica. Em primeiro lugar, a variação nas propriedades e transporte de O_2 em função da modificação do material (2) poderia ser um fator de estabilização. Em segundo lugar, a presença da carbonila da ligação tipo éster dos poliacrilatos poderia funcionar de duas maneiras diferentes: 1) como um filtro interno absorvendo a luz UV e estabilizando o material ou 2) como um sensibilizador na formação do radical livre inicial acelerando a degradação. A ocorrência de um ou outro caminho dependeria do processo fotofísico que estivesse ocorrendo no interior da matriz (3-4). O objetivo final foi comprovar uma destas possibilidades: estabilização ou sensibilização.

2 - INTRODUÇÃO

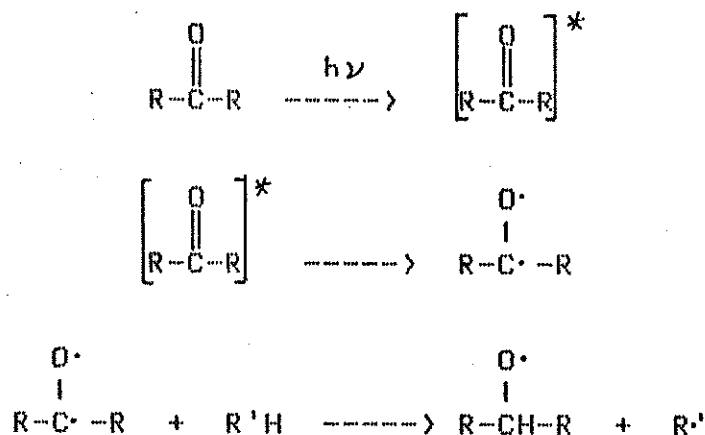
2.1 - FOTOINICIADORES NA FOTOPOLIMERIZAÇÃO

Existem vários fatores que alteram as propriedades de transporte de gases, como a permeabilidade, dos polímeros: os efeitos da temperatura, de líquidos de baixo peso molecular, de plastificantes e de cargas (5). Preparou-se materiais derivados do PEBD com o objetivo de alterar as suas propriedades de permeação e de difusão, através da sorção de monômeros fotopolimerizáveis seguida de irradiação com luz UV, segundo uma modificação de um método publicado (2,6). Os filmes derivados de PEBD foram PEBD/PAA, PEBD/PMA e PEBD/PVA.

A modificação adotada consistiu numa sorção dos monômeros contendo fotoiniciadores (benzofenona e trietilamina) em filmes de PEBD (7,8), seguida da polimerização sob irradiação UV, objetivando um maior rendimento quantitativo quanto a presença daqueles polímeros na matriz. O mecanismo abaixo mostra o desenvolvimento da fotopolimerização dos acrilatos na matriz do PEBD:



Na preparação fotoquímica dos derivados, o composto carbonílico (no caso a benzofenona) fotoinicia a reação via abstração de hidrogênio (9). Por exemplo, é necessário um doador de próton, uma amina terciária (no caso a trietilamina), para iniciadores do tipo benzofenona na fotopolimerização dos acrilatos. Sem um doador de próton, a reação é lenta ou pode não ocorrer, a não ser que somente a amina radical inicie a polimerização; a benzofenona radical pode atuar como um terminador da cadeia. A formação inicial de um complexo de transferência de carga entre a benzofenona e o doador de hidrogênio também pode estar envolvida (8):



Embora as aminas sejam, em muitos casos, retardadores ou mesmo inibidores de polimerização vinílica, elas têm sido frequentemente usadas como agentes redutoras na polimerização redox e em fotopolimerização de monômeros vinílicos sensibilizada por corante. Apesar de exemplos de iniciação redox em meio orgânico não serem frequentes, foi examinada a potencialidade dos sistemas redox haleto amino-orgânico como iniciadores naquele meio. Os resultados mostraram que estes sistemas comportam-se como iniciadores eficientes somente na presença da luz (10).

As aminas por si só não podem iniciar uma polimerização vinílica. Mas quando uma mistura, de uma amina e um composto organohalogenado num meio contendo um monômero vinílico, é exposta à luz, a polimerização ocorre facilmente. A atividade de iniciador das aminas em sistemas de iniciadores é vista pela seguinte ordem: aminas primárias < aminas secundárias < aminas terciárias e aminas de cadeia curta < aminas de cadeia longa. Esta ordem corresponde a habilidade da amina para doar um próton para um organohalogenado (e. g. CCl_4) para a formação do CT (10).

2.2 - FOTOINICIADORES NA FOTODEGRADAÇÃO

Um desenvolvimento interessante consiste em polímeros com tempos de vida predeterminados. Neste caso a vantagem é obtida do fato que certos compostos de baixo peso molecular são capazes de agir como fotoiniciadores, onde os produtos de sua decomposição fotolítica aceleram a fotodegradação do polímero (11).

As energias de dissociação de várias ligações estão dispostas na tabela 2.1 e as energias dos quanta de luz são mostrados na tabela 2.2. As energias de ligação de C-C, C-H e C-O estão aparentemente na faixa de luz UV. Portanto, se a energia é fornecida nesta forma para estas ligações químicas, elas podem clivar e a fotodegradação será iniciada. No sentido de se fornecer a energia fotoquimicamente, os quanta de luz deveriam ser absorvidos pelos sistemas poliméricos (12). Os cromóforos, que podem ser responsáveis pela fotodegradação, são:

1. Grupos cromóforos de bandas regulares;
2. Produtos de oxidação, tais como hidroperóxidos e grupos carbonila;
3. Impurezas metálicas dos resíduos de catalisadores;
4. Oxigênio; e
5. Outras impurezas tais como moléculas aromáticas. (12)

A deterioração foto-oxidativa de poliolefinas é bem conhecida como um processo de radicais livres. A questão crucial no processo ambiental é portanto a origem dos radicais. O PP e PE puro não absorvem luz na faixa do espectro da luz solar terrestre ($\lambda > 290$ nm (11-17), figura 2.1) e a fotosensibilidade dos polímeros comerciais resulta da presença de impurezas absorvedoras da luz solar (cromóforos) nos polímeros. A importância relativa de um cromóforo dependerá da quantidade de energia que ele absorve (determinada por sua concentração e seu espectro de absorção), do rendimento quântico para sua fotoclivagem para dar radicais e da eficiência com que estes radicais podem produzir cadeias de propagação oxidativa. A tabela 2.3 mostra cromóforos de importância variada (13).

Ligações Químicas	Energia de Dissociação da Ligação kCal/mol
C-H (primário)	99
C-H (terciário)	85
C-H (alílico)	77
C-C	83
C=C	145
C=C	191
C-Cl	78
C-N	82
C=N	153
C=N	191
C-O	93
C=O	186
C-Si	78
Si-M	76
N-O	37
-O-O-	66

tabela 2.1 - Energias de dissociação de ligação aproximadas de várias ligações químicas (12).

Durante as últimas décadas, uma variedade de substâncias foram pesquisadas como aditivos fotosensíveis para poliolefinas. Estes materiais são citados tanto como fotoiniciadores, como fotosensibilizadores. Eles são excitados por energia do fóton e se decompõem para dar radicais livres, que iniciam a degradação das moléculas do polímero. É praticamente difícil distinguir entre fotoiniciadores e fotosensibilizadores, porque ambas, iniciação e sensibilização, podem ocorrer simultaneamente com alguns aditivos (17).

Os compostos de metais de transição são usados como fotoiniciadores na forma de sais, óxidos e compostos organometálicos tais como acetilacetatos, ditiocarbamatos, estereatos e oximas. Uma significativa sensibilização ocorre quando poliolefinas contêm pequenas quantidades de acetilacetatos de metal de transição, por exemplo. A atividade de sensibilização depende do metal de transição. Ela aumenta na ordem: Ni < Zn < Fe < Co. O acetilacetato de cobalto tem um efeito sensibilizador tão poderoso que causa um rápido "embrittlement" (aspecto quebradiço) mesmo sem exposição à radiação. Esta alta atividade está relacionada com um alto conteúdo inicial de grupos carboní-

licos introduzidos no polímero durante o processamento com este aditivo (17).

Comprimento de Onda (nm)	Energia (kCal/mol)
1000	28.6
700	40.8
620	46.1
600	47.6
580	49.3
530	53.9
500	57.1
470	60.8
420	68.1
400	71.4
366	78.0
353	81.0
325	88.0
300	95.3
289	99.0
253.7	112.7
200	142.9

tabela 2.2 - Energia de Luz. $1 \text{ eV} = 23,060 \text{ kCal/mol} = 8067,49 \text{ cm}^{-1} = 1239,5 \text{ nm}$. (12)

Espécies Absorvedoras (*)	Origem
-OOH, -O-O-	Oxidação (processamento, armazenagem, ataque de O_3 e O_2 , exposição à luz UV)
$>C=O$	Copolimerização de CO; oxidação (processamento, armazenagem, ataque de O_3 , exposição à luz UV)
Metais de Transição (Ti, Fe, etc.)	Catalisador da polimerização ou processo
TiO_2	Pigmento, delustrante
Monômero não reagido	Estireno em PS
$>C=C-C-$ $-(-C=C-)_n$	Oxidação (processamento)
Aromáticos polinucleares	Polimerização, processamento
Fenóis, peroxiciclohexadienonas	Combustão de produtos petrolíferos e, então, absorção do ar pelas poliolefinas
Complexo CT de poliolefina- O_2	Antioxidantes e seus produtos
Estrutura polimérica	Propriedade básica de polelefina
	Somente em PS, $\lambda < 300 \text{ nm}$

tabela 2.3 - As fontes de fotoinstabilidade da Poliolefina. (13)

(*) Absorções da luz solar, i. e. $\lambda \geq 290 \text{ nm}$.

Os máximos de absorção de vários tipos de estruturas químicas são mostradas na tabela 2.4. Nota-se aparentemente desta tabela que as ligações químicas saturadas tem máximos de absorção nas regiões do UV de vácuo e algumas ligações insaturadas na região do UV, com raios estendendo-se para comprimentos de onda maiores. A radiação solar na Terra é de um comprimento de onda maior que 300 nm, sendo que ela

pode ser absorvida somente por poucas espécies de ligações químicas insaturadas (12).

A absorção de luz no CT (hidrocarbonetos e oxigênio, observado nos espectros de absorção UV) tem sido sugerida como geradora de radicais e/ou hidroperóxidos (reação 2.1). No PE e PP a intensidade de absorção do CT é extremamente fraca e, portanto, a geração de radicais por este processo é insignificante. Em PS, a absorção de UV do CT é pouco mais forte (mostrada na figura 2.1 a uma alta pressão de O_2). Entretanto a pressões normais de O_2 , esta absorção deveria ser também totalmente fraca, e, deste modo, somente ser um processo de geração de radicais em amostras muito puras, que não contenham outro cromóforo, quando comprimentos de onda > 300 nm são empregados (13).

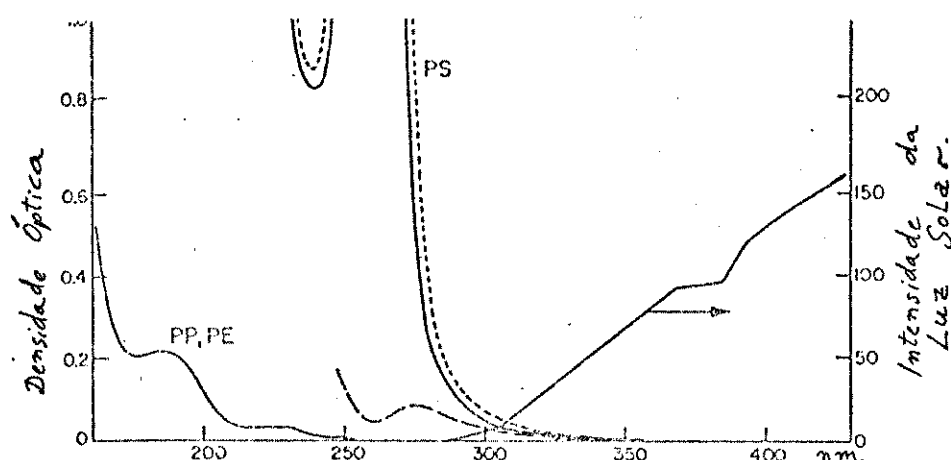
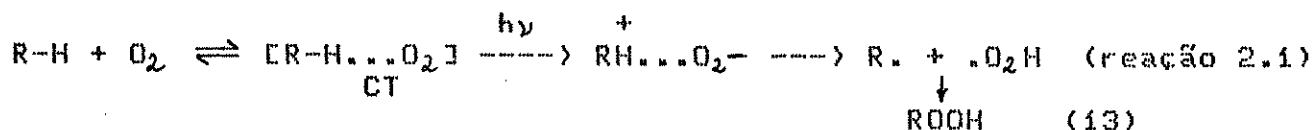


figura 2.1 - Espectros de absorção de UV de poliolefinas e da emissão solar na superfície terrestre. A intensidade da luz solar foi medida a tarde, no verão, na latitude de 42° N. Os espectros de absorção são para filmes de $10 \mu\text{M}$ de espessura: espectros de absorção do PS no ar (—), a 59 atm. Espectro de O_2 (---) e da diferença devida à formação do CT PS- O_2 (—). (13)

Os compostos de titânio são absorvedores intensos no UV próximo e podem gerar radicais com altos rendimentos quânticos nos sistemas modelo. Embora a opinião da literatura esteja dividida sobre a possível importância dos resíduos de Ti, na experiência de Garton et al. (13) eles não são importantes na fotoiniciação a níveis < 100 ppm, i. e., os níveis normalmente encontrados em polímeros comerciais Ziegler-Natta. A preocupação industrial com a redução dos resíduos de Ti pode estar mais associada com outros problemas, tais como a prevenção de descoloração térmica dos polímeros, do que com a fotossensibilização (13).

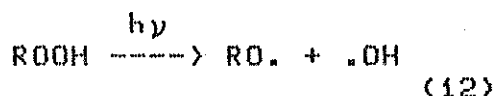


Os grupos hidroperóxido e carbonila são detetados por espectrofotometria de IV, mesmo para polímeros que não tem estes grupos co-

mo ligações regulares. Estes grupos, que podem ser formados pela oxidação térmica durante a polimerização (18), o processamento ou a armazenagem, tem absorção nas regiões UV (12). Como mostrado na tabela 2.4, os hidroperóxidos alquílicos tem máximos de absorção perto dos 210 nM, mas a extremidade desta absorção estende-se além de 300 nM. A ligação O-O em peróxidos tem orbitais isolados sobreponíveis, que permite ligação de baixa energia e orbitais moleculares isolados anti-ligantes de alta energia, ambos os quais preenchidos com elétrons. A absorção de luz pelos peróxidos é devida a transições entre os dois níveis padrões próximos, $\pi * e_{x,y} \rightarrow \sigma_{p_z}$. Portanto a ligação O-O pode ser clivada pela absorção da radiação solar (12).

<u>Estruturas Químicas</u>	<u>Máximos de Absorção (nM)</u>
$R-CH=CH-R$	180
$R-(CH=CH)_3-CH_2OR$	256, 264.5, 278
$R-(CH=CH)_3-CH_3$	310, 326, 343
$-(CH_2-CH=CH-CH_2)_n-$	190
$R-C-R (\mu-R)$	279-285
$\begin{array}{c} O \\ \\ (tert-R) \end{array}$	296
$CH_3-(CH=CH)_n-CHO \quad n=0$	293.4
$n=1$	212
$n=2$	263
$n=3$	306
$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3-C-CH=CH-CH_3 \end{array}$	224, 313
$\emptyset-CH=CH-CH_3$	200, 284, 293
$\begin{array}{c} \emptyset-CH=CH-C-CH_3 \\ \\ O \end{array}$	220, 287
$\begin{array}{c} O \\ \\ \emptyset-C-CH=CH_2 \end{array}$	248
$R-COOH$	~210
$CH_3-CH=CH-COOH$	204
$CH_3-C \equiv N$	167
CH_3Cl	<160
$CH_3-O-O-CH_3$	~210
$C_2H_5-O-C_2H_5$	199
$-(CH_2-CH_2)_n-$	<160
$-(CH_2-CH)_n-$	~193, 260
$\begin{array}{c} \emptyset \\ \\ -(CH_2-CH)_n- \\ \\ C=O \\ \\ O-CH_3 \end{array}$	200, 184
$\begin{array}{c} -(CH_2-CH)_n- \\ \\ Cl \end{array}$	~180, 160

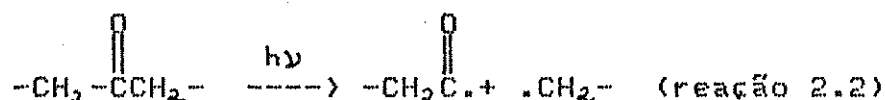
tabela 2.4 - Máximos de absorção de várias estruturas químicas.
(12)



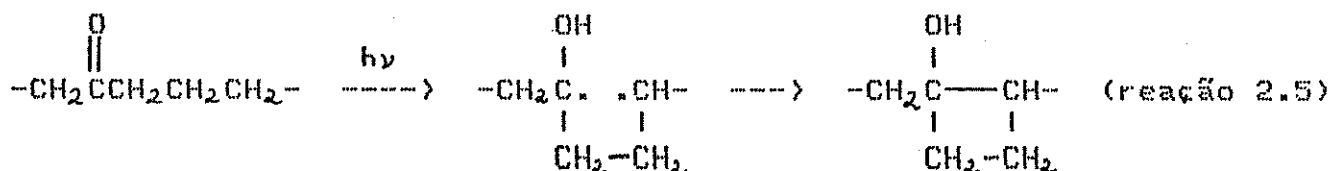
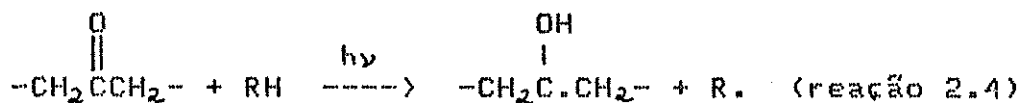
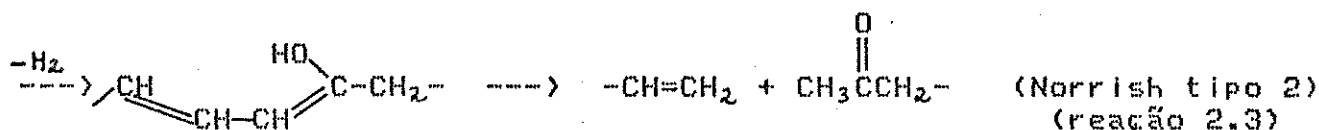
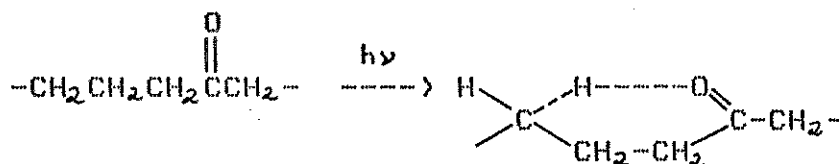
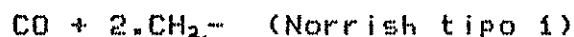
Os aldeídos alifáticos e cetonas tem uma absorção fraca com um máximo entre 270 e 290 nm e um rabo que se expande até a região além dos 300 nm. Esta absorção é atribuída a uma transição proibida ($n\pi^*$), na qual um elétron num orbital não ligante localizado no átomo de oxigênio é promovido para um orbital π^* delocalizado distribuído sobre todo o grupo carbonila (19). Uma absorção similar foi encontrada para poliolefinas contendo grupos carbonila em sua cadeia, tais como o copolímero etileno-monóxido de carbono (1% de $>\text{CO}$) (12).

Quando os grupos carbonílicos são excitados o estado singleto excitado, $^1(n,\pi^*)$ é formado, este pode submeter-se a um cruzamento intersistema para formar o estado tripleto, $^3(n,\pi^*)$. Ambos estes estados excitados causam uma variedade de reações de clivagem (12).

As reações fotoquímicas principais de cetonas alifáticas são conhecidas como reações Norrish tipo 1 e tipo 2, e abstração de hidrogênio, como se segue (11, 19):



ou

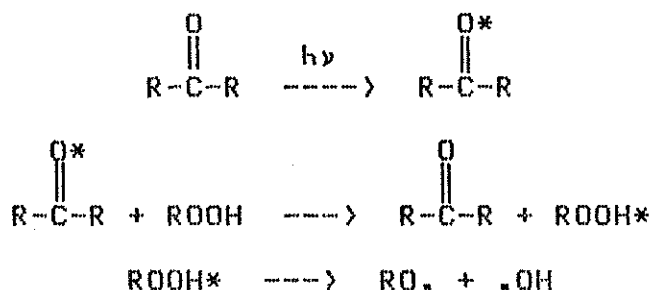


Os radicais livres são produzidos somente pelas reações 2.2 e 2.4. A reação 2.5 é o caso especial da reação 2.4, uma abstração intramolecular do átomo de hidrogênio dirigindo-se para derivados do ciclobutanol. A reação 2.4, uma abstração intermolecular do átomo de hidrogênio, é negligível no sistema polimérico, embora esta reação seja um processo primário de fotodegradação do polietileno. A reação 2.5 não é considerada como ocorrência significativa, sob qualquer exten-

são, nos sistemas poliméricos em comparação com a reação Norrish tipo 2. A reação Norrish tipo 2 não parece ser influenciada pela temperatura ou por variações de fase, e, por consequência, pela mobilidade das moléculas do polímero, mas depende da liberdade do movimento interno da cadeia. Isto se reflete pelo fato que a reação Norrish tipo 2 ocorre através de um intermediário cíclico de 6 membros, como mostra a reação 2.3. O rendimento quântico da reação Norrish tipo 1 é dependente da temperatura. A 25 °C, ela contribue apenas com cerca de 10 % para a quebra total da cadeia do polímero, mas a 120 °C o seu rendimento quântico praticamente se iguala com o da reação Norrish tipo 2; isto poderia ser explicado se considerarmos o efeito "gaiola" para radicais livres produzidos pela reação Norrish tipo 1.

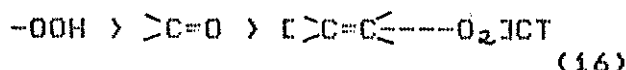
A reação Norrish tipo 2, embora resulte em clivagem na cadeia principal de macrocetonas, não produz radicais livres e, portanto, não pode iniciar a oxidação. A cisão na reação Norrish tipo 1 produz radicais livres, mas o rendimento quântico desta reação tem sido estimado como sendo 2×10^{-3} em solução a temperatura ambiente, para um copolímero etileno-monóxido de carbono. No estado sólido, este rendimento pode ser menor, por causa da probabilidade elevada da recombinação de radicais numa "gaiola" (20). Das espécies de cetona presentes no PE, a maior parte estará presente na cadeia principal. Dos grupos de cetona pendentos na cadeia principal, a fotoclivagem resultará num radical pequeno, que pode então se difundir fora do macroradical. A possibilidade de fotoiniciação de cetonas insaturadas tem sido proposta com base na detecção destes grupos como impurezas em poliolefinas comerciais pela espectro luminescência (13).

Qualquer que seja o mecanismo inicial da formação do radical, hidroperóxidos são produzidos após a reação com oxigênio (20-21). Um mecanismo importante para a iniciação da fotooxidação é a decomposição sensibilizada de hidroperóxidos pela interação com grupos carbonílicos no estado excitado (15):



Esta interação poderia tomar lugar por meio de um "exciplexo", i. e., um complexo entre o estado excitado da carbonila de cetona e o estado fundamental do hidroperóxido. A importância das interações entre cetonas e hidroperóxidos no processo foto-oxidativo induziu à análise de outros sistemas, nos quais se poderia estudar a fotoquímica de hidroperóxido, ambos na presença e na ausência de outros grupos absorvedores. Infelizmente, é difícil encontrar métodos eficientes de síntese para a introdução de grupos hidroperóxidos nos polímeros olefínicos, sem a contaminação com pequenas quantidades de outros grupos, que podem interferir na sua fotoquímica (15). Além disso, os hidroperóxidos são extremamente fotolábeis; eles usualmente se decompõem, com rendimentos quânticos aproximadamente unitários, para produzir radicais livres que podem abstrair os átomos de hidrogênio do polímero e, portanto, iniciar a foto-oxidação (13, 20).

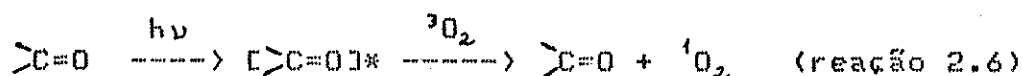
Por causa da etapa de iniciação ser controlada por pequenas quantidades de impurezas (pelo menos durante os estágios iniciais da oxidação), a importância relativa de muitas etapas possíveis de iniciação variará de polímero para polímero e também variará com a história do processamento de cada polímero (13, 22-23). No caso do PEBD, verificou-se que as impurezas fotoiniciadoras podem ser dispostas segundo a sua ordem de importância (16):



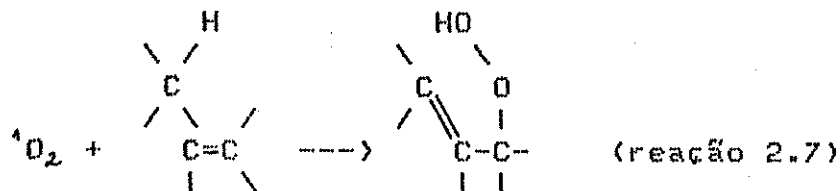
A importância de $-OOH$ como um cromóforo em PE é muito menor que de $-OOH$ em PP. O baixo grau de $-OOH$ em PE é muito provavelmente uma combinação de pequenos comprimentos da cadeia cinética em PE (devido às baixas velocidades de propagação, à alta velocidade da auto-terminação de radicais peróxidos secundários, e à fotólise constante de grupos $-OOH$) (13). Scott, segundo (16), mostrou de fato que o nível de $-OOH$ numa amostra de PEBD termicamente pré-oxidada cai rapidamente sob exposição à radiação UV.

Embora o processo de transferência de energia seja somente detetável a concentrações $> 10^{-2}$ moles/L em sistemas alifáticos, as concentrações locais de $-OOH$ e $>C=O$ em domínios oxidados nas poliolefinas serão apreciavelmente maiores que isto. Outros grupos cromofóricos podem também transferir energia para $-OOH$, como os aromáticos polinucleados (20).

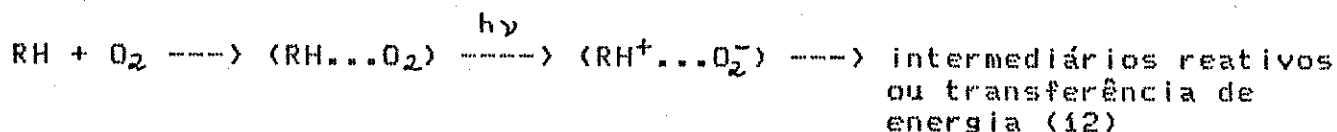
O oxigênio singlete (1O_2 , $^1\Delta_g$) é produzido pela desativação do 3O_2 de muitas espécies excitadas no polímero (corantes, pigmentos, cetonas, etc.) (reação 2.6) (13).



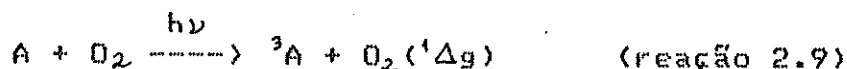
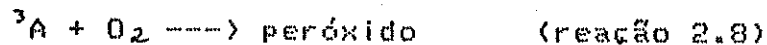
O 1O_2 pode difundir a distâncias consideráveis, e ele reage rapidamente com uma insaturação (reação 2.7), e, embora de maneira indetetável e lenta, com a cadeia principal saturada (13).



É possível que o oxigênio excitado e/ou moléculas de ozônio e CT de moléculas de oxigênio com polímeros possam estar envolvidos na etapa de iniciação da fotodegradação de polímeros. Os CT polímero-oxigênio podem ser responsáveis pela iniciação da fotodegradação. Os CT excitados poderiam iniciar uma fotooxidação



A excitação perturbada de oxigênio na transição $S_0 \rightarrow T_1$ (singlete \rightarrow tripleto) pode iniciar a foto-oxidação de alceno, de acordo com as reações 2.8 e 2.9 (12):



onde A é alceno (12).

2.3 - FOTODEGRADAÇÃO

A modificação fotoquímica alterou as propriedades de transporte de gases dos PEBD/PX em relação ao PEBD puro (e. g. 1 e 24). Entretanto as poliolefinas são marcadamente suscetíveis à deterioração oxidativa quando expostas à luz solar (16). A difusão de O_2 através da massa polimérica, depois da reação inicial do O_2 com filmes de PE, forma uma camada reticulada e não porosa na superfície deles, tornando-se o fator determinante da velocidade da degradação (25). A suscetibilidade de resinas não estáveis a se tornarem quebradiças ("embrittlement") sob condições ambientais aumenta na sequência PEBD < PEAD < PP. Por exemplo, os tempos de vida em exposição ambiental em Ottawa, Canadá, são da ordem de 18, 6 e 2 meses de exposição durante o verão, respectivamente, para filmes ou fibras não estabilizadas de 25 μ m de espessura aproximada. Esta sensibilidade das poliolefinas ao ambiente tem restringido seu uso. Contudo, nas últimas três décadas houve o desenvolvimento de alguns estabilizadores a luz de efeito (UV), os quais podem retardar o processo de "embrittlement" da poliolefina (16).

Desde o início da produção industrial de polímeros, a poucas décadas atrás, os produtores de plásticos se interessam pelo desenvolvimento de métodos para evitar a fotodegradação (11). Contudo, com o advento da legislação para conservação do meio ambiente, muitos governos, sob ação dos ecologistas, estabeleceram leis (como já ocorre nos estados de Maine, Vermont, Oregon, California e Delaware, nos EUA) que solicitam que os anéis plásticos unindo latas de bebida sejam bio ou foto ou quimicamente degradáveis. Visto que a degradação química espontânea não parece ser possível, e tentativas para fazer plásticos verdadeiramente biodegradáveis não tem sido bem sucedidas, a fotodegradação foi explorada, particularmente desde que os plásticos sejam prontamente suscetíveis à degradação por UV. Por exemplo, uma fotodegradação relativamente rápida foi alcançada pela copolimerização do etileno com monóxido de carbono. Isto resultou num polímero tendo características de processamento e propriedades físicas semelhantes ao PEBD (26). Os trabalhos das últimas décadas em fotodegradação tem sido frequentemente revisados (12, 17, 27-30). As reações fotolíticas de importância especial são as reações oxidativas de cadeia iniciadas por luz UV, isto é, processos autooxidativos (11).

É preciso ressaltar, entretanto, dois aspectos importantes:

- (1) a interação específica da luz com compostos orgânicos; e
- (2) a eventualidade das reações fotoquímicas em polímeros (11).

Quanto às fontes de luz, apesar de mais aplicações práticas dos polímeros serem concebidas, o Sol é a mais importante. O espectro da luz solar penetrante na atmosfera terrestre varia na faixa de 290 a 3.000 nm. A distribuição espectral depende das condições atmosféricas e da latitude. Menos do que 10% da luz solar na superfície terrestre é de luz UV, cerca de 50% é do visível e 40% é do infravermelho (IV). Vários tipos de lâmpadas estão disponíveis para irradiações em laboratório e industriais. Devido à disponibilidade e baixo custo, as lâmpadas de mercúrio são usadas frequentemente: lâmpadas de baixa pressão com duas linhas intensas a 184,9 a 253, nm e lâmpadas de média pressão com um grande número de linhas, a mais intensa correspondendo a 366 nm. Para finalidades preparativas, lâmpadas de alta pressão de Hg são mais adequadas por causa de suas emissões de alta intensidade (11).

A absorção de luz é pré-requisito para a ocorrência de reações fotoquímicas. Os compostos saturados que possuem ligações como C-C, C-H, C-Cl, O-H, etc., absorvem luz em $\lambda < 200$ nm. Grupos carbonílicos e ligações conjugadas C=C absorvem acima de $\lambda = 200$ nm e tem absorção máxima entre 200 e 300 nm. A figura 2.2 mostra os espectros de absorção de vários polímeros. Deve ser observado que somente um número pequeno de polímeros importantes é capaz de absorver a radiação

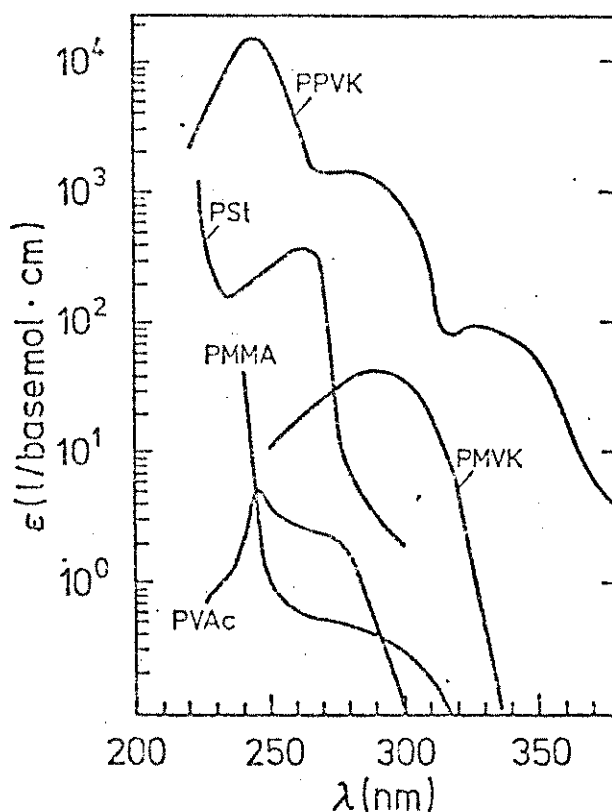


figura 2.2 - Espectros de absorção de diversos polímeros registrados em solução de dioxano. PMMA = polimetacrilato de metila, PVA = poliacetato de vinila, PST = poliestireno, PMVK = poliacetona de metil-vinila, PPVK = poliacetona de fenil-vinila. (11)

solar. A chance de um fóton absorvido induzir uma mudança química na molécula depende, principalmente, dos processos foto-físicos que se seguem após a absorção (11).

De acordo com o diagrama de estados de energia (fig. 2.3), a absorção de um fóton pode se proceder tanto como $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$ ou como $S_0 + h\nu \rightarrow T_1$. Os coeficientes de extinção diferem apreciavelmente: $\epsilon(S_0 \rightarrow S_1) \gg \epsilon(S_0 \rightarrow T_1)$. Portanto, as transições $S_0 \rightarrow T_1$ (designadas como "proibidas") são negligenciadas com respeito a mudanças fotoquímicas. Comumente, devido aos seus tempos de vida relativamente longos, as reações químicas originam-se dos estados S ou T . Os estados T_1 tem vida maior ($K_p: 10^6 - 10^{-1} \text{ s}^{-1}$) devido ao fato que transições do tipo $T_1 \rightarrow S_0$ são "proibidas". As conversões internas são processos muito rápidos ($K_{ci} \approx 10^{10} \text{ s}^{-1}$) (11, 19).

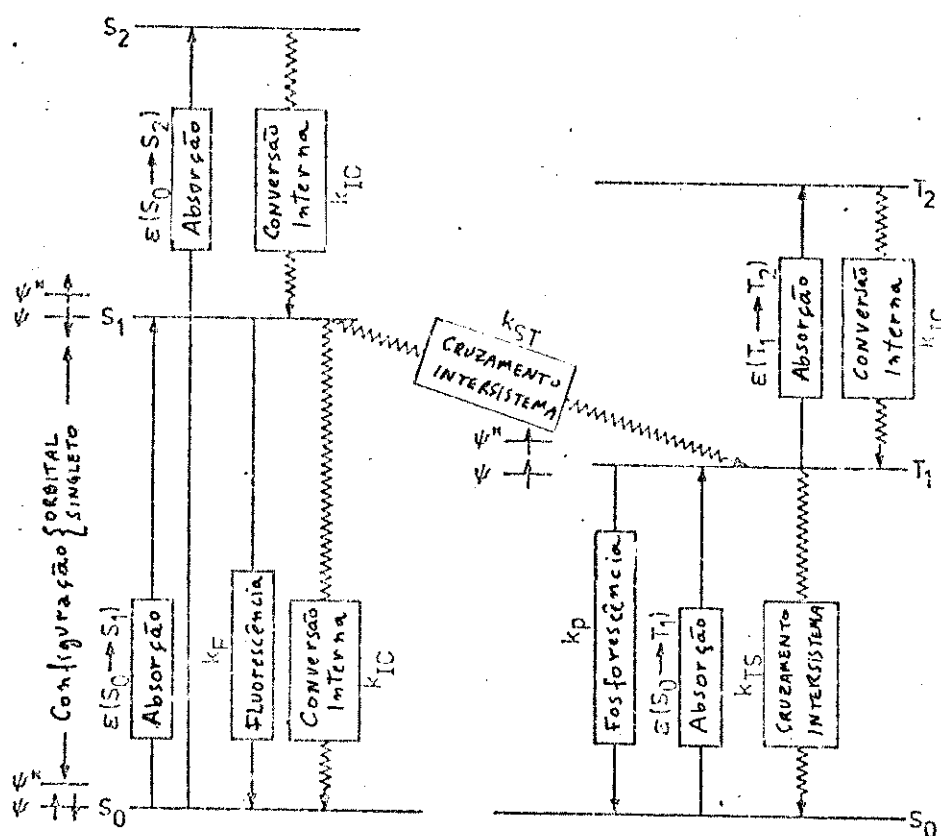


figura 2.3 - Diagrama de estado de energia indicando processos foto-físicos importantes. As propriedades absorptivas são caracterizadas pelos coeficientes de extinção ϵ baseados na relação $I = I_0 \exp(-\epsilon cd)$, onde I_0 denota a intensidade de luz incidente sobre um recipiente de caminho óptico de comprimento d contendo cromóforos de concentração c . As transições dos estados de energia excitados para estados de mais baixa energia (incluindo o estado fundamental) são caracterizadas pelas constantes de velocidade de 1ª ordem k (unidade: tempo⁻¹). (11, 19)

esquema 2.1 - Processos fotofísicos importantes (11, 19). Sobrescritos 1, 2 e 3 denotam os estados singlete, duplete e tripleto; asterísticos denotam estados excitados.

Fóton	$^1M + h\nu \rightarrow M^*$	(1º estado sin-
Absorção	$^1M + h\nu \rightarrow M^{**}$	glete excitado)
		(estado singlete
		excitado mais
		alto)
sem Radiação	$^1M + h\nu \rightarrow ^2M^+ + ^2e^-$	(fotoionização)
Transições	$^1M^* \rightarrow M + \text{energia}$	(conversão in-
		terna)
	$^1M^* \rightarrow ^3M^* + \text{energia}$	(cruzamento in-
		tersistema)
	$^1M^{**} \rightarrow ^1M^* + \text{energia}$	(conversão in-
		terna)
	$^3M^{**} \rightarrow ^3M^* + \text{energia}$	(conversão in-
		terna)
Luminescência	$^1M^* \rightarrow ^1M + h\nu$	(fluorescência)
(Transições Radiativas)	$^3M^* \rightarrow ^1M + h\nu$	(fosforescên-
		cia)

Os processos de desativação radiativos e sem radiação dos estados S_1 ocorrem rapidamente. Geralmente, a fluorescência ocorre mais rapidamente que a fosforescência, $K_{fluor} > K_{fosf}$. O esquema 2.1 apresenta reações fotofísicas importantes (11, 17, 19).

Normalmente é possível determinar com precisão a dose absorvida, isto é, o número de fótons absorvidos pela amostra, por unidade de massa ou unidade de volume, durante a irradiação. Actinômetros físicos e químicos apropriados são disponíveis e podem ser facilmente manuseados. Frequentemente, os fotoquímicos usam a unidade Einstein = 1 mol de fótons. A conversão é expressa como o "rendimento quântico", isto é, o número de átomos ou moléculas convertidos por fóton absorvido pelo material irradiado. Na fotodegradação de polímeros, o rendimento quântico para a cisão da cadeia principal, $\phi(S)$ por exemplo, denota o número de cisões da cadeia principal por fóton absorvido pelo polímero (11).

As reações fotoquímicas podem ser originadas de íons radicais ou estados excitados. Concentrando a discussão na irradiação com luz de energia dos fótons menor que a do potencial de ionização, as mudanças químicas podem ser iniciadas tanto por moléculas excitadas para estados repulsivos ou pelos estados excitados de longa-vida gerados (geralmente estados T_1) os quais são capazes de interagir quimicamente com outras moléculas (11).

As moléculas em estados excitados eletronicamente podem ser detetadas tanto por luminescência como por absorção de luz. As técnicas de luminescência são altamente apropriadas para a detecção de concentrações baixas de "impurezas" fosforescentes e fluorescentes absorvedoras de luz UV em polímeros transparentes tais como PE e PP. Estas impurezas podem estar distribuídas mais ou menos ao acaso sem estarem quimicamente ligadas à matriz polimérica (11). A mais óbvia consequência de um processo de transferência eletrônica de energia é a sensibi-

lização de algumas reações fotoquímicas ou o processo de luminescência do acceptor e/ou a inibição de algum processo associado ao doador. A fotodegradação de polímeros pode ser iniciada a partir da transferência de energia absorvida por algum componente menor do sistema. Igualmente importante é a prevenção da degradação pela transferência da energia de excitação, potencialmente prejudicial, do polímero para algum acceptor disponível, que funciona como um estabilizante (11). A figura 2.4 mostra os espectros de excitação da fluorescência de PE, PP e poli-4-metilpenteno-1. Por comparação com o espectro de absorção de uma cetona insaturada alifática típica, torna-se evidente que os polímeros contêm impurezas de composição análoga (11).

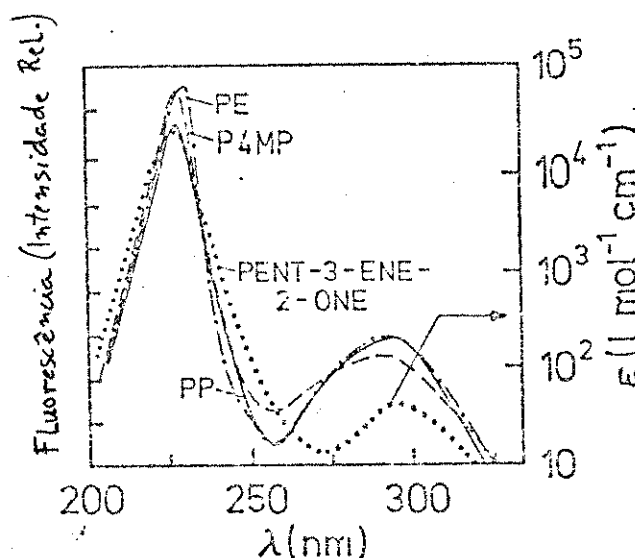


figura 2.4 - Espectros de excitação de fluorescência de filmes de polietileno (PE), polipropileno (PP) e poli-4-metilpenteno-1 (P4MP). Para comparação: espectro de absorção da pent-3-en-2-ona (11).

A figura 2.5 descreve os caminhos possíveis de um fóton absorvido por um homopolímero, isto é, uma macromolécula composta de unidades repetitivas idênticas. Desde que cada unidade repetitiva contenha o mesmo cromóforo, a energia de excitação propaga-se pela cadeia. Em soluções de polímeros e em polímeros sólidos à temperatura acima da T_g , os tempos de vida dos estados excitados são longos suficientemente, para permitir possivelmente que grupos pendentes nas cadeias poliméricas obtenham posições geométricas favoráveis para a interação fotoeletrônica (11).

É oportuno distinguir a migração de energia, isto é, a transferência da energia de excitação eletrônica entre moléculas semelhantes da transferência de energia entre moléculas não semelhantes. Nota-se que migração de energia pela cadeia é um processo específico de polímeros. A transferência de energia é totalmente importante porque ela tem uma forte influência na estabilidade do polímero (11).

Há dois pontos de ação, principalmente, com respeito a transferência de energia e degradação de polímeros:

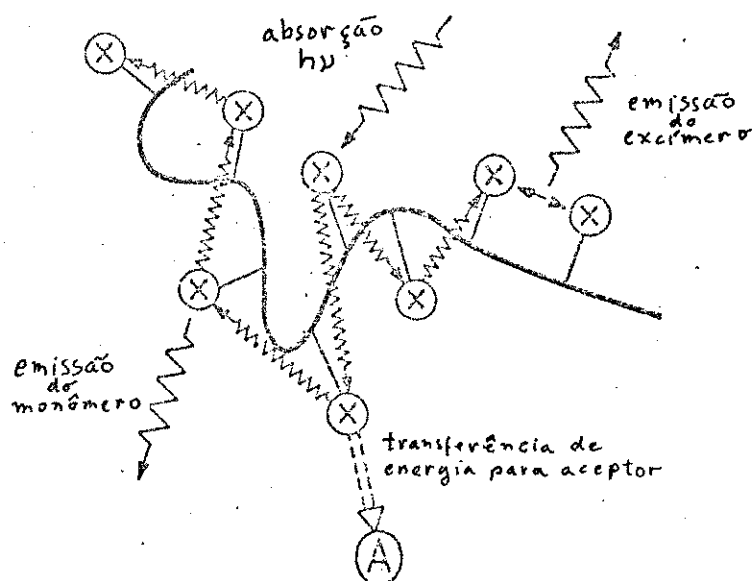
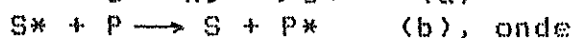
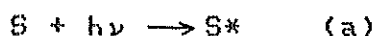


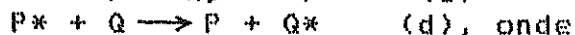
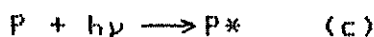
figura 2.5 - Ilustração esquemática da migração de energia intramolecular e transferência de energia em polímeros. As emissões do monômero e do excímero (complexo de cromóforos quimicamente idênticos excitados e não excitados) são também mostradas. (11)

(I) Sensibilização:



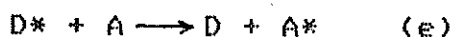
as moléculas de polímeros excitadas P^* são geradas via reação (b) e podem sofrer reações químicas.

(II) Proteção:



as moléculas de polímeros excitadas são inibidas por um aditivo Q de acordo com a reação (d), a qual implica na inibição de reações químicas com P^* (11).

Os processos de transferência de energia, descritos geralmente pela reação (e)



(D = doador, A = acceptor, asterisco = estado eletronicamente excitado)

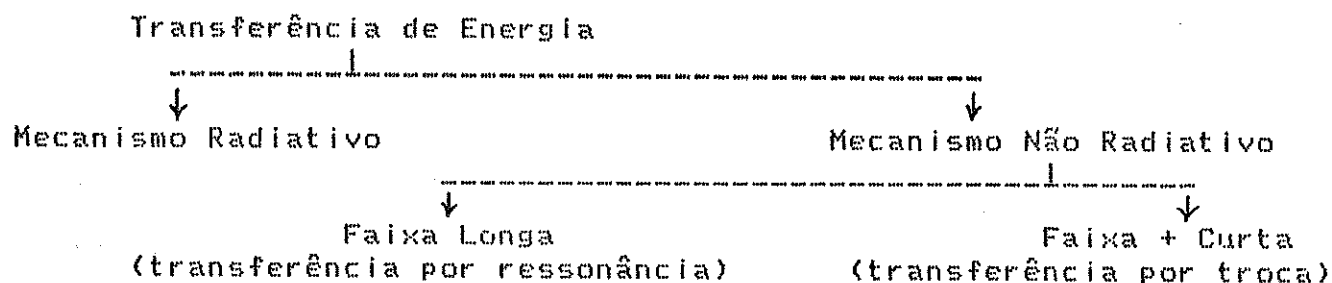
são determinados principalmente pela energia de reação. Embora processos endotérmicos sejam possíveis, casos interessantes dizem respeito a reações exotérmicas. No caso anterior a energia de ativação requerida é igual ou maior que a endotermicidade. A transferência de energia ocorre isoenergeticamente, isto é, as energias de transição $D^* \rightarrow D$ e $A \rightarrow A^*$ devem igualar-se perfeitamente. A figura 2.6 (11, 31) permite a visualização da transferência exotérmica de energia eletrônica. Os níveis de energia correspondentes devem existir em moléculas

doadoras e acceptoras. As transições energeticamente permitidas são dadas pela distribuição espectral da emissão do doador, f_D , e a distribuição respectiva da absorção do acceptor, f_A . A integral de superposição

$$J = \int_0^{\nu'} f_D f_A d\nu \quad (f)$$

fornece uma medida da sobreposição dos espectros de emissão do doador e absorção do acceptor (como indicado na área sombreada da figura 2.6). Se $J = 0$, a transferência de energia é impossível. Para $J \neq 0$, a magnitude da constante de velocidade da reação (e) depende do mecanismo específico. Podem ser diferenciados principalmente os mecanismos de longo e curto alcance (11, 31).

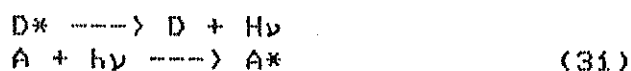
O processo descrito em termos gerais pela equação (e) pode ocorrer em pelo menos três caminhos fundamentalmente diferentes (diagrama 2.1) (31).



- diagrama 2.1 -

O primeiro é um processo "radiativo", e o segundo mecanismo "não radiativo" pode ser subdividido, dependendo se a transferência ocorre sobre distâncias relativamente longas por um mecanismo de ressonância ou sobre distâncias mais curtas por um mecanismo de troca (31).

No caso da transferência radiativa de energia, ela pode ocorrer simplesmente pela emissão de um fóton pelo doador e pela absorção do mesmo fóton por um acceptor, i. e.



Quanto à transferência de energia não radiativa, existem duas pré-condições que precisam ser satisfeitas: a) a energia de excitação eletrônica de A precisa ser menor que a de D, no sentido que a transferência é exotérmica; e b) o processo precisa ser rápido o suficiente para que ele ocorra dentro do tempo de vida do estado D^* (31).

Quando os dois estados representados por Ψ_D^* , Ψ_A e Ψ_D , Ψ_A^* interagem, eles se tornam degenerados se um estado excitado de A tiver a mesma energia que um disponível em D. Se este for o caso, há uma probabilidade finita que a energia de excitação localizada em um estado aparecerá no outro. A probabilidade que isto ocorra aumenta com o tempo, mas diminui de um modo que depende da sexta potência da distância intermolecular. O processo de transferência por ressonância ocorre antes que o doador possa emitir um fóton, enquanto o processo trivial depende da reabsorção do fóton depois que ele foi emitido (31).

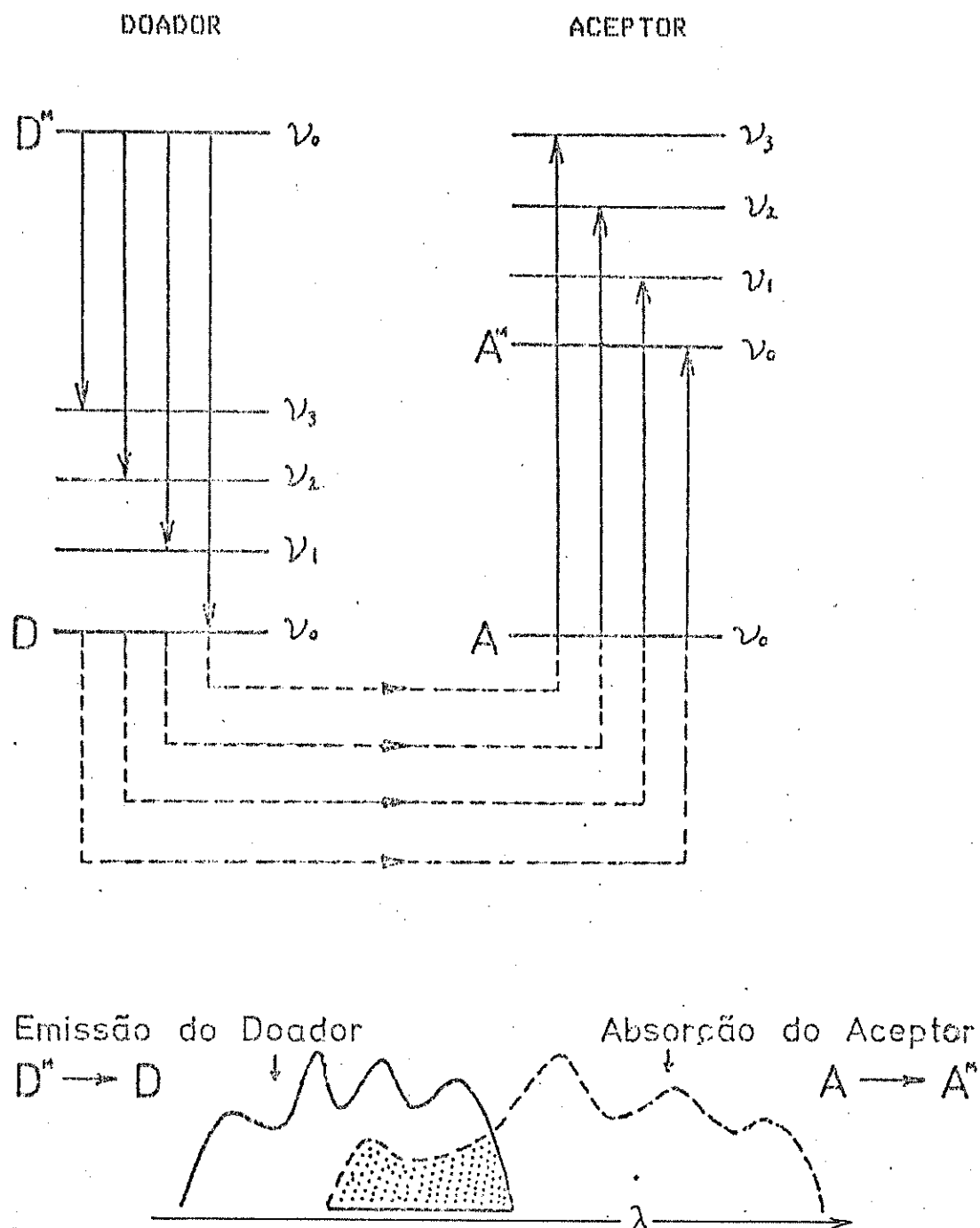


figura 2.6 - Ilustração esquemática das transições correspondentes na transferência de energia exotérmica. Parte superior: níveis de energia do doador e aceptor se tornando envolvidos na transferência. Parte inferior: espectro de emissão do doador e espectro de absorção do aceptor. A sobreposição espectral, indicada pela área sombreada, determina a magnitude de J na equação (f). (11, 31).

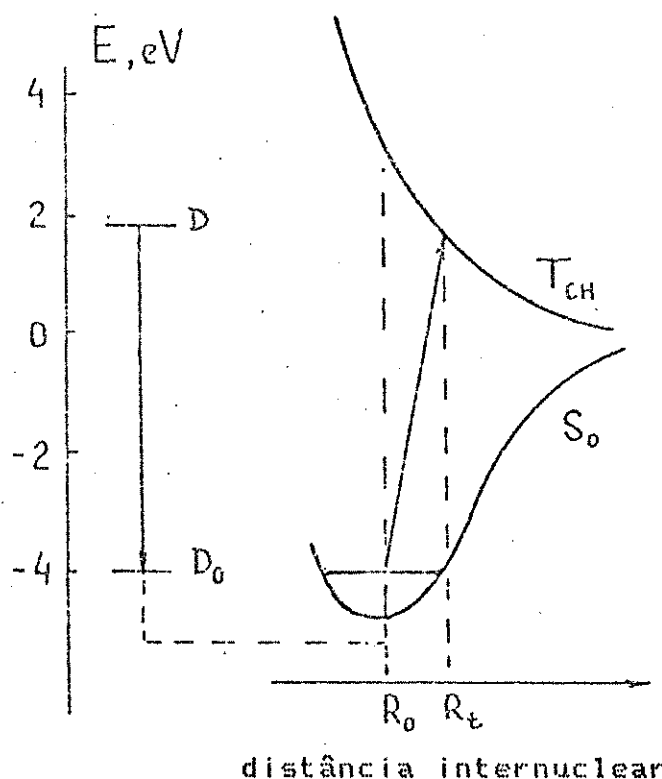
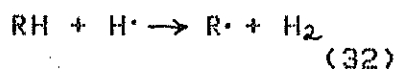
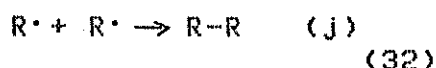


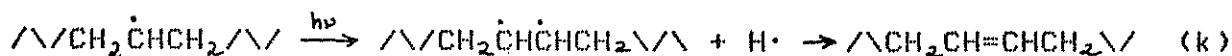
figura 2.7 - Esquema da transferência de energia do macroradical excitado para o estado triplete repulsivo . (32)



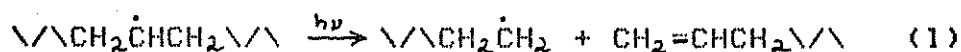
Os macrorradicais, como um par numa "gaiola", estão pertos um do outro e neste caso podem-se recombinar a temperaturas mais baixas com formação de uma ligação intermolecular (reticulação):



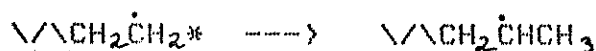
A ligação C-H quebrada perto de um elétron não pareado de um macroradical alquila resulta na formação de um outro macroradical nas proximidades. A recombinação destes macrorradicais resulta na formação de uma ligação dupla trans-vinileno (32).



As reações fotoquímicas de macrorradicais alquila podem resultar na destruição do PE. A fotodissociação do radical $\backslash\backslash\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\backslash\backslash$ resulta na formação de:



O macroradical alquila terminal $\backslash\backslash\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ está num estado vibracionalmente excitado, com isomerização subsequente a 77 K (32).



O macroradical alquila terminal pode participar também nas reações de substituição com a formação resultante do macroradical inicial $\backslash\backslash\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\backslash\backslash$:



Portanto, para o PE contendo macroradicaís alquila sob irradiação UV, as reações por fotoradical de cadeia continuaram resultando em destruição e reticulação de polímeros, formação de ligação dupla e liberação de produto gasoso. A peculiaridade destas reações em polímeros sólidos é a formação de regiões com uma concentração aumentada de produtos (32).

2.4 - FOTO-OXIDAÇÃO

A foto-oxidação de PE é muito mais rápida que aquela de hidrocarbonetos alifáticos saturados de baixa massa molar média e pode ser controlada por antioxidantes. Entretanto, os pigmentos opacos, particularmente o negro de fumo, tem sido efetivos (33).

Os radicais livres são gerados como espécies transientes em processos fotolíticos. A medida que o oxigênio reage prontamente com a maioria dos radicais livres, radicais peroxílicos serão formados em vez de produtos gerados de outro modo na ausência de oxigênio. A fotólise, portanto, pode dar origem a reações auto-oxidativas em cadeia por radical livre (11).

A fotólise, um modo especial de iniciação da auto-oxidação, é equivalente a outros modos de iniciação com vistas aos produtos finais formados. Até onde este último interessa, não faz diferença alguma se a iniciação ocorre via termólise, tensão mecânica, ataque químico ou via fotólise. Um fenômeno bastante interessante na oxidação fotolítica de polímeros é aquele cujos cromóforos adicionais são criados durante a propagação em cadeia. Estes cromóforos podem originar a iniciação de novas reações em cadeia sob irradiação prolongada e por conseguinte a rápida deterioração do polímero (11).

Quanto aos efeitos da permeação do O_2 e da migração de estabilizantes na degradação dos polímeros, temos que ressaltar antes que as cadeias de PE estão arrançadas em lamelas cristalinas originadas de um núcleo. Por isso estas lamelas se irradiam e crescem de um ponto comum até elas encontrarem a lamela crescente de um outro núcleo. As estruturas chamadas cristalitos são assim formadas. Seus tamanhos variam de $1\ \mu\text{M}$ para PE, para mais de $150\ \mu\text{M}$ para PP, dependendo das condições de cristalização e do material. A fase amorfa, que consiste de cadeias sem qualquer organização especial, encaixa-se no espaço interlamelar e interesferulítico (34).

A distribuição do aditivo (mineral - negro de fumo, dióxido de titânio, óxido de zinco - e orgânico - plastificante, antioxidantes, corantes, absorvedores UV) entre as duas fases apresenta um problema quando se leva em conta a estrutura semicristalina do material. O problema é saber se a concentração é uniforme, se o aditivo é solúvel somente na fase amorfa, ou se ele forma um precipitado entre os cristalitos. O aditivo é totalmente rejeitado pela fase cristalina do polímero, e parece mesmo estar distribuído na fase amorfa (34).

O efeito da distribuição não homogênea do estabilizante precisa ser considerado: a ausência do estabilizante da fase cristalina

será um prejuízo se o aditivo agir como um anteparo contra a radiação UV. A radiação pode induzir a degradação na fase cristalina que não está protegida. Entretanto, se a fase cristalina pode ser impermeável ao oxigênio, somente a fase amorfa sofrerá uma oxidação térmica. Assim o estabilizante poderá ser isolado na fase amorfa, de modo que a distribuição não homogênea do estabilizante será beneficiada pelo fato da fase cristalina ser realmente impermeável ao oxigênio, um aspecto que ainda necessita ser demonstrado (34).

Com relação a influência da espessura de uma amostra na cinética de oxidação, é geralmente considerado que a permeação de oxigênio é controladora da velocidade (34). A foto-oxidação total, no caso de amostras de $3\ \mu\text{M}$ de espessura expostas em diferentes ambientes na Austrália (35), mostrou dependência da energia do fóton atingindo a amostra, que varia com o ambiente. Entretanto, todas as amostras tem aproximadamente o mesmo perfil de oxidação; i. e., somente uma quantidade pequena de oxidação aparece no centro da amostra e sobre cada lado há uma secção de aproximadamente $1\ \mu\text{M}$ de espessura, na qual a velocidade de oxidação permanece praticamente constante. Há uma considerável oxidação na superfície (35).

O mesmo perfil de oxidação é obtido quando se faz uma foto-oxidação artificial de amostras idênticas usando uma lâmpada fluorescente. Mas quando o processo é acionado numa atmosfera de oxigênio puro, o perfil de oxidação é insignificante e no mesmo nível que para a camada superficial de outras amostras submetidas às mesmas condições, mas no ar. A cinéticas de oxidação são então obviamente limitadas pela difusão no centro das amostras (34). Um modelo proposto para o perfil de oxidação de amostras de PEBD, levando em conta a espessura da amostra, a difusão, a solubilidade e a pressão de oxigênio foi elaborado (36), concordando com os perfis obtidos em (35), embora não fosse dada nenhuma explicação satisfatória para a alta oxidação na superfície.

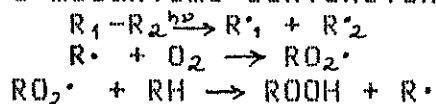
Os perfis de foto-oxidação são simétricos com respeito ao centro de uma pilha de filmes idênticos (34-35). A permeação de oxigênio é simétrica, mas quando a exposição é realizada com uma face, a irradiação sofrida por ambas as faces não é simétrica (34).

Nestes 30 anos passados, a indústria química tem desenvolvido muitas famílias de compostos estabilizadores de luz, como o 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona. Já faz tempo que o maior uso destes aditivos é em PP, PEAD e PEBD. Este uso em larga escala provem não só do uso extensivo destes polímeros sensíveis a luz em ambientes exteriores, muitas vezes como filmes finos ou fibras, mas também do fato que a foto-oxidação da poliolefina pode ser eficientemente retardada. A degradação de poliolefinas envolve concentrações de cromóforos muito baixas. A fotoclivagem principal desses cromóforos (usualmente $-\text{OOH}$) por processos eficientes é então amplificada muitas vezes pelo ciclo oxidativo. É esta escassez inicial de cromóforos e os muitos passos da oxidação que juntos levam em conta uma fotoestabilização eficiente. Trabalhos recentes em mecanismos de fotoestabilização tem sido frequentemente revisados (37-42) sob pontos de vista da interferência do estabilizador com os passos degradativos essenciais e a destruição do estabilizador pelas espécies reativas (16).

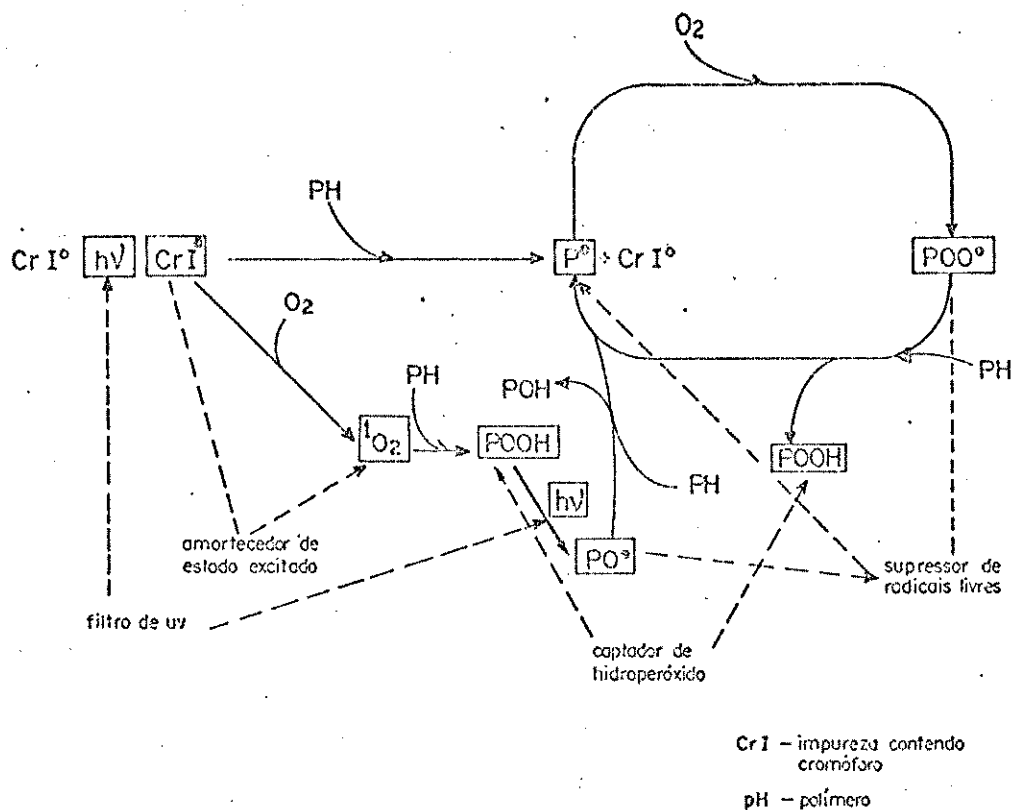
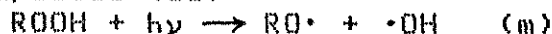
Os passos essenciais da foto-oxidação da poliolefina podem ser representados como mostra o esquema 2.2. Deste esquema é possível identificar pontos nos quais o processo degradativo pode ser interrompido. Estes pontos podem ser descritos por 4 fenômenos: a) o impedimento da excitação UV, b) a desativação de moléculas excitadas, c) a

decomposição de cromóforos importantes e d) a captação de radicais reativos (16).

De acordo com o mecanismo convencional de auto-oxidação



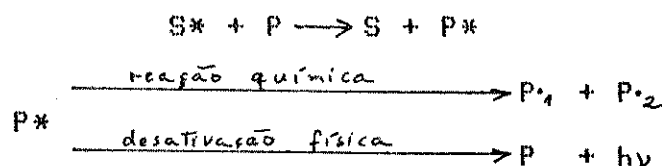
os grupos hidroperóxidos são formados na reação de propagação. A comprimentos de onda abaixo de 300 nm, os hidroperóxidos são fotoliticamente decompostos (11):



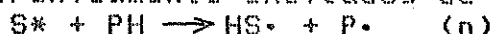
esquema 2.2 - Fotodegradação oxidativa e estabilização de poliolefinas. (16)

A reação (m) é considerada como sendo muito importante na oxidação foto iniciada de muitos polímeros comerciais. Estes contêm grupos peróxidos como impurezas ligadas quimicamente, originadas do processamento a temperatura elevada na presença de oxigênio (11, 20).

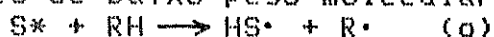
Recentemente o termo sensibilização tem sido usado pelos fotoquímicos para denotar somente os processos envolvendo a transferência de energia a qual é subsequentemente seguida por uma reação química ou por um processo fotofísico, tal como a luminescência (11).



Além da sensibilização, é oportuno discutir também os processos tais como abstrações de hidrogênio, que são iniciadas por absorvedores de luz eletronicamente excitados de acordo com:



As moléculas iniciadoras excitadas, às vezes, reagem primeiramente com um composto de baixo peso molecular:



Os radicais livres produzidos na reação (o) podem subsequentemente atacar o polímero



Os processos, além disso, dignos de nota são os originados pelas moléculas iniciadoras excitadas dissociando prontamente em radicais livres depois da excitação:



Os radicais produzidos podem atacar deste modo o polímero (11).

As cetonas e quinonas, tais como benzofenona, diacetila, p-quinona, 1,4-naftoquinona, 1,2-benzantraquinona e 2-metilantraquinona, tem sido frequentemente usadas a fim de iniciar ou acelerar a fotodegradação. Estes compostos são capazes de absorver efetivamente a luz UV em $\lambda > 300$ nm e de reagir usualmente de acordo com a reação (n). Os estados excitados da benzoína e certos derivados dela tem, por outro lado, tempos de vida muito curtos (10^{-9} a 10^{-10} s) e se decompõem com rendimentos quânticos relativamente altos de acordo com a reação (p) (11).

Deve ser notado que, na presença de oxigênio, os macroradicais, produzidos via um efeito indireto, serão convertidos prontamente a radicais peroxílicos, isto é, a auto-oxidação é iniciada (11).

Quanto à foto-oxidação na superfície de filmes de PE, considera-se inicialmente que as modificações da composição e da estrutura de superfícies poliméricas podem variar as propriedades de adesão, de molhabilidade, de atrito, químicas, e de características elétricas, que dependem da natureza da superfície. Embora modificações por reações usuais na superfície, tais como exposições ao meio ambiente e oxidação, sejam geralmente indesejáveis, a modificação controlada da superfície é frequentemente adotada para aperfeiçoar certas propriedades dos polímeros, como é o caso específico da oxidação superficial para melhorar propriedades de adesão (43).

Sob ozonação, a superfície de PEBD inicialmente é oxidada mais rapidamente que a de PEAD; entretanto, a ozonação extendida produz uma composição superficial que corresponde de C_8O para PEAD e de $C_{18}O$ para PEBD (43).

O PE pode ser oxidado a quente quando exposto à radiação UV durante exposições ambientais. Os estudos de espectrofotometria de IV mostram que, durante estes tipos de oxidação, os grupos carbonílicos

são formados e as concentrações de 3 tipos de grupos C=C presentes são alteradas. Os espectros na região de $1790 - 1670 \text{ cm}^{-1}$ revelam que os grupos carbonílicos formados pela oxidação à quente são principalmente cetônicos (1720 cm^{-1}), embora algumas espécies aldeído (1730 cm^{-1}) e ácido carboxílico (1710 cm^{-1}) estejam também presentes. Em amostras foto-oxidadas, os grupos carbonílicos estão igualmente distribuídos em espécies aldeído, ácido carboxílico e cetona. Para amostras oxidadas mostrando intensas absorções da carbonila, há um pequeno aumento na concentração de grupos C=C (970 cm^{-1}) para os dois tipos de oxidação (44).

2.5 - REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA

O princípio da ATR pode ser explicado da seguinte maneira: um feixe passando por um prisma triangular, reflete-se na segunda face e sai pela terceira. Uma parte da energia do feixe escapa da face refletida. Se a razão do índice de refração do prisma pelo da amostra (por trás da face refletida) é apropriadamente disposta, esta radiação de escape pode retornar ao prisma. Um material absorvente, colocado em contato íntimo com a superfície de reflexão, absorve a porção de energia de escape antes dela retornar. Os espectros obtidos desta maneira são independentes da espessura da amostra, de tal modo que a amostra é pelo menos de espessura mínima (usualmente $0,005 \text{ mM}$ ou menos). A Pp assim como as intensidades da banda podem ser controladas pela variação do ângulo de incidência do feixe IV incidente. A medida que o ângulo de incidência se torna menor, a Pp aumenta, a energia da penetração torna-se maior e a intensidade da banda de absorção no IV aumenta (45).

Os estudo de IV na superfície tem um potencial de utilidade numa ampla faixa de aplicações incluindo adsorção, catálise e química dos filmes de baixa espessura. As técnicas de IV mais tradicionais para os estudos de superfície são as várias técnicas de refletância, sendo as mais comuns as de ATR e refletância difusa. Entretanto, ambas estas técnicas sofrem restrições quanto ao tipo de amostra. ATR é muito dependente de um contato bom e reproduzível entre a amostra e o elemento de reflexão. A refletância difusa requer uma amostra opticamente fina e de alto espalhamento (46). Harrick (47) forneceu uma equação para o cálculo de Pp em ATR, que foi por nós utilizada e que é mostrada com detalhes no item 4.3.

Enquanto alguma informação é disponível das propriedades de superfície e interior de um filme polimérico submetido à irradiação UV, informações quantitativas da extensão da fotodegradação em função da profundidade dos filmes é ainda escassa (48). Recentemente, experimentos tem dado atenção para a pesquisa da superfície de filmes poliméricos pelo uso da técnica de ESCA (espectroscopia eletrônica para análise química) (49).

O trabalho sobre a dependência do comprimento de onda, na foto-oxidação da superfície de policarbonato (49), nos mostra como o emprego de ESCA pode auxiliar no estudo comparativo da fotodegradação na massa e na superfície de polímeros orgânicos. A comparação dos valores de ESCA e UV diferencial revela uma diferença na resposta espectral nas regiões da superfície e da massa do policarbonato. As reações que ocorrem nas regiões superficiais de um polímero, durante a foto-oxidação, não são necessariamente representativas da química na

massa (49). ESCA também foi usada para acompanhar as variações químicas na superfície de filmes de PS irradiados em oxigênio e em ar a $\lambda > 290$ nm e foi possível mostrar as variações de certos grupos funcionais (48).

A maior parte das técnicas analíticas presentemente disponíveis para a pesquisa de superfícies, e. g. XPS, ou pela designação geral de lâmpada de He (espectrometria fotoeletrônica de raio X), AES (espectrometria eletrônica de Auger), SIMS (espectrometria de massa de íon secundário), e ISS (espectrometria de espalhamento iônico) são limitadas para medidas de profundidade na faixa aproximada de 5-25 Å. Mesmo uma das mais recentes técnicas, a USXFS (espectrometria de fluorescência de raios X "ultrasoft"), pode somente ser usada para testar uma amostra abaixo da espessura de 10 Å. Enquanto é possível fazer medidas qualitativas nas profundidades especificadas acima, a medida de espécies químicas é ainda difícil de se obter. Por causa da falta de um instrumento analítico apropriado, a determinação do perfil de profundidade da fotodegradação de polímeros tem sido portanto bastante restrita (48).

O problema do perfil de profundidade é acessível com as determinações das constantes de velocidade para abstração de H por radicais metila, durante a fotodegradação de filmes poliméricos sob irradiação UV. Os valores das constantes de velocidade são usados para calcular os rendimentos de metano a várias profundidades, estabelecendo o perfil de profundidade da fotodegradação (48).

Uma outra importante aplicação da técnica de ATR foi determinada por Palm (50), que verificou, por um estudo comparativo de métodos diferentes da modificação oxidativa causada no PE (baseado pelo registro de espectros de IV por transmitância e por ATR), a distribuição de grupos carbonílicos na superfície e regiões internas do polímero. A partir do espectro conhecido de PE, absorções adicionais por frequências características foram indicadas (tabela 2.5) de grupos moleculares anteriormente não detetáveis, cujas concentrações são determináveis mediante coeficientes de extinção (50).

Defeitos CC		Defeitos CO	
$\text{>C} = \text{CH}_2$	890 cm^{-1}	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	1080 cm^{-1}
$-\text{CH} = \text{CH}_2$	908 cm^{-1}	$\text{C}=\text{O}$	1720 cm^{-1}
$-\text{CH} = \text{CH}-$	964 cm^{-1}	$\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	3200 cm^{-1}
$\text{>C} = \text{C}<$	1630 cm^{-1}	$\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{H} \end{array}$	3380 cm^{-1}

Tabela 2.5 - Absorções no IV de grupos de defeitos no PE. (50)

O sistema óptico de ATR é mostrado na figura 2.8, onde em M1, M2, M3 e M4 estão os espelhos suportados, enquanto que P é o prisma trapezoidal. As faces dos filmes poliméricos estudados por ATR são dispostas junto a cada base (base menor e maior do trapézio) deste prisma. O ajuste possível de M2 permite variar o ângulo de incidência do feixe de IV (51).

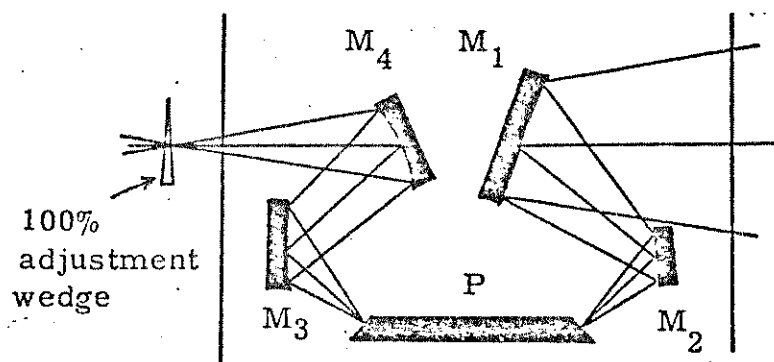


figura 2.8 - Sistema óptico de ATR mostrando os espelhos M1, M2, M3 e M4, e o prisma trapezoidal P. (51)

2.6 - PROPRIEDADES MECÂNICAS

Um dos primeiros ensaios de tração e estiramento de amostras do PE de que se tem notícia, foram realizados com filmes e lençóis poliméricos expostos ao O_2 do ar (52). A liberação de O_2 e as variações de massa poderiam ser relacionadas com dados de tração e alongamento definitivos, mas não quando diferentes tipos de PE foram sendo comparados. O PE ramificado absorveu mais oxigênio que o de alta densidade, mas o último degradou mais rapidamente no ar a $100^\circ C$. Na degradação oxidativa ou ao ar, o tempo de exposição afetou mais no alongamento do que na tensão de ruptura destas amostras de PE (52).

A maior parte dos materiais plásticos é usada porque tem propriedades mecânicas desejáveis a baixo custo. Por esta razão, as propriedades mecânicas podem ser consideradas como as mais importantes de todas as propriedades físicas e químicas dos altos polímeros para a maioria de suas aplicações. Os seguintes fatores estruturais, em adição à composição química, afetam a maioria das propriedades mecânicas dos polímeros: 1) massa molar média, 2) reticulação e ramificação, 3) cristalinidade e morfologia, 4) copolimerização (ao acaso, em bloco, ou por enxerto), 5) plasticidade, 6) orientação molecular, e 7) cargas. Em adição aos fatores estruturais e moleculares acima, as variáveis do meio ambiente são importantes na determinação do tratamento mecânico: 1) temperatura; 2) tempo, frequência, ou velocidade de tração; 3) pressão; 4) amplitude do esforço de ruptura e alongamento; 5) tipo de deformação (biaxial, tensional, etc.); 6) tratamentos térmicos prévios; e 7) natureza da atmosfera circundante (53).

Há uma forte dependência da temperatura e do tempo nas propriedades de polímeros comparadas com as de outros materiais. Esta dependência das propriedades em relação à temperatura e à rapidez com que o material é deformado (escala de tempo), é um resultado da natureza viscoelástica dos polímeros. A viscoelasticidade implica num tratamento similar ao da força aplicada e aos materiais puramente elásticos, nos quais a deformação é proporcional à força aplicada (53).

Os testes mecânicos tem sido renovadamente padronizados, e as normas respectivas são publicadas pela ASTM (54). Ocasionalmente os testes de tração e estiramento são modificados para medir a deformação de um "espécimen", a medida que a força é aplicada à velocidade cons-

tante. Estes testes tem sido tradicionalmente os mais usados, sendo também padronizados por normas da ASTM (54). Infelizmente, estes testes são mais difíceis de interpretar que muitos outros (53).

Quando a temperatura aumenta de valores bem abaixo da T_g para aqueles acima da T_g ou do ponto de fusão, observa-se que: o alongamento na ruptura é menor a baixas temperaturas; a temperaturas maiores o alongamento na ruptura aumenta significativamente; e a temperaturas mais altas, onde o material é extremamente maleável, este alongamento volta a cair. A temperaturas acima da T_g , o aumento da massa molar média tende a aumentar a rigidez dos polímeros (53).

Os enovelamentos das cadeias poliméricas não só afetam a viscosidade, mas também a tensão dos polímeros. Desde que os polímeros ramificados tenham menos enovelamentos que os lineares para uma dada massa molar média, a tensão e o alongamento na ruptura serão menores para os polímeros ramificados (53).

Os sistemas poliméricos de duas fases, tais como poliblendadas e polímeros em bloco, são importantes para seu tratamento de tração e estiramento em pelo menos duas grandes áreas de aplicação: 1) a fase elastomérica é adicionada num polímero quebradiço para aumentar a sua rigidez e o seu alongamento na ruptura; e 2) a fase rígida (frequentemente como parte de um polímero em bloco) é adicionada a um elastômero para aumentar sua tensão e diminuir sua tendência de sofrer deformação permanente sob carga (53).

Muitos polímeros, quando expostos ao ambiente sob calor ou ozônio, deterioram-se mais rapidamente naquelas áreas onde eles estão tensionados ou tem estiramentos moldados internamente. Portanto "espécimens" de PE e PP altamente tensionados foram usados como meio de aceleração de falha de plásticos sujeitos à exposição ambiental por longos períodos. O efeito de tensões mecânicas externas, quando elas são impostas sobre polímeros durante os desgastes, é entretanto mais complicados pois tais tipos de degradação tem que ser considerados: a mecânica e a oxidativa (um processo afeta o outro e vice-versa). Além disso, existem as variações da morfologia original, em particular nos seus graus de orientação (17).

Os gráficos abaixo (2.1 e 2.2) mostram como amostras de PE sob irradiação UV tem suas propriedades mecânicas alteradas comparativamente ao aumento do índice de absorção de carbonila, medido pela espectrofotometria de IV por transmitância, a diferentes temperaturas em presença do oxigênio, e a temperatura constante no ar (55).

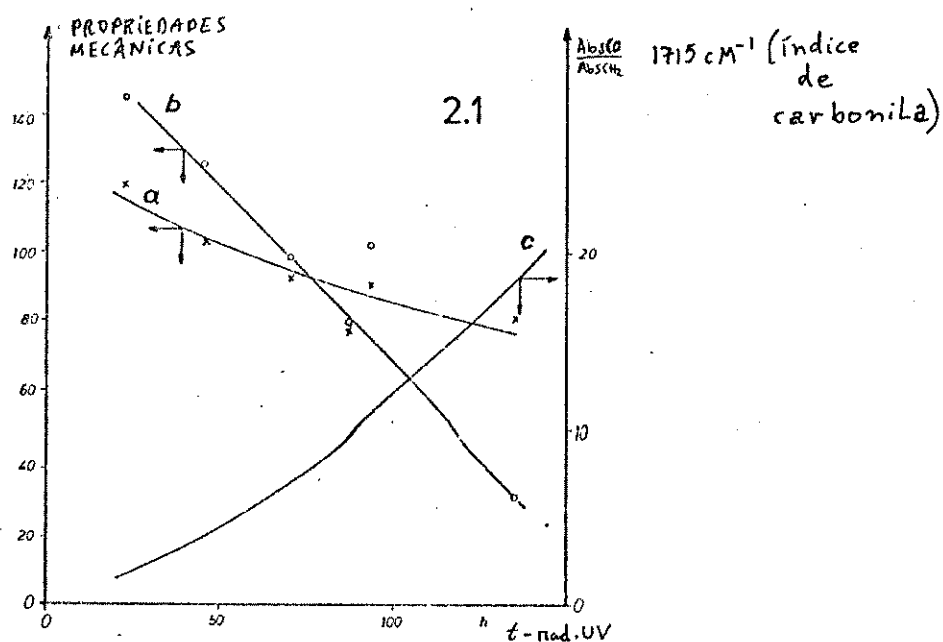


gráfico 2.1 - Modificação das propriedades mecânicas e do índice de absorção de carbonila das amostras de PE, em função do tempo de irradiação UV no ar: a) esforço de ruptura; b) alongamento; e c) índice de absorção de carbonila. (55)

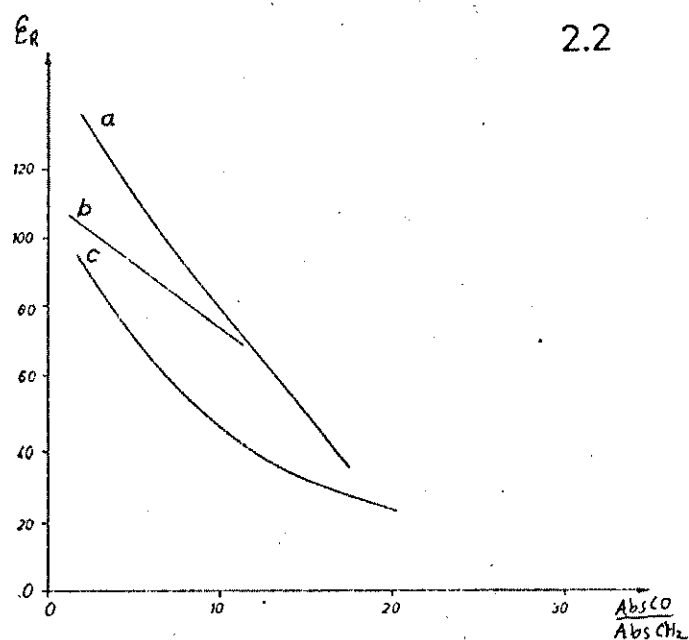


gráfico 2.2 - Elongamento na ruptura em função do índice de absorção de carbonila sob irradiação UV das amostras de PE: a) no ar, 53 °C; b) em O_2 , 43 °C; e c) em O_2 , 53 °C. (55)

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - RECURSOS UTILIZADOS

Dispos-se das seguintes facilidades já existentes para a realização do trabalho:

Equipamentos

Analizador Térmico Du Pont Instruments modelo 1090 B acoplado com Analizador Termogravimétrico modelo 951 e com Calorímetro Diferencial de Varredura modelo 910;

Aparelho de Ensaio de "Tração-Estiramento" Instron modelo 1130 com cela de carga de 5000 gF (49 N) do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Telebrás, Campinas, SP;

Balança de Precisão Analítica Mettler modelo H 54 AR *;

Cronômetro Digital Seiko modelo S 021;

Espectrofotômetro de Infravermelho Jasco modelo A 202 com acessório para ATR, prismas KRS-5 com ângulo de 75 e 45 ;

Espectrofotômetro de UV/visível Bausch-Lomb modelo Spectronic 2000;

Lâmpada de Vapor de Mercúrio de Média Pressão Philips modelo HPLN de 125 W, sem camisa externa, máximos de emissão em 365 e 254 nm e com intensidade de $1,8 \cdot 10^2 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ a 365 nm;

Micrômetro de Leitura Digital Mitutoyo com precisão de 0,001 mm; e

Paquímetro de Aço Inoxidável Mitutoyo com precisão de 0,02 mm.

* Nota: Como são muitos os usuários da balança Mettler, a leitura da quinta casa após a vírgula torna-se muito imprecisa devido principalmente ao seu mal uso. Por isso resolveu-se determinar o erro nas pesagens, pesando-se 1 filme de PEBD puro, de 100 μM de espessura, por 15 vezes nas condições: pela manhã, ao redor das 12:00 h, pela tarde e pela noite. Entre estas pesagens, o filme foi mantido no mesmo ambiente, para que esta determinação fosse feita à temperatura constante.

Reagentes

Os monômeros acetato de vinila e ácido acrílico foram fornecidos pela Rhodia, os demais monômeros acrílicos pela Celanese do Brasil e os filmes de PEBD puro sem aditivos (100 e 195 μM de espessura, tipo NA 677) pela Poliolefinas, obtidos por extrusão e sopro.

Os solventes utilizados nas extrações (tetrahidrofurano, acetona e metanol) são do tipo P.A. e fabricados pela Merck.

Os fotoiniciadores empregados nas fotopolimerizações são a benzofenona (Carlo Erba) e a trietilamina (Carlo Erba), e foram usados sem purificação.

Os demais reagentes foram a anilina (Carlo Erba), o hidróxido de sódio (Grupo Química) e o cloreto de cálcio (Grupo Química).

3.2 - CARACTERIZAÇÃO DO PEBD PURO

Os filmes poliméricos de PEBD puro utilizados neste projeto foram inicialmente lavados sob refluxo (extrator "Soxhlet") sendo um par deles submetido ao solvente água e um outro par deles, ao solvente acetona. Antes e após a lavagem, os filmes foram pesados e os espectros IV de transmitância diferencial (filme de PEBD puro no feixe de referência do espectrofotômetro) e ATR registrados. Registrou-se também os espectros de UV/visível contra ar e os termogramas por DSC e TGA. A pureza do PEBD foi avaliada dentro do limite de detecção destas técnicas, levando-se em conta o objetivo deste trabalho.

3.3 - ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO PEBD PURO

Iniciou-se este estudo com filmes de $195\ \mu\text{M}$ de espessura para uma experiência em duplicata (2 pares de filmes cortados de modo a cobrir cada face do prisma de ATR, com as dimensões de $2,0 \times 4,8\ \text{cm}$ e $2,0 \times 5,6\ \text{cm}$) de exposição à radiação UV (lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão), acompanhando-se a cinética por espectrofotometria de IV por transmitância diferencial dos 4 filmes (filme de PEBD puro não irradiado no feixe de referência) e por ATR (prisma com ângulo do feixe incidente de IV de 75°) e espectrofotometria UV/visível também diferencial. Ao longo desta cinética, os intervalos de tempo de irradiação UV e os valores de massa foram aferidos, respectivamente, junto ao registro dos espectros. Os filmes estudados foram expostos a uma distância de $10,0 \pm 0,5\ \text{cm}$ da fonte de radiação (a figura 3.1 mostra a disposição do banco óptico), numa sala à temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

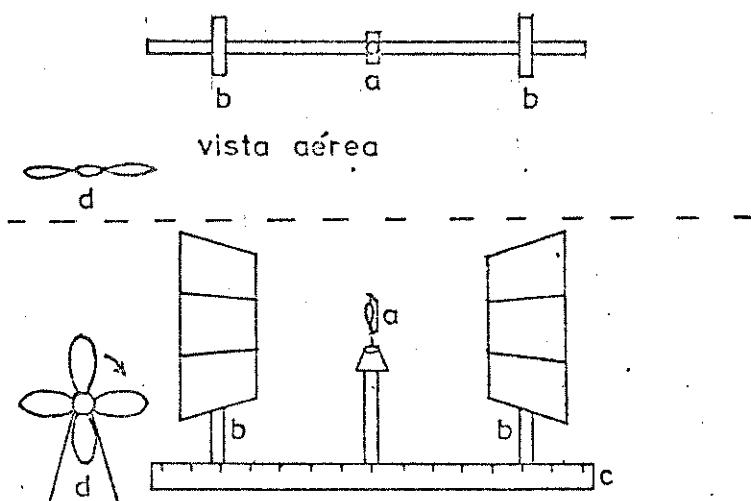


figura 3.1 - Banco óptico mostrando: a) fonte de radiação UV; b) suporte metálico dos filmes; c) régua milimétrica fixa neste banco; e d) ventilador.

Utilizou-se também filmes de PEBD puro de $100\ \mu\text{M}$ de espessura para uma experiência análoga em triplicata (3 pares de filmes) de fotodegradação. Entretanto, quanto ao acompanhamento cinético por espectrofotometria de IV pelo ATR, foi empregado, além do prisma citado anteriormente, um prisma com ângulo do feixe de incidência IV de 45° . Estes dois prismas possibilitam a comparação de grupos carbonílicos presentes a duas profundidades diferentes nestes filmes respectivamente. Numa experiência paralela com filmes de PEBD puro de $100\ \mu\text{M}$, estudou-se a cinética de fotodegradação das faces destes filmes não voltadas à fonte de radiação utilizada, através da espectrofotometria de IV por ATR com o prisma de 45° . Os espectros IV e UV/visível de transmitância diferencial dos 6 filmes foram registrados durante esta cinética de fotodegradação.

No caso desse estudo cinético de degradação fotoquímica, os filmes poliméricos sempre foram cortados, do lençol recebido da Poliolefinas, nas regiões não próximas às dobras e nas dimensões apropriadas para cada face dos prismas trapezoidais utilizados no acessório de ATR. Durante as exposições à radiação UV os filmes foram dispostos em encaixes de grades metálicas (Al°) especialmente construídas, como mostra a figura 3.2 abaixo.

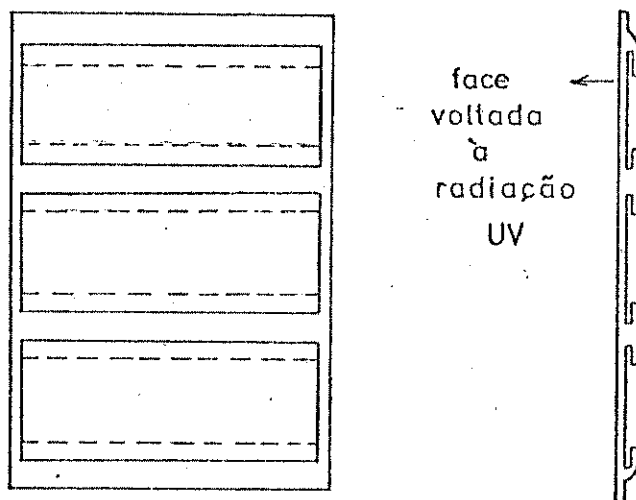


figura 3.2 - Vistas frontal e lateral da grade metálica usada para expor os filmes poliméricos à radiação UV.

Foram feitos testes simples, para analisar qualitativamente a presença de grupos carboxílicos e de cetonas e aldeídos. Utilizou-se 2 filmes de PEBD puro de $100\ \mu\text{M}$ fotodegradados por 137 horas, registrando-se os espectros IV de transmitância antes e após a imersão dos filmes nas seguintes soluções: 1) NaOH 0,5 moles/L em metanol e 2) anilina 0,1 moles/L em metanol, ambas à temperatura ambiente por 12 horas.

3.4 - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DO PEBD

Preparou-se inicialmente materiais derivados do PEBD puro com VA: dois filmes de formato retangular foram imersos de cada vez no monômero puro contendo benzofenona a 2 % em peso como fotoiniciador, refluxando-se durante 3 h. Em seguida os filmes foram expostos à ra-

dição UV (lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão) por uma hora, para fotopolimerização do monômero sorvido. Este método de sorção do VA foi mais eficiente que a simples sorção a frio e o tempo de radiação adotado foi o suficiente para obtenção do derivado PEBD/PVA com bom rendimento quantitativo de PVA na matriz (1-2 %).

Os demais monômeros utilizados para a modificação fotoquímica do PEBD puro foram AA e MA, contendo no entanto dois fotoiniciadores, a benzofenona $1,57 \cdot 10^{-1}$ moles/L e a trietilamina $4,71 \cdot 10^{-1}$ moles/L. Entretanto, a sorção destes monômeros só foi possível a frio. Neste caso dois filmes eram imersos no monômero contendo os fotoiniciadores em um tubo fechado e protegido contra a luz, à temperatura ambiente e durante 24 h. Apesar do AA ser fornecido normalmente contendo estabilizante na ordem de ppm, foi possível obter a sua fotopolimerização na matriz do PEBD puro sob irradiação UV ao ar, devida a concentração adotada para os fotoiniciadores ser suficiente para inibir a ação do estabilizante como supressor de radicais. Logo após a sorção desses monômeros acrílicos, os filmes foram expostos à radiação UV por 1 hora. Com isso obteve-se os filmes PEBD/PAA e PEBD/PMA.

A preparação dos filmes foi seguida gravimetricamente e por espectrofotometria IV. Os espectros IV diferenciais foram medidos colocando-se um filme PEBD puro no feixe de referência do aparelho.

Determinou-se a sorção de monômeros em 1 filme de PEBD puro em função do tempo via espectrofotometria de IV por transmitância, utilizando-se as soluções usualmente empregadas dos monômeros (AA, MA e VA) e fotoiniciador.

Três filmes de PEBD/PAA, de PEBD/PMA e de PEBD/PVA respectivamente, todos com $100 \mu\text{M}$ de espessura, foram submetidos a extração pelo sistema "Soxhlet" com o uso de solventes apropriados para dissolver o 2º componente da matriz de PEBD: a) o metanol dissolve PAA, b) o tetrahidrofurano e a acetona dissolvem PMA, e c) o metanol dissolve o PVA. Esta extração possibilitou definir se estes filmes são resultados de enxerto, composição ou blenda. Antes e depois das extracções, as massas desses filmes foram aferidas e os espectros IV por transmitância diferencial registrados. As extracções duraram 24 horas cada uma.

3.5 - ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DOS DERIVADOS DE PEBD

Este estudo foi iniciado com os filmes de $195 \mu\text{M}$ de espessura, para uma experiência em duplicata (2 pares de filmes), análoga às realizadas com PEBD puro. Os filmes derivados PEBD/PAA, PEBD/PMA e PEBD/PVA utilizados neste caso foram anteriormente usados no projeto de pesquisa da variação da taxa de transmissão do vapor d'água (WVTR) pela derivação fotoquímica (24), sendo ainda úteis para avaliar preliminarmente o seu comportamento frente à radiação UV e elaborar portanto o estudo cuidadoso e definitivo que se seguiu.

Preparou-se filmes de PEBD/PAA, PEBD/PMA e PEBD/PVA de $100 \mu\text{M}$ de espessura adequados para o estudo de fotodegradação numa experiência, análoga às anteriores, em triplicata (3 pares de filmes). Quanto ao mesmo estudo na região próxima à superfície, utilizou-se também os dois prismas de ATR citados anteriormente. Acompanhou-se esta cinética também pelo registro de espectros de IV por ATR das faces destes filmes não voltadas à irradiação UV, com o uso do prisma de 75° , para se checar simplesmente a presença ou não de funções químicas indicativas da degradação. Os espectros de IV e UV/visível de transmitância dife-

rencial dos 6 filmes foram medidos colocando-se um filme de PEBD/PX respectivo não irradiado no feixe de referência dos aparelhos.

Ainda com relação à extração via "Soxhlet" dos filmes PEBD/PX citada anteriormente, registrou-se os espectros UV/visível diferenciais dos extratos (cubeta contendo só o solvente de PX no feixe de referência do espectrofotômetro) para saber se o fotoiniciador benzofenona é consumido ou não durante a fotopolimerização dos monômeros na matriz, isto é, responsável ou não pela etapa de iniciação da fotodegradação dos filmes PEBD/PX. O passo seguinte foi registrar os espectros de UV/visível contra ar dos filmes PEBD/PX, logo após a fotopolimerização de X, para observar se havia alguma absorção no comprimento de onda da benzofenona.

3.6 - ANÁLISE TÉRMICA E PROPRIEDADES MECÂNICAS

Amostras de PEBD puro e PEBD/PX foram submetidas a análise térmica por TGA e DSC para se verificar comparativamente quanto o 2º componente, PX, altera as propriedades térmicas da matriz. Infelizmente não foi possível medir na faixa de temperatura do Nitrogênio líquido à temperatura ambiente, e, por isso, os termogramas obtidos apresentaram dados somente a partir de cerca de 20 °C, não sendo possível determinar a temperatura de transição vítrea.

Os filmes de PEBD puro e PEBD/PX de 100 μM de espessura foram preparados de acordo com a norma ASTM D-638 (54), para quantificar as variações das propriedades mecânicas, através de medidas de tração-estiramento. Amostras de PEBD puro e PEBD/PMA de 100 μM , também conforme (54), foram expostas à irradiação UV, durante intervalos de tempo pré-determinados, para quantificar também como as propriedades mecânicas variam com a fotodegradação destes filmes, através de medidas análogas. As propriedades mecânicas em observação são o esforço de ruptura, obtido segundo o sistema internacional em N/M^2 , e o alongamento relativo.

Para a determinação destas propriedades mecânicas, cada amostra, antes de ser submetida à tração e ao estiramento pelo aparelho de ensaios, teve suas largura e espessura medidas em três pontos diferentes na zona de ruptura do corpo de prova (figura 3.3), para efeito do cálculo de área da seção transversal (53). Segundo a norma ASTM (54), os filmes depois de cortados em retângulos e de submetidos ao tratamento fotoquímico (polimerização do 2º componente na matriz e degradação de várias amostras), foram moldados em corte sob pressão no formato de gravata, em dimensões padronizadas de acordo com a rigidez dos plásticos. Para cada tipo de polímero testado (PEBD puro, PEBD puro fotodegradado por 24 horas, etc.) foram utilizadas neste ensaio de 6 a 10 amostras, sendo que para a confecção da tabela de tensão de ruptura, de alongamento relativo e de tempo de radiação UV contendo os respectivos desvios, foram selecionados os dados mais convergentes de cada caso. Os tempos pré-determinados para irradiação UV do PEBD puro foram de 24, 72, 137, 192, 360 e 689 horas, sendo que as 6 amostras expostas por 192 horas forneceram dados não aproveitáveis após os ensaios, devido às falhas de energia elétrica durante a irradiação. No caso do PEBD/PMA, estes tempos foram de 24, 48, 72, 100, 150, 200 e 300 horas, tendo os 6 filmes expostos por 300 h de radiação sofrido quebra ao serem moldados no formato de gravata. O esforço de ruptura foi calculado (53) dividindo-se a carga ou força de tração, em New-

tons, pela área da seção transversal de ruptura, em M^2 . O alongamento relativo foi obtido (53) pela razão da diferença entre o estiramento de ruptura e o comprimento inicial da amostra em repouso (distância entre garras que prendem o filme) pelo comprimento inicial da mesma $((l - l_0)/l_0)$. A cela de carga utilizada na tração e no estiramento dos filmes estudados foi acionada numa velocidade constante de 50 mM/min segundo (54).

Plotou-se a carga, com fundo de escala em 2000GF (19,6 N), em função do deslocamento (diferença entre o estiramento total e o comprimento inicial) em cm, sendo a velocidade do papel duas vezes a velocidade de tracionamento. Portanto as leituras do deslocamento no papel foram divididas por 2 e convertidas para as unidades do sistema internacional, isto é, de cm para M.

Os corpos de prova, de PEBD puro e PEBD puro fotodegradado, de PEBD/PAA e PEBD/PVA e de PEBD/PMA e PEBD/PMA fotodegradado, que forneceram dados de carga e deslocamento não convergentes, foram desprezados, pois eram os dados de gravatas que sofreram ruptura nas extremidades da região mais estreita (região de ruptura segundo (54)), isto é, na região do polímero próxima à parte presa pelas garras.

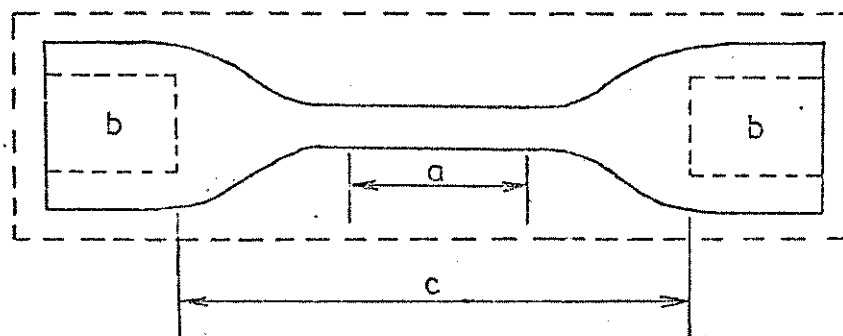


figura 3.3 - Molde em formato de gravata para polímeros não rígidos mostrando: a) região estreita e de ruptura; b) região onde o filme é preso pelas garras; e c) comprimento inicial da amostra em repouso. (54)

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - A CARACTERIZAÇÃO DO PEBD E O ERRO DA BALANÇA ANALÍTICA

Após a extração dos filmes de PEBD puro via extrator "Soxhlet", observou-se que não houve nenhuma alteração química e de massa nos polímeros testados através dos espectros IV de transmitância diferencial (manteve-se sempre o uso de um filme de PEBD puro, sem qualquer tratamento de lavagem, no feixe de referência do aparelho) e ATR. Portanto, passou-se a utilizar o PEBD puro sem tratamento prévio, ou seja a extração, nos estudos de fotodegradação e das propriedades térmicas e mecânicas. Entretanto, a classificação de puro não está 100 % correta, pois, apesar de ter sido fornecido sem aditivos (anti-oxidantes, estabilizantes, etc.), o PEBD contém quantidades bem baixas de grupos carbonílicos de cetona e ligações insaturadas $>C=C<$ nas cadeias de hidrocarbonetos, e resíduos de catalisador usado no processo. Estas impurezas funcionam como grupos cromofóricos da fotodegradação do PEBD (11).

Quanto às aferições mássicas realizadas neste projeto, determinou-se inicialmente o erro da balança Mettler em 15 pesagens de 1 filme de PEBD puro de 100 μ M. A massa deste filme teve um valor médio de 0,11061 g com um desvio padrão de 0,00011 g (a balança permite a leitura até a quinta casa após a vírgula), sendo o erro de cada pesagem nesta balança de $\pm 0,0001$ g, isto é, a imprecisão já está na quarta casa após a vírgula devido ao seu mal uso contínuo.

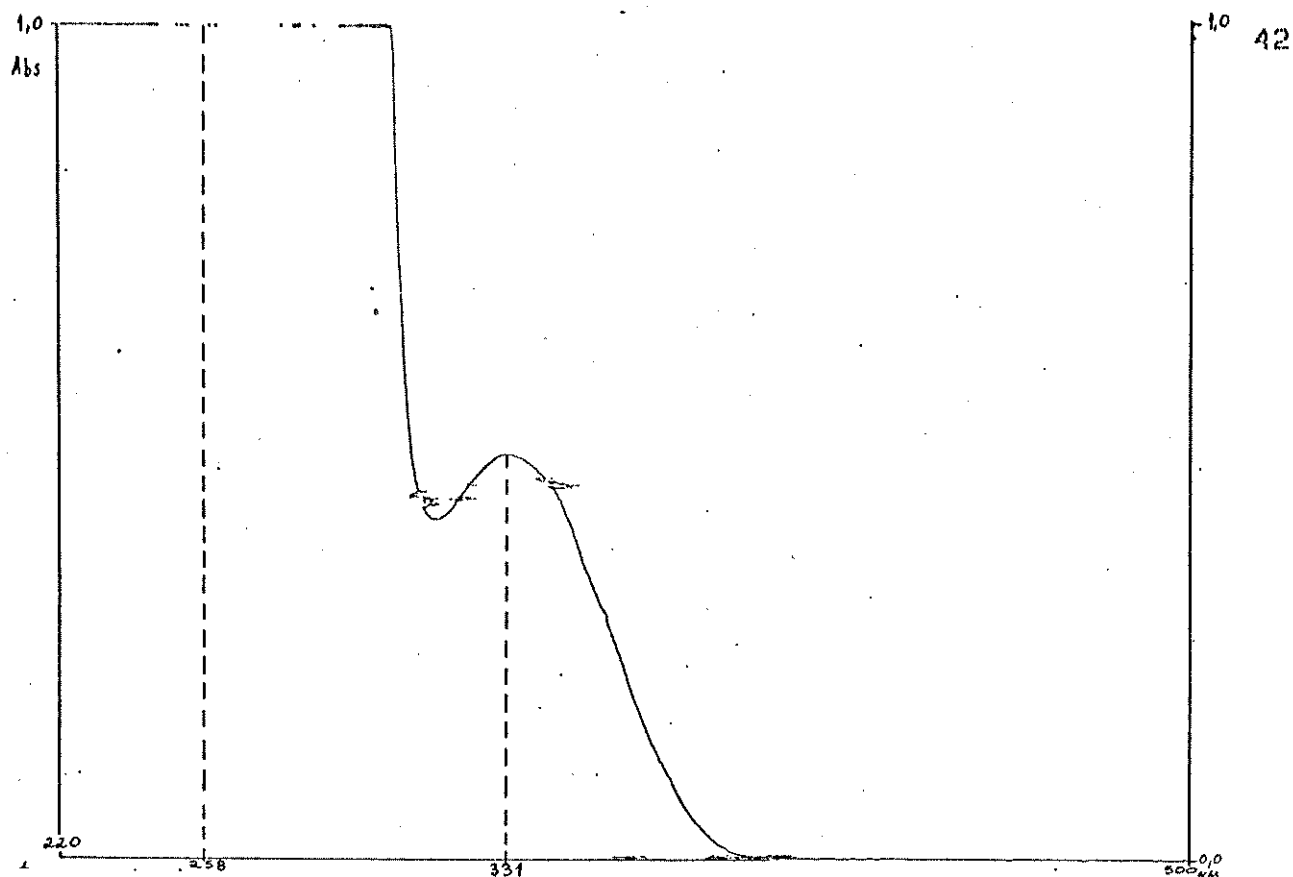
4.2 - O PAPEL DA BENZOFENONA E A CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DO PEBD

Como foi relatado anteriormente, a obtenção do PEBD/PX implica na sorção inicial de uma mistura de monômero e benzofenona seguida da fotopolimerização. Como a benzofenona é um eficiente iniciador fotoquímico de reações radicalares, é importante verificar se a fotodegradabilidade do PEBD/PX está sendo provocada pela presença do 2º componente ou por resíduos de benzofenona. Como $1,57 \times 10^{-1}$ moles/L (ou 2 % do total de monômero) de benzofenona são usados no preparo de PX segundo (07), portanto 0,04 % estarão presentes no filme PEBD/PX se esse fotoiniciador não for consumido, pois o rendimento de PX na matriz é de 1 a 2 % em peso. Isto é:

$2 \% (\text{concentração de benzofenona no monômero}) \times 2 \% (\text{rendimento de PX em PEBD}) = 0,04 \% (\text{benzofenona possivelmente presente em PEBD/PX}).$

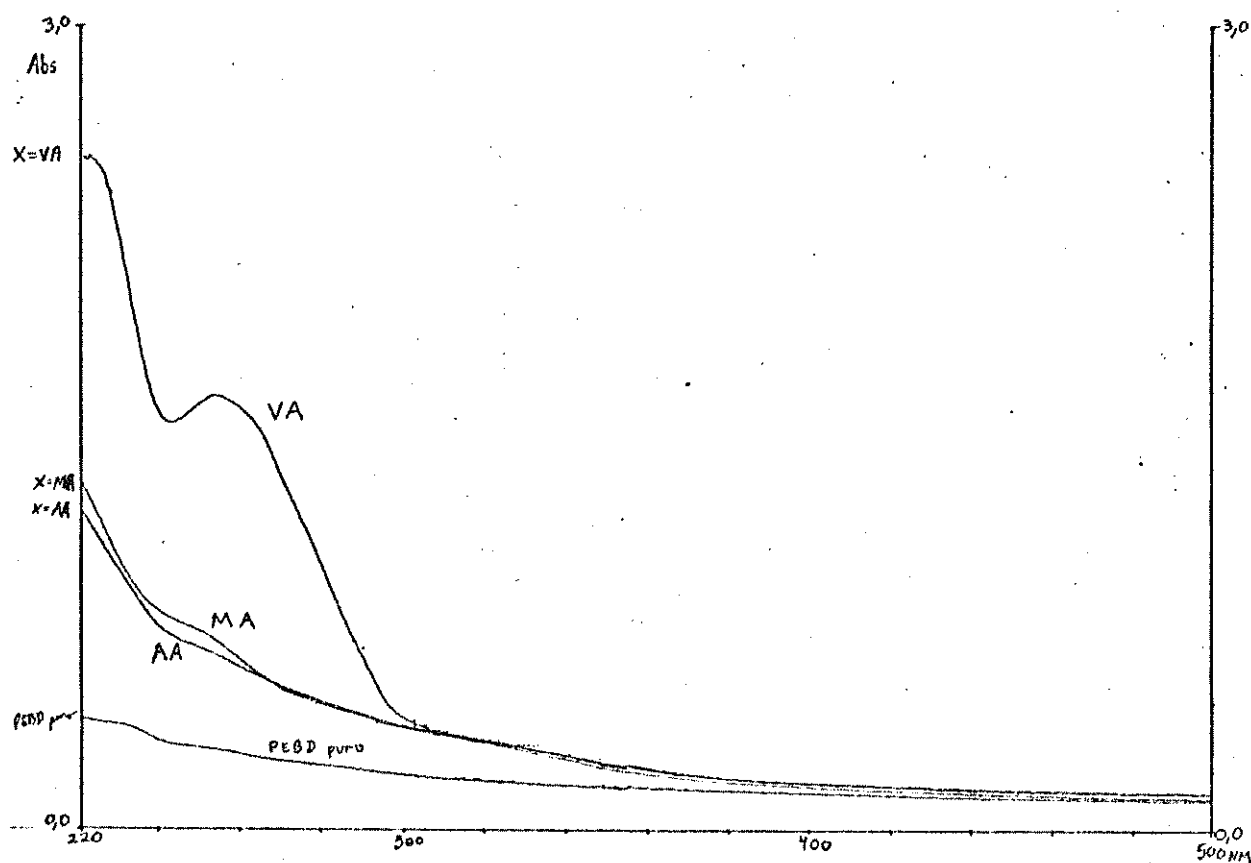
Para checar se a benzofenona foi ou não totalmente consumida durante a fotopolimerização dos monômeros X, preparou-se inicialmente uma solução de benzofenona 0,04 % em metanol ($3,14 \times 10^{-3}$ moles/L) registrando-se em seguida o espectro UV/visível, com o objetivo de saber se nesta concentração há uma absorção significativa. A benzofenona nestas condições apresentou duas absorções na faixa UV: uma aos 331 nm com 0,487 de absorbância, e a outra aos 258 nm com 3,153 de absorbância (espectro 4.1, caminho óptico da cubeta = 1 cm).

O passo seguinte foi registrar os espectros de UV/visível (espectro 4.2) contra ar dos filmes PEBD/PX, logo após a fotopolimerização de X, para observar se há alguma absorção nos comprimentos de



espectro 4.1

espectro 4.1 - Espectro diferencial de UV/visível de uma solução de benzofenona $3,14 \times 10^{-3}$ moles/L em metanol.



espectro 4.2

espectro 4.2 - Espectros de UV/visível contra o ar dos filmes PE-BD/PX logo após a fotopolimerização de X.

onda registrados com a solução de benzofenona acima. Como os espectros de UV/visível desses filmes mostraram somente um pico por volta de 254 nm respectivamente, podemos afirmar que a benzofenona é totalmente consumida na fotopolimerização de X, pois o espectro UV/visível contrasta com o PEBD puro também apresenta uma absorção aos 254 nm (também no espectro 4.2). Neste caso, a benzofenona encontra-se ligada quimicamente à cadeia polimérica (PX) após a fotopolimerização.

Os filmes de PEBD/PAA foram submetidos a extração via extrator "Soxhlet" por 24 horas com aferição de massa e registro de espectro de IV por transmitância diferencial (um filme de PEBD puro foi utilizado no feixe de referência do espectrofotômetro) antes e após ao experimento. Utilizou-se o solvente que, segundo (56), dissolve o PAA. No caso, o metanol não extraiu o segundo componente da matriz, pois os espectros de IV mostram a presença das absorções características de estiramento $>C=O$ e de estiramento da função éster de acrilatos antes e depois da extração. Não houve variação de massa dos filmes após a extração. Foi registrado também o espectro UV/visível do extrato. Este espectro também não apresentou a absorção característica de benzofenona, confirmando a informação obtida pelo espectro de IV e corroborando com o fato de que este fotoiniciador é totalmente consumido durante a fotopolimerização.

Observou-se o mesmo resultado para os filmes de PEBD/PMA em extrações análogas. Neste caso, os solventes de PMA (56) foram o tetrahydrofurano e a acetona. O espectro UV/visível dos extratos confirmaram também as informações obtidas pelo espectro IV, não apresentando também absorções características do fotoiniciador em uso.

Estes resultados obtidos com a extração via sistema "Soxhlet" de PEBD/PAA e PEBD/PMA permitiram concluir que o 2º componente sofreu um enxerto ao se fotopolimerizar na matriz, isto é, houve a formação de ligação química entre os polímeros acrílicos e as cadeias de hidrocarbonetos da matriz. É possível que esta ligação química seja entre o carbono da carbonila dos polímeros acrílicos e o carbono das cadeias de hidrocarbonetos de PEBD, de modo a formar alguns pontos de reticulação entre PX e PEBD. É provável que esta ligação ocorra nos átomos de carbono terciários localizados nas ramificações de PEBD, pois neste caso as ligações C-H são mais lábeis do que nos carbonos secundários.

No caso de PEBD/PVA, procedeu-se a extração também via extrator "Soxhlet" por 24 horas com a mesma metodologia adotada, sendo solvente o metanol. Os espectros de IV por transmitância diferencial (feixe de referência = filme de PEBD puro) não apresentou qualquer absorção característica de PVA e sim só a linha base. Os espectros de UV/visível do extrato apresentaram uma absorção aos 250 nm com 1,075 de absorbância referente ao PVA extraído, ficando provado neste caso também que a benzofenona foi consumida durante a fotopolimerização de VA. A aferição das massas dos filmes após esta extração registrou uma variação média de 1,6 %. Os resultados obtidos com a extração de PEBD/PVA permitiram concluir que o 2º componente sofreu um "blend" ao se fotopolimerizar na matriz, isto é, não se formaram ligações químicas entre o PVA e as cadeias de hidrocarbonetos da matriz. Como o VA é sorvido a quente pelo PEBD (temperatura de ebulição de VA no refluxo é de 72 °C (57)), é provável, que com o aumento de regiões amorfas na matriz, o monômero sorvido ao ser fotopolimerizado encontraria maiores espaços locais para se alojar e compor o "blend" PEBD/PVA.

Os filmes de PEBD/PAA, PEBD/PMA e PEBD/PVA de 100 μM de espessura foram obtidos sem apresentar absorções características do 2º componente na superfície de PEBD, conforme se observou nos espectros de IV por ATR. O mesmo havia sido observado com os filmes de 195 μM (58)

As sorções dos monômeros em PEBD em função do tempo foram determinadas pelo índice de absorção de carbonila (Absorbância do estiramento C=O normalizada pela absorbância da deformação $-\text{CH}_2-$, veja item 4.3) obtido pelos espectros de IV de transmitância contra ar. Registrou-se estes espectros de 30 em 30 min para o caso da sorção de VA e de 1 em 1 hora para o caso da sorção dos monômeros acrílicos. Os gráficos 4.1 e 4.2 mostram que, logo a partir da primeira hora, os valores do índice de absorção de carbonila ($=\text{AbsCO}/\text{AbsCH}_2$) permaneceram constantes, $2,10 \times 10^{-1}$ para a sorção de AA e $1,38 \times 10^{-1}$ para a sorção de MA respectivamente, ambos em função do tempo em horas. O gráfico 4.3 apresenta os valores de $\text{AbsCO}/\text{AbsCH}_2$ variando uniformemente com o tempo de sorção do VA em PEBD, também dado em horas. Os três gráficos apresentam barras de erro, com relação à medida de $\text{AbsCO}/\text{AbsCH}_2$, que é o erro médio para filmes de PEBD de 100 μM nos espectros de transmitância do aparelho usado. Estes diferentes resultados observados para os monômeros AA e MA em relação ao VA, podem ser devidos às diferentes morfologias dos filmes de PEBD quando imersos em solução (monômero + fotoiniciador) à temperatura ambiente (no caso de AA e MA) e à quente (72 °C no caso de VA). Na temperatura de ebulição do VA, a medida que o tempo de sorção deste monômero na matriz aumenta, o PEBD vai perdendo gradativamente sua cristalinidade, aumentando as regiões amorfas e, consequentemente, os espaços locais para um possível alojamento crescente de VA também aumentam. Na temperatura ambiente constante, a estrutura morfológica do PEBD permanece inalterada e a sorção de monômeros, neste caso, é limitada possivelmente por um número fixo destes espaços locais.

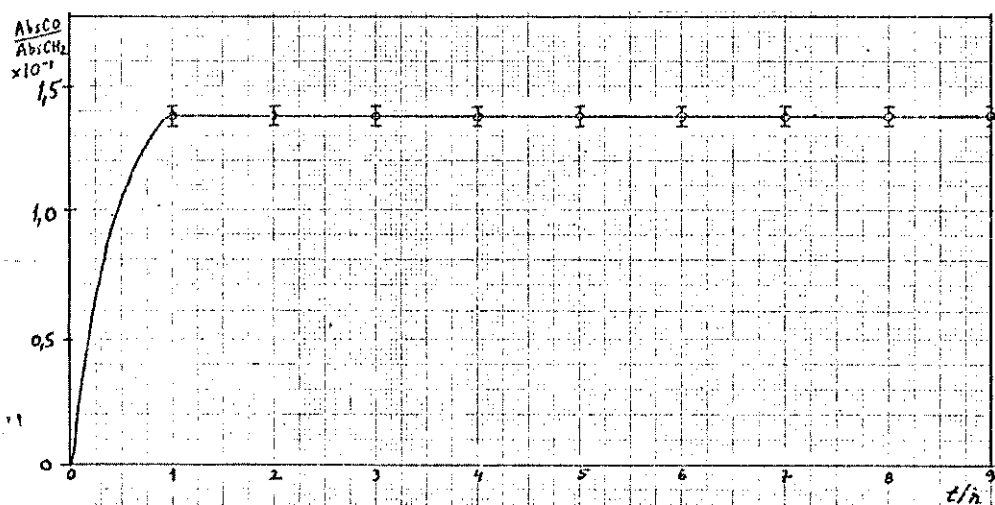


gráfico 4.1 - índice de absorção de carbonila de AA em função do tempo de sorção de AA na matriz de PEBD.

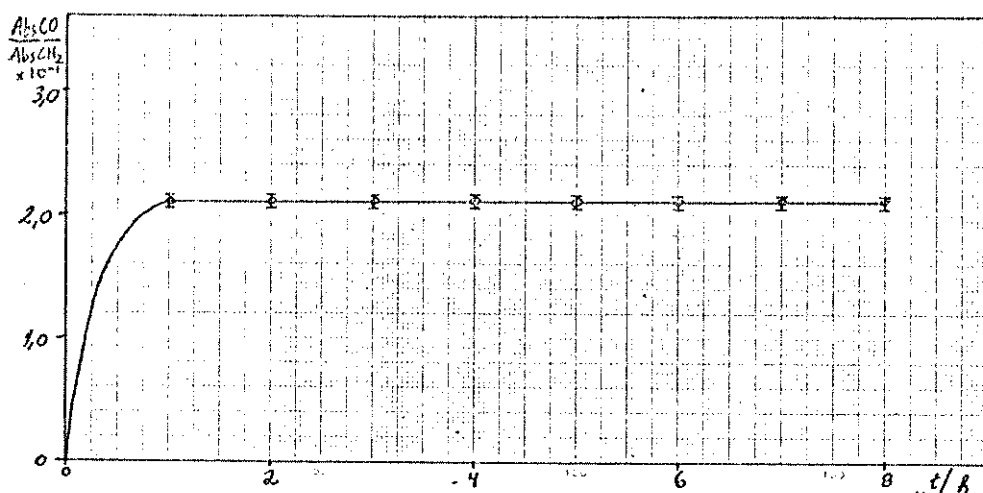


gráfico 4.2 - índice de absorção de carbonila de MA em função do tempo de sorção de MA na matriz de PEBD.

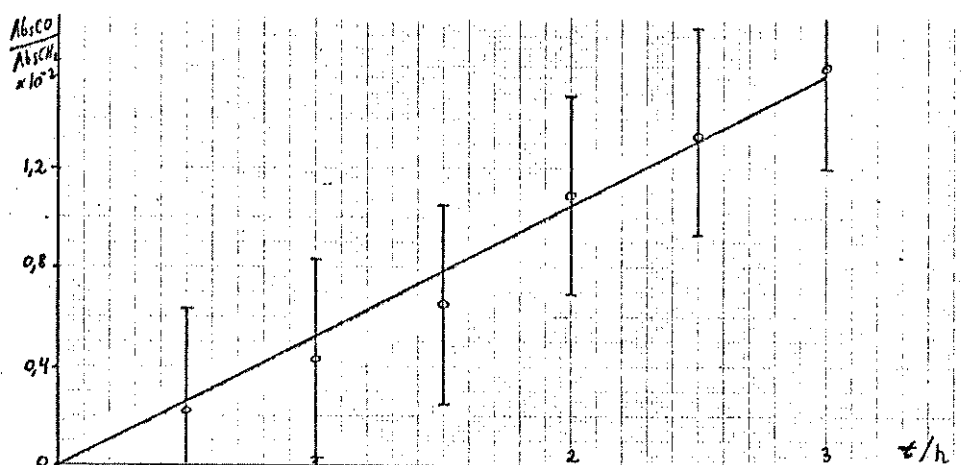


gráfico 4.3 - índice de absorção de carbonila de VA em função do tempo de sorção de VA na matriz de PEBD.

As curvas de DSC obtidas para PEBD puro, PEBD/PAA, PEBD/PMA e PEBD/PVA não apresentaram diferenças significativas quanto aos calores de reação (cura), com exceção de PEBD/PVA, cuja área do pico de ponto de fusão diminuiu significativamente. No caso de PEBD/PVA, isto significa que sua cristalinidade é menor que os outros polímeros estudados (59), o que é corroborado pelo fato deste filme derivado de PEBD ser preparado a quente, na temperatura de ebulição de VA (72 °C). Ou seja, nesta temperatura as cadeias de PEBD apresentam uma mobilidade maior causando a perda de sua cristalinidade. É preciso levar ainda em conta a possibilidade da polimerização térmica de VA neste caso.

Os termogramas de TGA dos filmes poliméricos estudados não apresentaram valores de temperatura de fusão significativamente diferentes em relação ao PEBD puro. Isto pode ser justificado pelo baixo rendimento obtido do segundo componente PX na matriz (tabela 4.5), o que não interfere na fusibilidade de PEBD.

4.3 - ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO PEBD PURO

Este estudo foi iniciado com filmes de PEBD puro de 195 μM . Após cerca de 47 horas de exposição à radiação UV, os 2 pares de filmes (1 filme para cada face do prisma de ATR) começaram a apresentar resultados mais significativos de sua fotodegradação (curva a do gráfico 4.4). Porém estes resultados só se confirmam por espectrofotometria IV de transmitância diferencial, ou seja, o processo fotodegradativo iniciou-se primeiramente na massa e não na superfície dos filmes, ao contrário do que se esperava, apresentando absorções nos espectros IV aos 1700 cm^{-1} , o que indica formação de grupos carbonílicos. Registrou-se absorbâncias em torno de 0,100 a 220 nM nos espectros UV/visível após 114 horas de fotodegradação. Depois de 47 horas desta cinética, os espectros de ATR (a face dos filmes voltada para a fonte UV é a mesma que a voltada para o prisma na medida de ATR) com prisma de 75° não indicavam qualquer alteração química na superfície desses mesmos filmes, sendo que só após 90 horas de exposição à mesma fonte é que começou haver formação de grupos carbonílicos na superfície dos filmes, detectáveis por ATR (curva 4.4 - b). Apesar do gráfico 4.4 só apresentar AbsCO/AbsCH até 645 horas de fotodegradação, os filmes só apresentaram o aspecto de "embrittlement" (quebradiço) acentuado, que é indicativo do final de degradação, após cerca de 900 horas, isto é, não foram registrados os espectros de IV até este tempo.

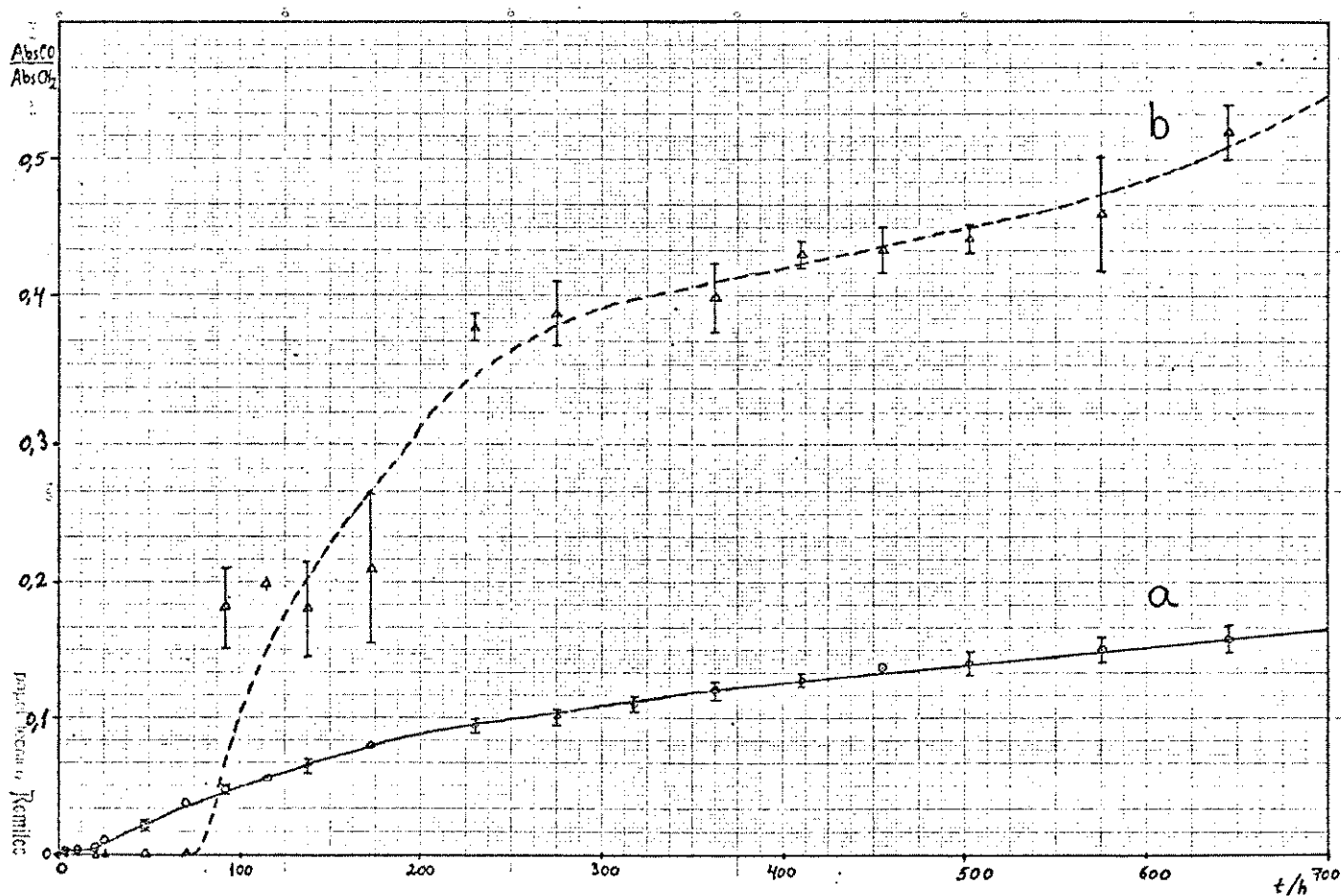


gráfico 4.4 - índice de absorção de carbonila calculado do espectro IV de transmitância diferencial (curva a) e do de ATR (curva b) em função do tempo de exposição à radiação UV, para o PEBD puro de 195 μM .

Depois das primeiras observações com os filmes de $195\ \mu\text{M}$ e com vistas a confirmar este fenômeno, iniciou-se um estudo análogo com 3 pares de filmes de PEBD puro de $100\ \mu\text{M}$ de espessura. Após cerca de 6 horas de exposição à radiação UV, os filmes começaram a apresentar resultados mais significativos de sua fotodegradação, que foram apenas confirmados pelos espectros de IV (espectros 4.3 e 4.4) por transmitância diferencial, isto é, a fotodegradação iniciou-se primeiramente também na massa e não na superfície dos filmes. Os espectros apresentaram absorções igualmente aos $1700\ \text{cm}^{-1}$ indicando formação de grupos carbonílicos. Os espectros de ATR (espectros 4.5 e 4.6), das faces dos filmes voltadas à fonte de radiação UV, mostraram a formação significativa de grupos carbonílicos nas superfícies: 1) com o prisma mais espesso ou com ângulo de 75° , após 50 horas de exposição à mesma fonte; e 2) com o prisma menos espesso ou com ângulo de 45° , após 30 horas de fotodegradação. Quando se passaram 710 horas de fotodegradação, estes filmes começaram a apresentar o aspecto de "embrittlement" em toda sua extensão, ao mesmo tempo que começavam a ficar com a cor amarelada.

O gráfico 4.5 apresenta os valores de tempo de exposição dos filmes de PEBD de $100\ \mu\text{M}$ em função dos índices $\text{AbsCO}/\text{AbsCH}$ calculados dos espectros de IV por transmitância diferencial, por ATR com os dois prismas para as faces voltadas à radiação UV e por ATR com prisma de 45° para as faces não voltadas à mesma fonte.

O cálculo do índice de absorção de carbonila ou $\text{AbsCO}/\text{AbsCH}_2$, para os espectros de IV registrados durante a fotodegradação dos filmes de PEBD de 100 e $200\ \mu\text{M}$ de espessura, foi feito normalizando-se a absorção em $1700\ \text{cm}^{-1}$ (ν_{CO}) em relação à absorção em $1450\ \text{cm}^{-1}$ (δ_{CH_2}). Observando-se pela figura 4.1, esta razão é diretamente proporcional a:

$$\frac{\text{AbsCO}}{\text{AbsCH}_2} = \frac{\log \frac{AC}{BC}}{\log \frac{DE}{EF}}, \quad \text{onde:}$$

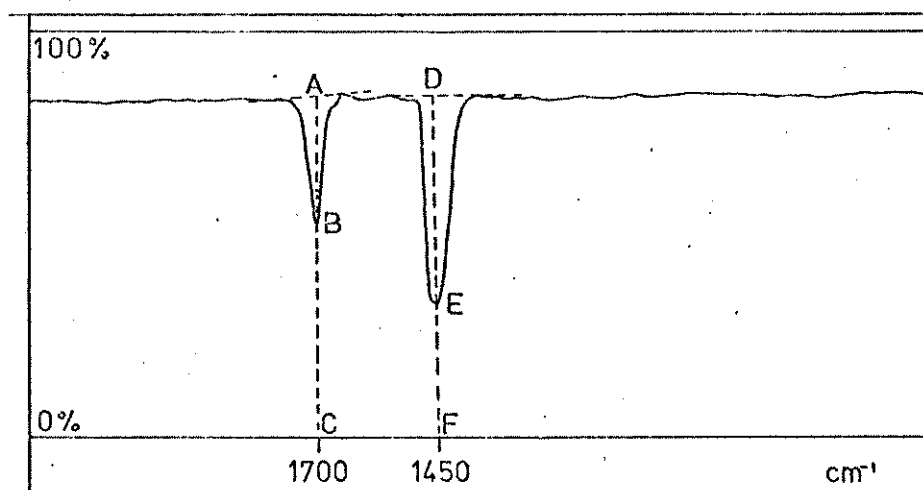
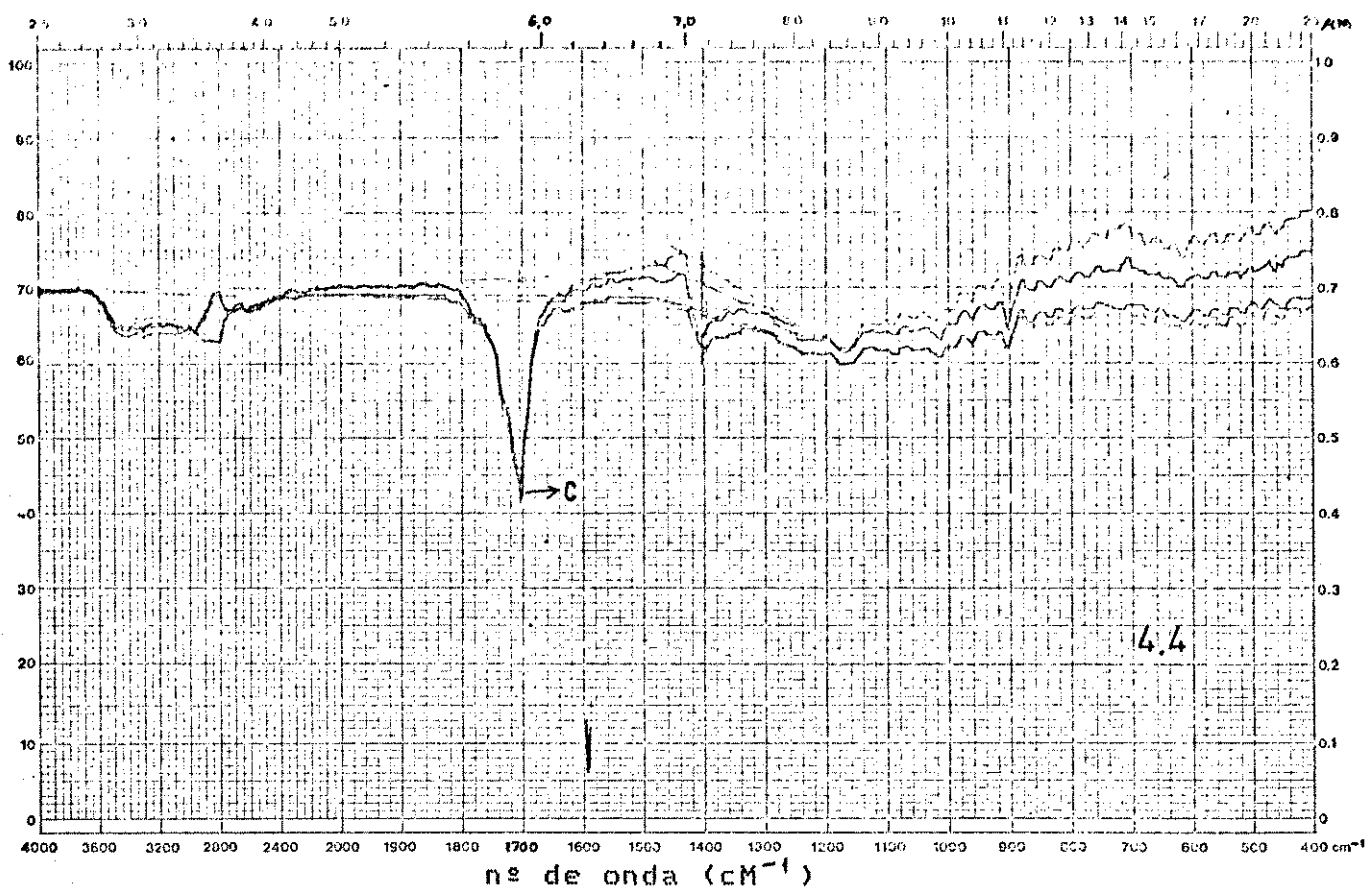
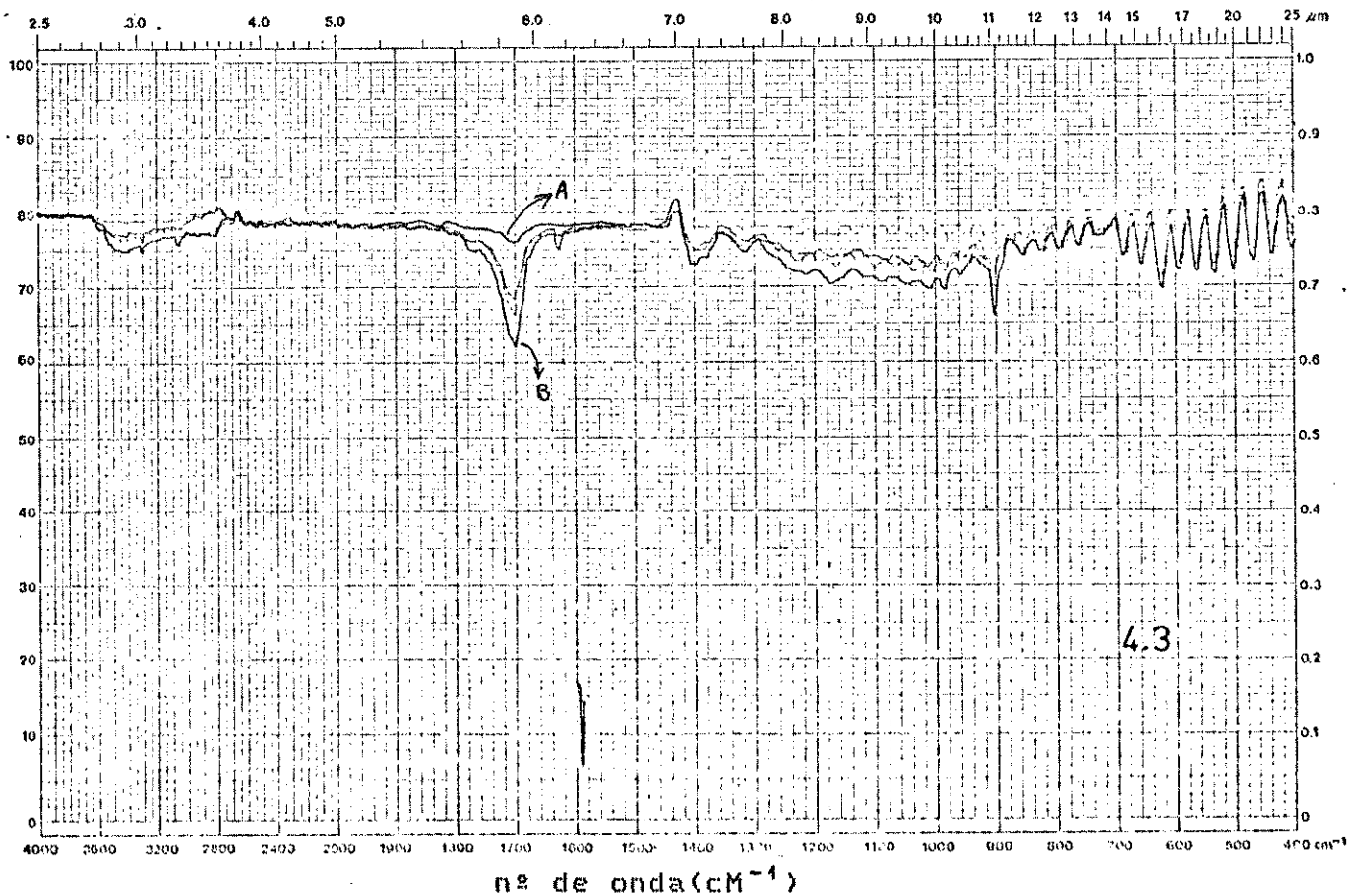
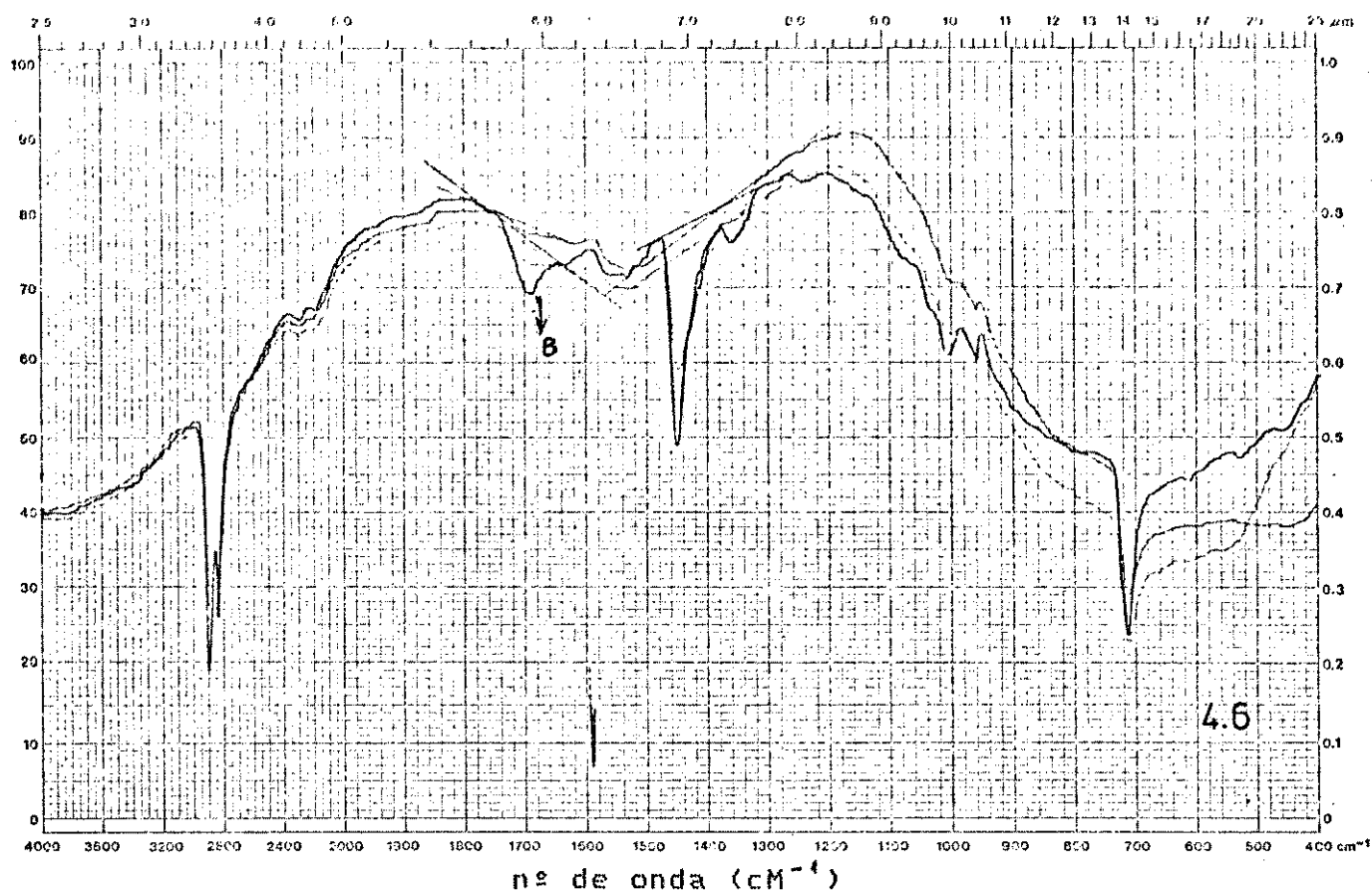
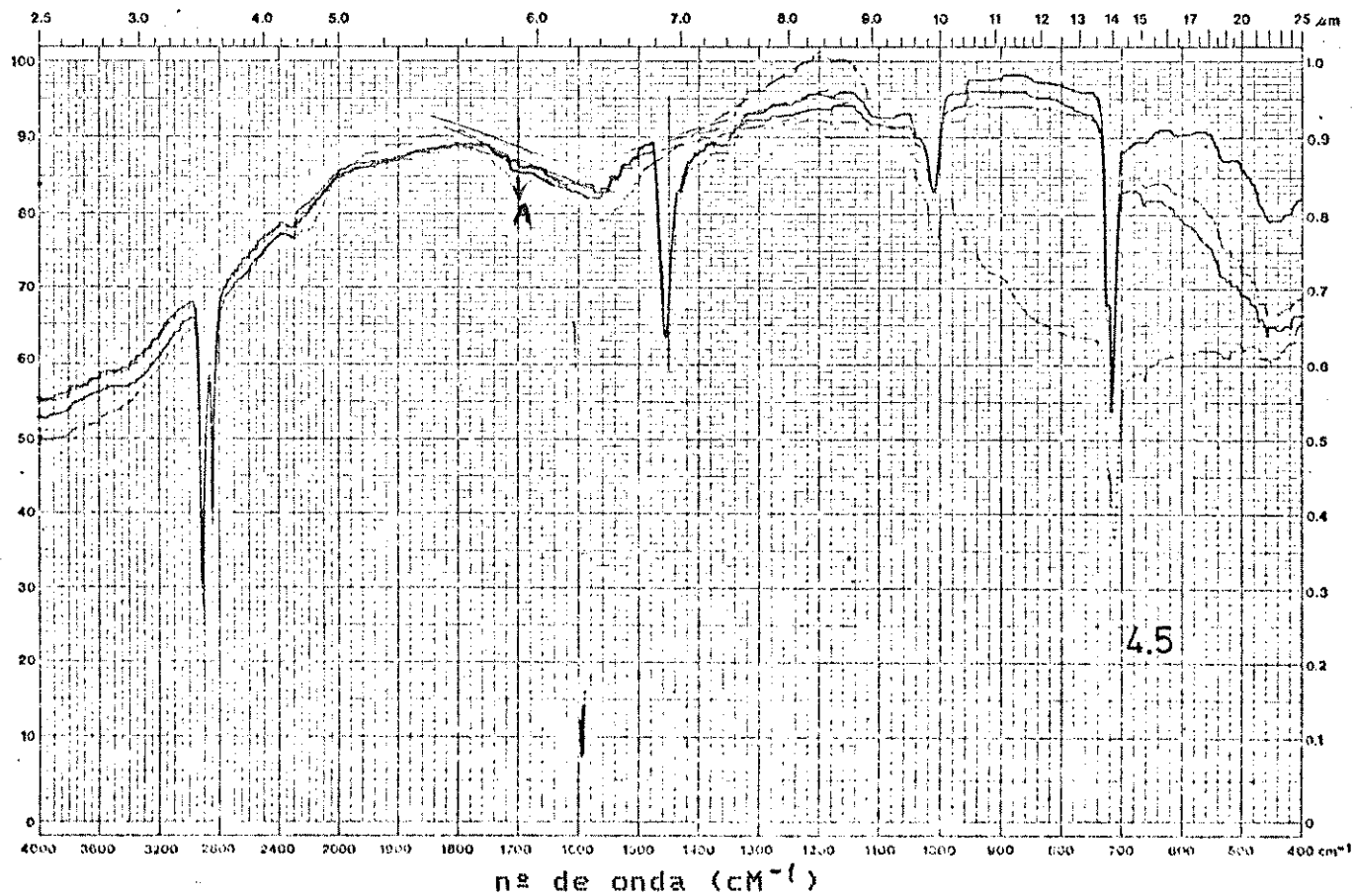


figura 4.1 - Emprego do método da linha base (60) para cálculo do índice de absorção de carbonila.



espectros 4.3 e 4.4 - De IV transmitância diferencial do PEBD puro de 100 μ M, após 6 h (A), 34 h (B) e 473 h (C) de radiação UV.



espectros 4.5 e 4.6 - De ATR do PEBD puro de 100 μm , após 35 h (A) com prisma de 75° e após 91 h (B) com o de 45°.

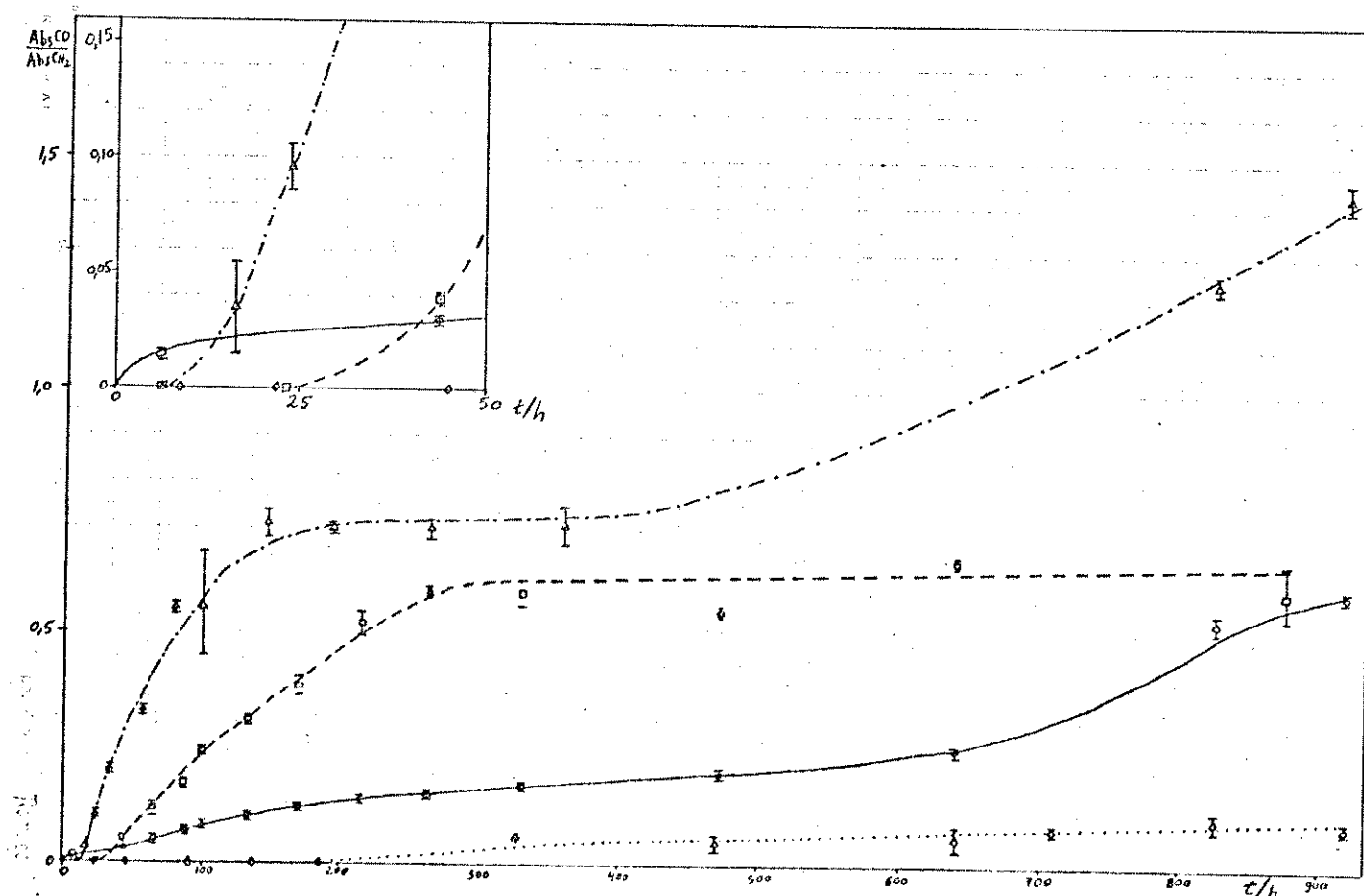


gráfico 4.5 - índice de absorção de carbonila calculado do espectro IV de transmitância diferencial (curva a) e de ATR (curva b/prisma de 75° e curva c/prisma de 45° das faces dos filmes voltadas à radiação, e curva d/prisma de 45° das faces não voltadas) em função do tempo de exposição à radiação UV. A parte inicial deste gráfico (até 50 h de radiação) está ampliada no alto à esquerda.

Abs_{CO} é a absorbância de estiramento $>C=O$, resultante da fotodegradação do PEBD e Abs_{CH_2} é a absorbância de deformação $-CH_2-$ do PEBD que não se altera durante a experiência.

As leituras correspondentes aos segmentos AC, BC, DF e EF foram feitas de acordo com o método da linha base, baseado em (60).

Como os espectros IV de transmitância diferencial foram medidos compensando-se com um filme de PEBD virgem, de mesma espessura, a absorção em 1450 cm^{-1} teve que ser calculada de forma indireta. Para isso mediu-se o espectro IV de um filme de PEBD de $100\text{ }\mu\text{M}$ de espessura compensando-se com um outro filme alguns μM menos espesso (espessura $100 - L$). A absorção medida correspondia à diferença de caminhos ópticos ou seja: $100 - (100 - L) = L$. A absorção foi calculada proporcionalmente a essa diferença de espessuras, de acordo com:

$$\frac{Abs_{CH_2}}{100\text{ }\mu\text{M}} = \frac{Abs_{LCH_2}}{L\text{ }\mu\text{M}} \quad (\text{equação 4.1})$$

Cálculo análogo foi realizado para a determinação de AbsCH dos espectros relativos aos filmes de 195 μM , na confecção do gráfico 4.4.

Utilizou-se, no caso do estudo de degradação fotoquímica dos filmes de 100 μM , o prisma de 45° além do de 75°, permitindo estudar a fotodegradação do PEBD a uma profundidade diferente no filme, mas numa região próxima a sua superfície. Uma equação aplicada em (46) dada por Harrick (47) permite calcular a Pp em ATR:

$$P_p = \frac{\lambda}{2\pi(\sin^2\theta - n_{21}^2)^{1/2}}, \quad \text{onde:}$$

λ = comprimento de onda da luz incidente,

θ = ângulo do feixe IV incidente,

n_{21} = razão dos índices de refração da amostra e do prisma KRS-5 i. e.,

$n_{21} = (n_{\text{PEBD}}/n_{\text{KRS}} - 5)$.

Utilizando-se esta equação, determinou-se para os prismas KRS-5 de diferentes espessuras os seguintes valores de Pp, para n° de onda 1700 cm^{-1} (5,9 μM):

	θ	$n_{\text{KRS}} - 5$	$n_{\text{PEBD}} (56)$	$P_p/\mu\text{M}$
prisma mais fino	45	2,37	1,49	2,9
prisma mais espesso	75	2,37	1,49	1,3

tabela 4.1 - Valores de Pp calculados a partir dos dados de $n_{\text{KRS}} - 5$ e n_{PEBD} , para os prismas de 45° e 75°.

Comparando-se estes resultados de Pp com os dados obtidos pelos espectros IV de ATR, das faces dos filmes de PEBD voltadas à fonte de irradiação UV (gráfico 4.5), pode-se confirmar que o início da reação de fotodegradação ocorre no interior dos filmes e não nas suas superfícies. Por interior entende-se profundidades superiores a 2,9 μM . Ou seja, a curva 4.5-c mostra que não há uma variação significativa dos valores de AbsCO/AbsCH nas primeiras 30 horas para a espectrofotometria de IV por ATR, isto é, o sinal da AbsCO detectado ainda está na faixa de erro inerente ao ATR. Só após 30 horas de irradiação UV, os filmes de PEBD apresentaram sinais da AbsCO efetivamente detectáveis por ATR com o prisma mais fino. No caso da curva 4.5-b, a mesma absorção só foi efetivamente detectada por ATR após 50 horas de irradiação UV, utilizando o prisma mais espesso.

Esta diferença de detecção da AbsCO nos espectros IV de ATR, com diferentes prismas respectivamente, pode ser explicada pelos valores encontrados de Pp, porque com o prisma mais fino o feixe de IV atinge uma profundidade maior ($P_p = 2,9 \mu\text{M}$) e, portanto, notou-se que no início da fotodegradação do PEBD os grupos carbonílicos resultantes são mais abundantes nas regiões mais próximas ao interior do que na superfície dos filmes estudados. Por isso o sinal da absorção de estiramento da >C=O é percebido por IV de ATR num tempo menor de fotodegradação, com o uso do prisma mais fino, do que com o uso do prisma mais espesso, cuja profundidade atingida pelo feixe IV é menor ($P_p = 1,3 \mu\text{M}$). Entretanto é preciso lembrar que, por efeito da energia ele-

tromagnética do feixe IV incidente, a espessura de penetração calculada é uma aproximação, pois na realidade o campo eletromagnético gerado por essa energia causa um pequeno aumento de penetração do feixe IV na amostra, em relação à superfície (61).

A curva 4.5-d apresenta o índice $AbsCO/AbsCH_2$ obtido por meio do espectro IV de ATR das faces dos filmes de PEBD não voltadas à fonte de irradiação. Neste caso, os espectros IV de ATR mostraram variação significativa nos sinais da AbsCO a partir de aproximadamente 400 horas de exposição à fonte de irradiação. O índice $AbsCO/AbsCH_2$ maior foi de $1,0 \times 10^{-1}$ com desvio de $2,0 \times 10^{-2}$, ou seja, com um alto desvio relativo de 20 %, como indicam as barras de desvio no gráfico 4.5-d. O gráfico 4.5 possibilita, portanto, diferenciar claramente a efetiva fotodegradação da face do PEBD voltada à radiação UV, em comparação com a face não voltada à fonte. O aspecto visual da face do filme não exposta à radiação permaneceu inalterado desde o início, inclusive até os filmes ficarem quebradicos no final da fotodegradação.

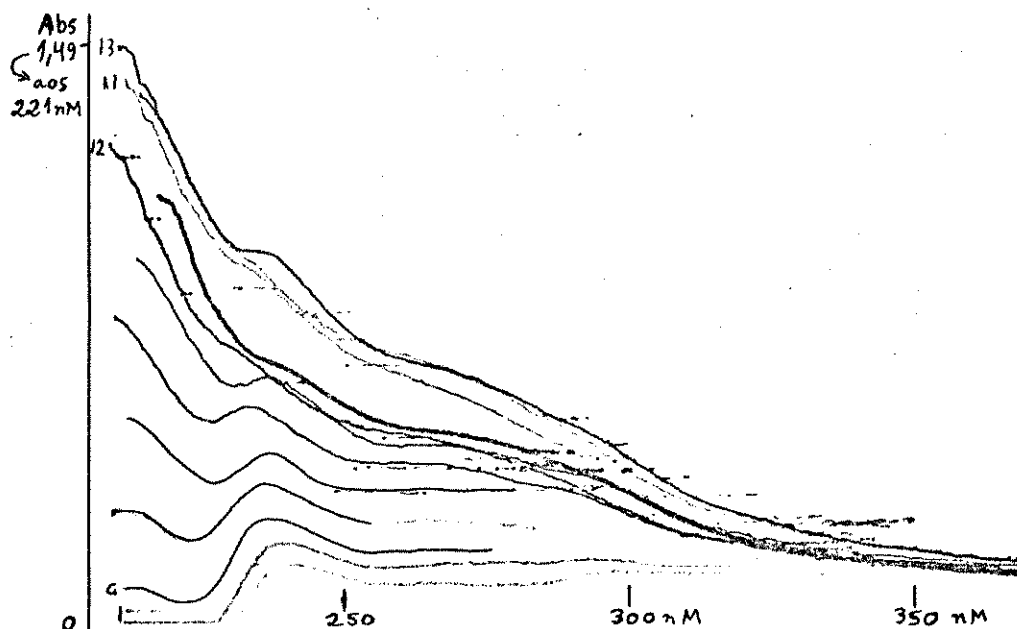
Até agora o que se apresentou não era o esperado, pois, conforme a maioria dos trabalhos de fotodegradação de polímeros orgânicos publicados, como é o caso por exemplo das referências (35, 62 e 63), as fotoreações sob luz UV deveriam ocorrer inicialmente na superfície dos polímeros e não na massa. No caso de (62), estudou-se o sinergismo entre absorvedores de UV e antioxidantes na fotoestabilização de polidienos e PP, revelando que o sinergismo pode ser atribuído a difusão dos antioxidantes da massa do polímero, protegida da ação de luz UV, em direção a superfície do mesmo onde a fotoreação se dá. Esta difusão aumentaria a duração do período de indução da fotoreação e, sob condições favoráveis, todo o montante de antioxidantes contido no filme pode ser consumido para inibir a reação na zona próxima a superfície. Apesar disso, contudo, não se tem notícia de nenhum estudo já realizado de maneira mais sistemática, como o apresentado aqui, que acompanhe cineticamente a degradação na superfície do filme em comparação com a massa.

O fato da fotodegradação iniciar na massa pode ser devido a existência de uma maior concentração de impurezas (pequenas quantidades que resultam do processo de fabricação do PE) fotoiniciadoras no interior dos filmes em relação à superfície dos mesmos (31). O possível motivo destas impurezas estarem concentradas na massa dos filmes de PEBD é: no processo industrial, após a fase de assopro a quente vem a etapa de resfriamento dos lençóis do polímero, etapa na qual a superfície se resfria primeiramente, ou seja, ocorre o resfriamento de fora para dentro dos filmes, com as impurezas, geralmente de baixa massa molar média, migrando neste sentido. Neste caso, pode-se justificar esta migração de impurezas pelo fato da difusão de compostos de baixa massa molar média durante o resfriamento ser mais rápida que a dos de alta massa molar média. Vale lembrar também que, durante a fase de assopro a quente, ocorre a formação de grupos carbonílicos, em quantidades não detectáveis pelo espectrofotômetro de UV/visível, do tipo cetona nas cadeias de hidrocarbonetos do PEBD. Estes grupos carbonílicos, resultantes desta termo-oxidação prévia, são provavelmente os cromóforos responsáveis pela subsequente foto-oxidação do polímero quando exposto à radiação UV (18).

Quanto aos espectros de UV/visível diferenciais do PEBD puro (espectro 4.7), estes mostram a formação de duas espécies, que absorvem aos 261 e 245 nm respectivamente, cujos valores de absorbância foram dispostos em gráfico (gráficos 4.6 e 4.7) em função do tempo de

exposição dos filmes à fonte de irradiação UV. Os gráficos 4.6 e 4.7 mostram que, a partir de aproximadamente 370 horas de irradiação UV após o período de indução, não ocorre mais aumento de absorção por parte das espécies resultantes da fotodegradação do PEBD na faixa do UV/visível (etapa de propagação). O nivelamento das curvas pode indicar duas coisas: não está havendo mais formação nem decomposição da espécie absorvedora ou ocorre a formação desta espécie com a mesma velocidade com que ela é decomposta. A segunda hipótese é mais provável tendo em vista que: os grupos hidroperóxidos são formados (espectro de IV 4.4, na faixa de 3600 a 3000 cm^{-1}) na reação de propagação, de acordo com o mecanismo convencional de auto-oxidação (11); e a comprimento de onda na faixa de 300 nm , os hidroperóxidos são fotoliticamente decompostos (11,20).

Quanto ao teste para se analisar qualitativamente grupos carbonílicos da função ácido carboxílico, relativamente à carbonila de cetona e aldeído, num filme de PEBD puro fotodegradado por 137 h sob radiação UV, o espectro IV de transmitância (espectro 4.8), antes e após a imersão do filme numa solução de $\text{NaOH } 0,5\text{ moles/L}$ em metanol (64), mostrou o seguinte: antes da imersão o espectro IV apresenta ab-



espectro 4.7 - Espectros diferenciais de UV/visível de 1 dos filmes de PEBD puro submetido à radiação UV.

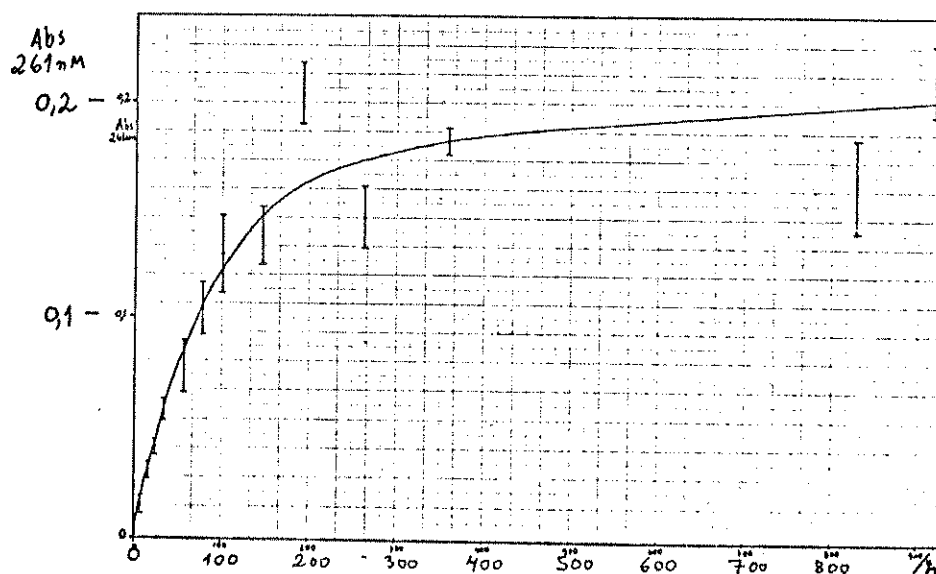


gráfico 4.6 - Absorbância da espécie gerada na fotodegradação do PEBD puro aos 261 nm em função do tempo de exposição dos filmes à radiação UV.

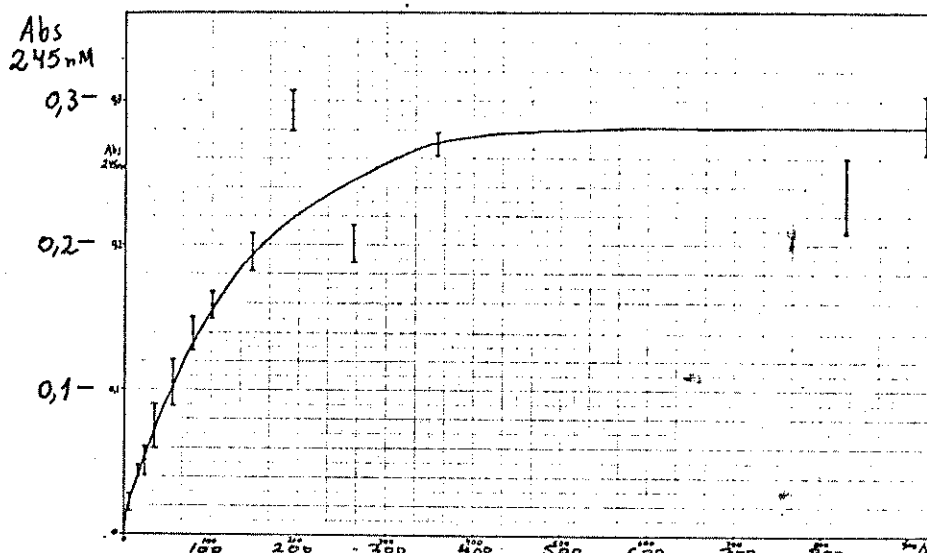
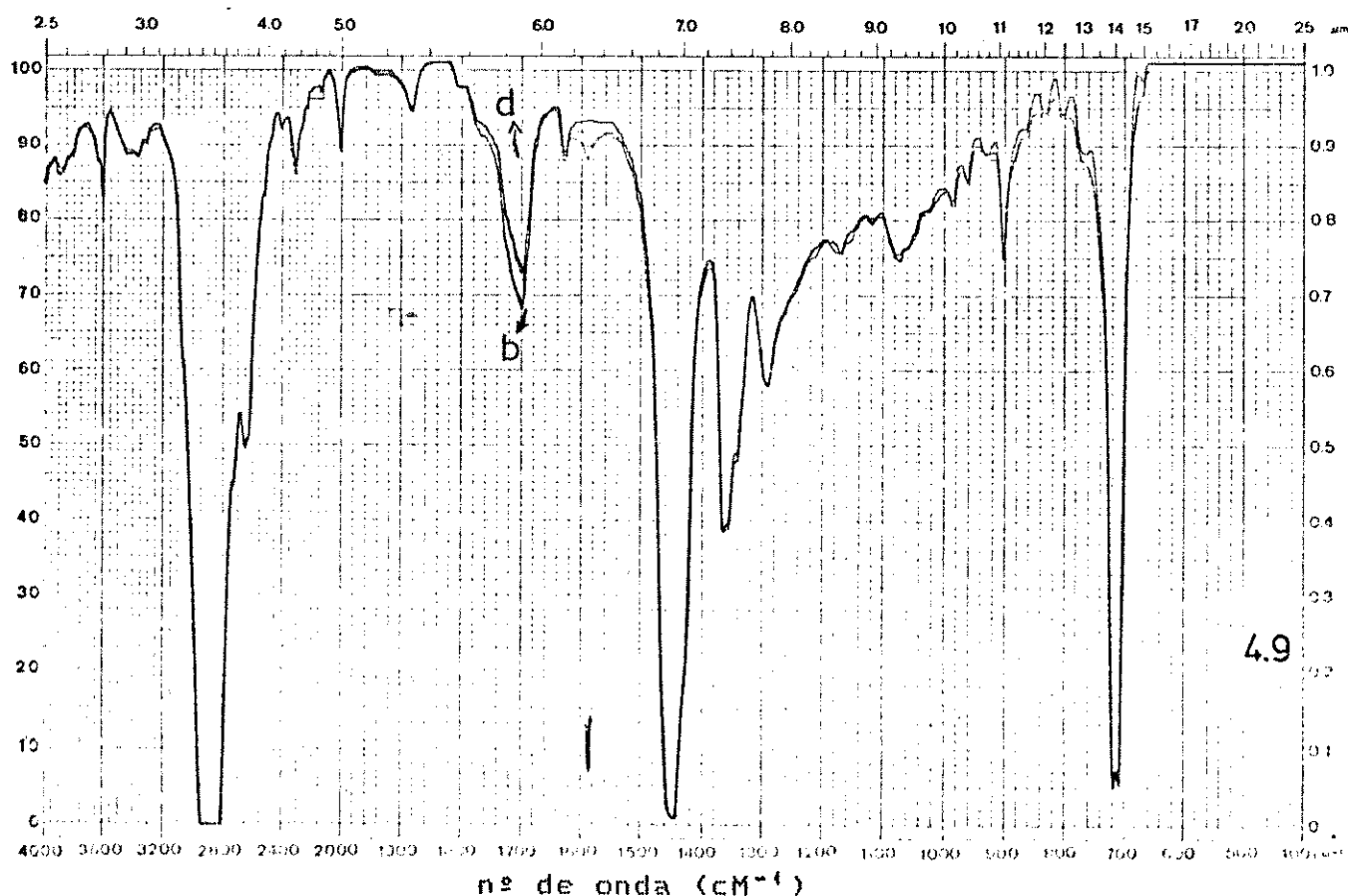
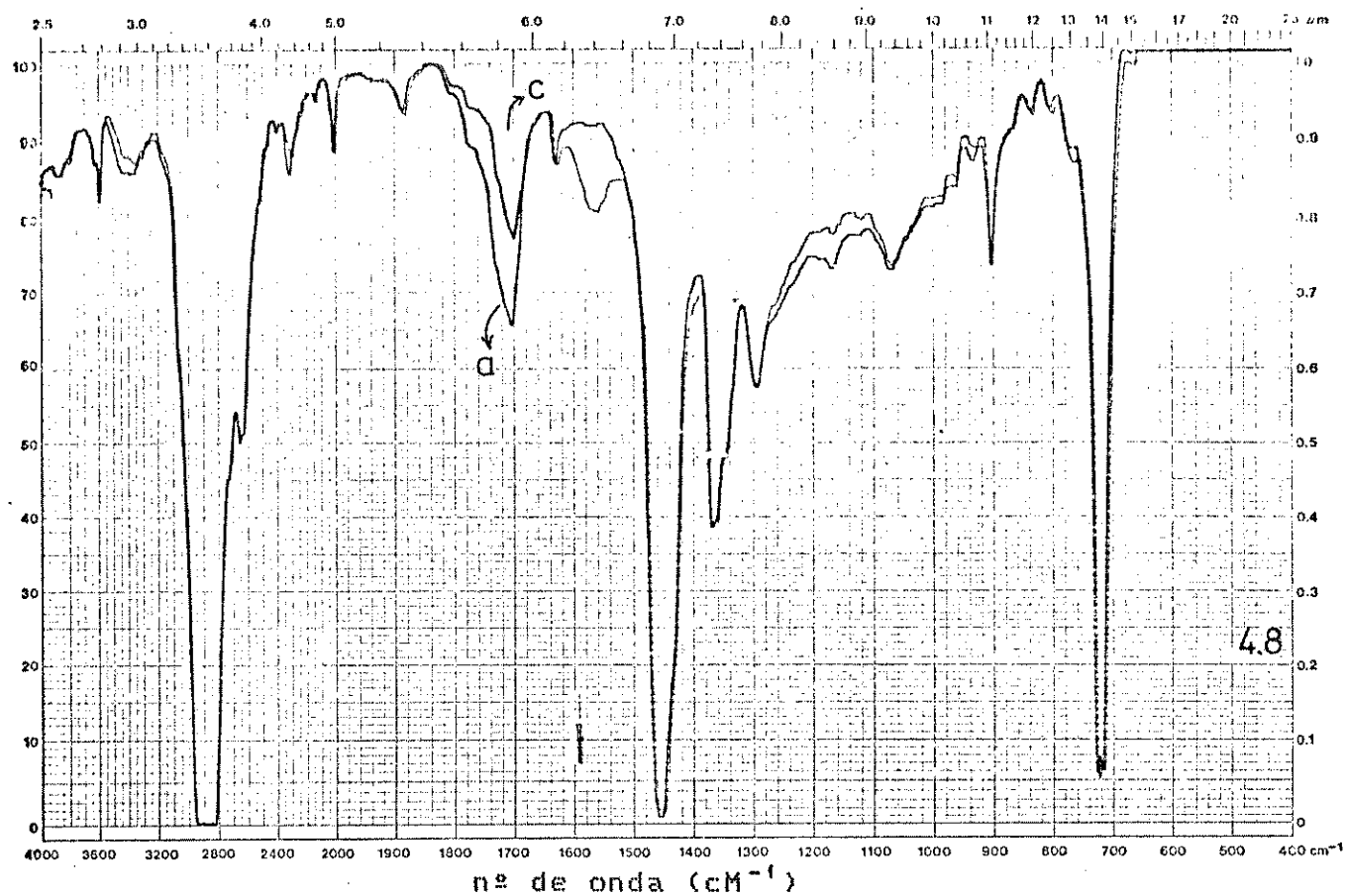


gráfico 4.7 - Absorbância da espécie gerada na fotodegradação do PEBD puro aos 245 nm em função do tempo de exposição dos filmes à radiação UV.

sorções de estiramento carbonílico de 1700 a 1750 cm^{-1} e uma de menor intensidade aos 1650 cm^{-1} , de $\text{CH}_2=\text{C}$. Após a imersão na solução de NaOH e secagem do filme, a absorção de carbonila aos 1710 cm^{-1} diminui cerca de 50 % em intensidade e a absorção de $-\text{COO}^-$ aparece proporcionalmente aos 1580 cm^{-1} , revelando a presença de aproximadamente 50 % de ácido carboxílico em relação às demais espécies citadas, concordando com (43) onde as quantidades de espécies éter ou éster são igualmente menores do que o ácido carboxílico. O tratamento do filme oxidado com hidróxido de sódio resulta em nenhum decréscimo da densidade óptica (absorção das espécies no UV/visível) acima de aproximadamente 100 horas de irradiação, ao passo que uma redução considerável ocorre mais tarde (63). Quanto ao teste análogo com um filme de PEBD puro também fotodegradado por 137 horas, antes e após da imersão numa solução de anilina 0,1 moles/L em metanol, o espectro de IV de transmitância (espectro 4.9) mostra a diminuição da absorção de carbonila aos 1700 cm^{-1} por cerca de 15 % de intensidade, revelando neste caso a presença de 15 % de carbonila do tipo cetona e aldeído em relação às de ácido carboxílico. Este teste é muito útil para se ter uma noção de que tipo de carbonilas está se obtendo neste estudo, porque a fonte de irradiação UV empregada é policromática, isto é, por ter uma emissão numa faixa ampla do UV/visível, os grupos carbonílicos gerados no processo de fotodegradação do PEBD puro são de várias funções químicas existentes (cetona, aldeído, ácido carboxílico, etc.).

Quanto às aferições de massa a cada intervalo de tempo de radiação UV, não houve variação de massa dos 4 filmes de PEBD puro de 200 μM e na massa dos 6 filmes de PEBD puro de 100 μM , ao longo de todo o tempo da fotodegradação.



espectros 4.8 e 4.9 - De transmitância diferencial do PEBD puro antes (A, B) e após (C, D) da imersão em soluções de NaOH 0,5 M (A e C) e de anilina 0,1 M (B e D), ambas em metanol.

4.4 - ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DOS DERIVADOS DO PEBD

Os resultados preliminares obtidos da fotodegradação dos polímeros derivados de PEBD de $195\mu\text{M}$ (PEBD/PAA, PEBD/PMA e PEBD/PVA) mostram um significativo decréscimo de massa (gráfico 4.8), com o aumento do tempo de exposição à fonte de irradiação UV. Este decréscimo de massa pode ser justificado pela formação de produtos voláteis de baixa massa molecular (cetona, álcool, ácido carboxílico, etc.) através de reações entre radicais gerados na degradação de PX e as cadeias de hidrocarbonetos da matriz, muito embora o rendimento em peso do segundo componente incorporado PX não ser alto como se indica na tabela 4.2.

Amostra	Rendimento em peso, %
PEBD/PAA	1,4
PEBD/PMA	0,7
PEBD/PVA	1,0

tabela 4.2 - Rendimento em peso percentual (média de 9 amostras) de PX nos derivados obtidos e $195\mu\text{M}$.

O decréscimo percentual de massa no final da fotodegradação dos filmes derivados está disposto na tabela 4.3, assim como os tempos que estes filmes levaram para se degradar.

Amostra	Tempo de Fotodegradação/h	Perda de Massa (%)
		com desvio
PEBD/PAA	502	$6,0 \pm 0,1$
PEBD/PMA	441	$6,0 \pm 0,1$
PEBD/PVA	502	$3,0 \pm 0,1$

tabela 4.3 - Perda de massa (média de 2 amostras) e tempo total de fotodegradação dos filmes PEBD/PX de $195\mu\text{M}$.

Observou-se que na fotodegradação desses derivados, a medida que se registrava a diminuição de massa destes filmes, os índices de absorção de carbonila ou $\text{AbsCO}/\text{AbsCH}_2$, calculados segundo a equação 4.1 (veja item 4.3), aumentavam com o aumento de tempo de exposição à radiação. O gráfico 4.9 mostra a variação do índice de absorção de carbonila em função do tempo de exposição dos filmes estudados à fonte de radiação UV, apresentando comparativamente as curvas da cinética de fotodegradação do PEBD puro, PEBD/PAA, PEBD/PMA e PEBD/PVA, todos com $195\mu\text{M}$ de espessura. Neste caso o maior período de indução é observado na curva 4.9-b relativa ao filme PEBD/PAA, tendo sido de aproximadamente 150 horas.

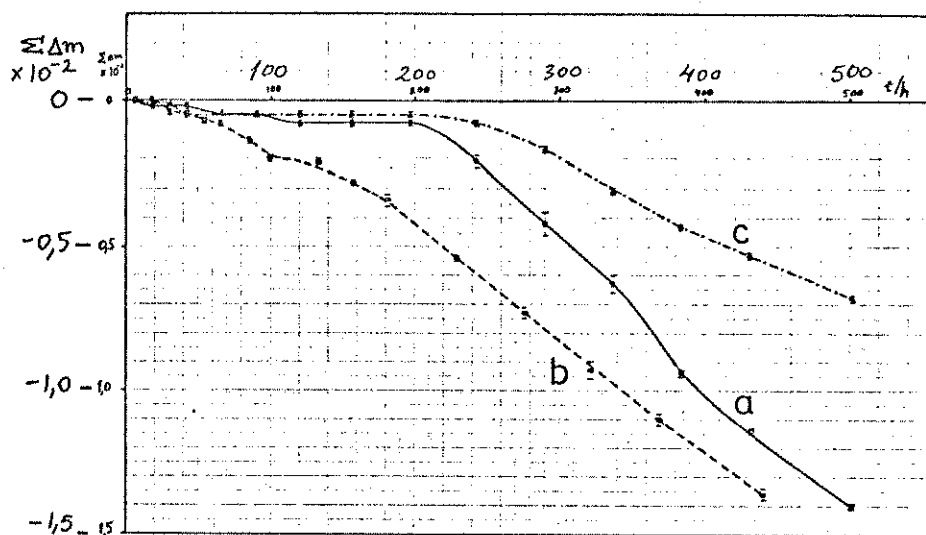


gráfico 4.8 - Perda de massa em função do tempo de fotodegradação de PEBD/PAA (a), PEBD/PMA (b) e PEBD/PVA (c). (filmes de $195 \mu\text{M}$).

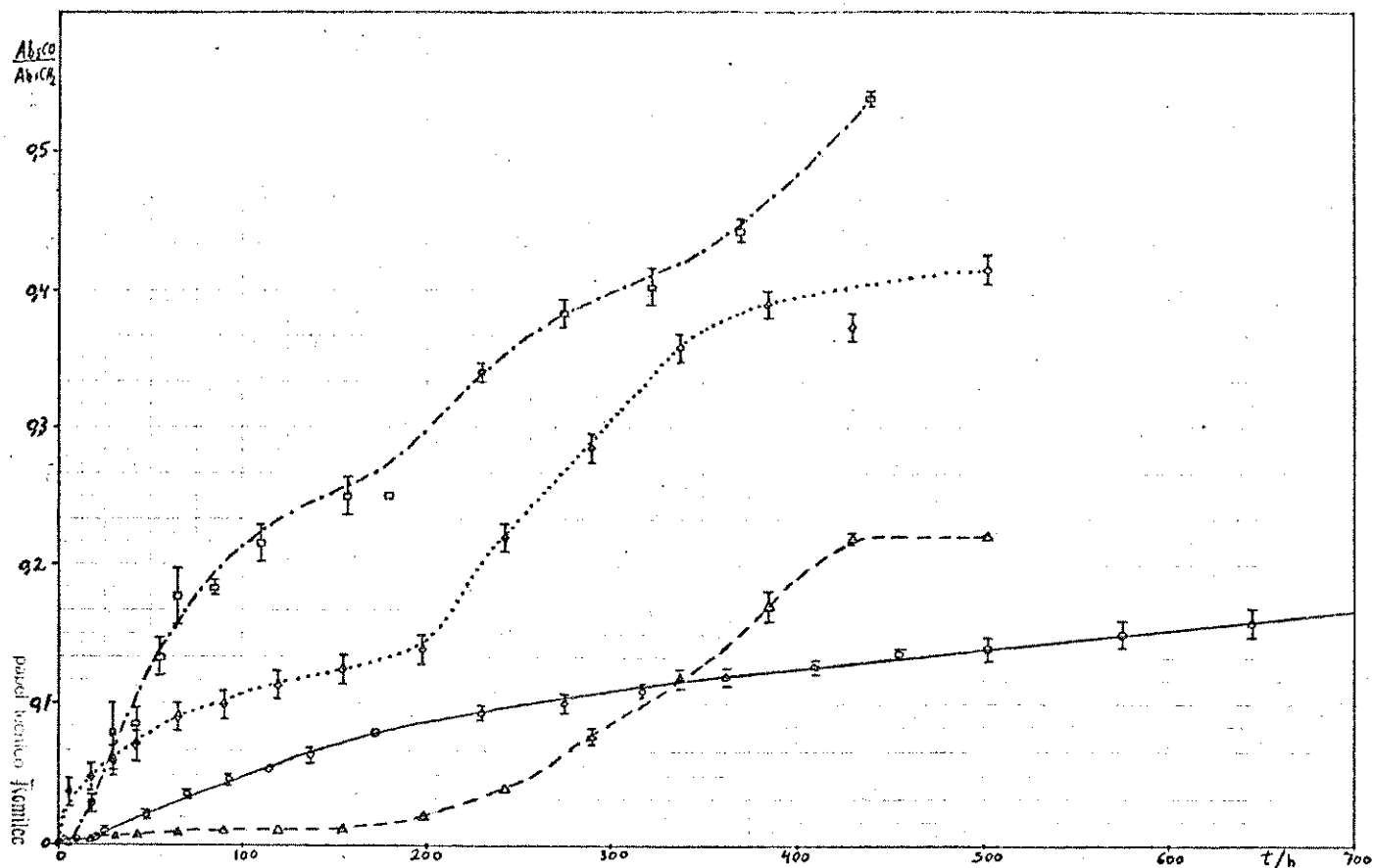


gráfico 4.9 - índice de absorção de carbonila calculado dos espectros de IV de transmitância diferencial do PEBD puro (curva a), PEBD/PAA (curva b), PEBD/PMA (curva c) e PEBD/PVA (curva d), todos de $195 \mu\text{M}$, em função do tempo de exposição à radiação UV.

As curvas 4.9-b 4.9-c e 4.9-d apresentam o final de fotodegradação após cerca de 500 horas de radiação para os filmes derivados enquanto para o PEBD puro (curva 4.9-a), a fotodegradação continua além de 700 horas, que é o valor final na escala do gráfico 4.9. Quando os polímeros sob degradação fotoquímica apresentam um aspecto quebradiço, considera-se então que estes materiais estão totalmente degradados. O gráfico 4.9 mostra que os filmes de PEBD/PMA e PEBD/PVA atingem estágios de fotodegradação mais rapidamente que o PEBD puro. No caso de PEBD/PAA, após um período de indução de cerca de 200 horas, a fotodegradação se torna mais rápida e após 300 horas atinge estágios superiores ao PEBD puro. Comparando-se portanto a fotodegradação do PEBD puro, que durou pouco mais de 900 horas, com a dos derivados PEBD/PAA, PEBD/PMA e PEBD/PVA, que em média se degradaram fotoquimicamente entre 450 e 500 horas aproximadamente, pode-se afirmar preliminarmente que o segundo componente PX acelera a degradação fotoquímica da matriz.

Quanto aos espectros UV/visível dos derivados estudados, não se pôde obter informações detalhadas, pois neste caso avaliou-se as condições de medidas para elaborar um estudo definitivo. Entretanto, observou-se que os espectros UV/visível apresentaram mudança do máx (comprimento de onda da máxima absorção) cerca de 90 horas depois do aparecimento de cor amarela nos filmes PEBD/PAA e PEBD/PMA, enquanto que no caso de PEBD/PVA, esta mudança ocorreu cerca de 48 horas após o aparecimento da mesma coloração. Os fenômenos macroscópicos observados estão dispostos na tabela 4.4, quanto ao tempo de fotodegradação em que os filmes derivados de 195 μM foram examinados.

Fenômenos Observados	Tempo em Horas de Fotodegradação			
	PEBD/PAA	PEBD/PMA	PEBD/PVA	
cor amarela	243	181	197	
"embrittlement"	384	322	384	
aspecto brilhante				
por reflexão da				
radiação incidente	502	441	502	

tabela 4.4 - Fenômenos macroscópicos observados nos respectivos tempos de exposição à radiação UV. Filmes de PEBD/PX de 195 μM .

Quanto aos filmes derivados PEBD/PAA, PEBD/PMA e PEBD/PVA de 100 μM de espessura, o estudo da fotodegradação também apresentou um significativo decréscimo de massa (gráfico 4.10) com o aumento do tempo de exposição à fonte de radiação UV. O decréscimo percentual de massa no final deste estudo está disposto na tabela 4.5, que também é provavelmente justificado pela formação de produtos voláteis, analogamente aos filmes de 195 μM . Apesar desta significativa perda de massa, os filmes derivados de 100 μM também foram obtidos com um baixo rendimento em peso do segundo componente PX na matriz, como mostra a tabela 4.6. Comparando-se estas tabelas notamos que a perda de massa durante a fotodegradação é superior à massa do componente PX. Isto indica que a degradação é somente acelerada pelo componente PX, não sendo somente ele decomposto no processo.

Amostra	Tempo de Fotodegradação /h	Perda de massa (%)
		com desvio
PEBD/PAAI	497	$5,0 \pm 0,2$
PEBD/PMAI	494	$5,0 \pm 1,0$
PEBD/PVAI	136	$3,0 \pm 0,3$

tabela 4.5 - Perda de massa (média de 6 amostras) e tempo total de fotodegradação dos filmes PEBD/PX de $100 \mu\text{M}$.

Os resultados obtidos nesta cinética de fotodegradação dos filmes PEBD/PX de $100 \mu\text{M}$ de espessura confirmaram de maneira geral os obtidos anteriormente com os filmes de $195 \mu\text{M}$: os filmes de PEBD/PX têm um tempo de vida menor sob irradiação UV em relação ao PEBD puro.

Os índices de absorção de carbonila dos filmes derivados de $100 \mu\text{M}$, calculados do mesmo modo pela equação 4.1, durante a cinética de fotodegradação aumentaram também com o aumento de tempo de radiação UV. O tempo de aproximadamente 140 horas, em que os filmes de PEBD/PVA de $100 \mu\text{M}$ se fotodegradaram, foi menor que o observado para o mesmo filme de $195 \mu\text{M}$, o qual levou 502 horas para se fotodegradar completamente. Esta diferença pode ser explicada pelo menor rendimento de PVA na matriz observado para o filme de $100 \mu\text{M}$ em relação ao de $195 \mu\text{M}$, já que a perda de massa percentual observada foi a mesma para os dois casos. Os gráficos 4.11, 4.12 e 4.13 mostram a variação do índice de absorção de carbonila em função do tempo de exposição dos filmes derivados do PEBD de $100 \mu\text{M}$, respectivamente PEBD/PAA, PEBD/PMA e PEBD/PVA, à fonte de radiação UV.

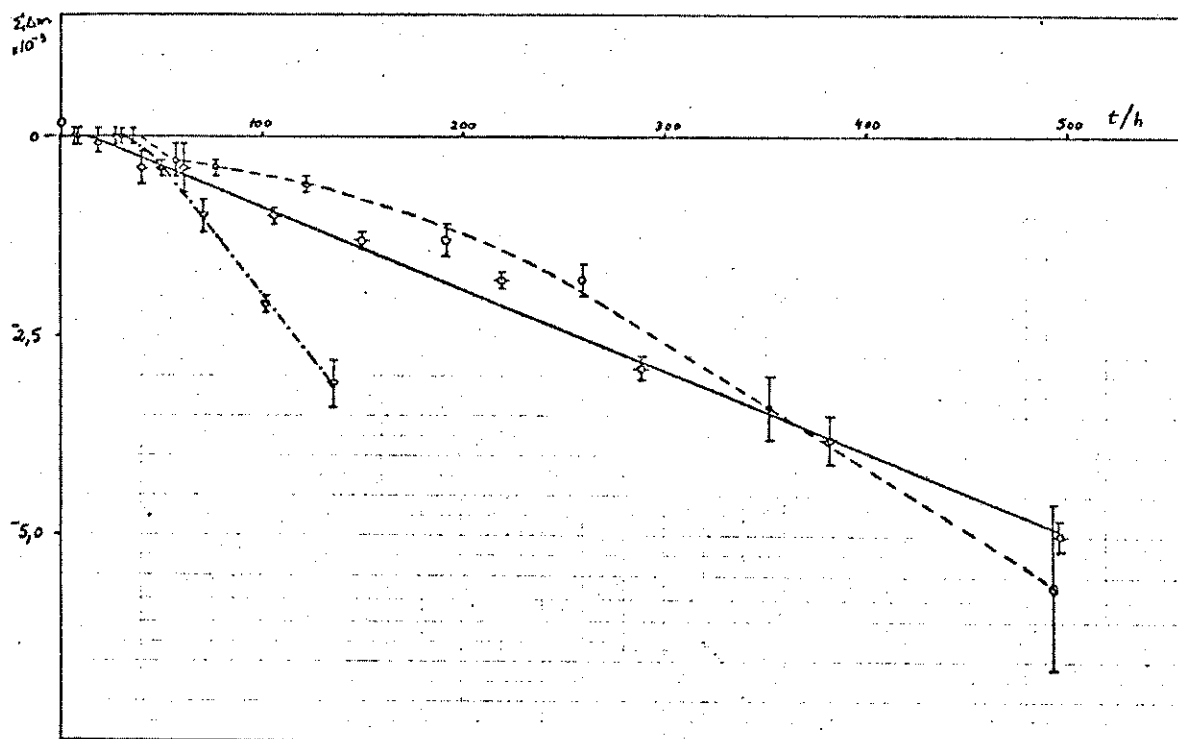


gráfico 4.10 - Fotodegradação de PEBD/PAA (a), PEBD/PMA (b) e PEBD/PVA (c) com tempo de exposição à radiação UV em função da perda de massa desses filmes de $100 \mu\text{M}$.

Amostra	Rendimento em peso %
PEBD/PAA	1,0
PEBD/PMA	0,5
PEBD/PVA	0,4

tabela 4.6 - Rendimento em peso percentual de PX nos derivados obtidos de 100 μ M.

Os três gráficos apresentam em comum que os grupos carbonílicos resultantes do processo fotodegradativo aparecem claramente em primeiro lugar no interior dos filmes (curvas 4.11-a, 4.12-a e 4.13-a), após 6 horas (PEBD/PMA) e 8 horas (PEBD/PAA e PEBD/PVA) de radiação UV. Outro comportamento observado, em comum nos três gráficos, foi o fato da degradação fotoquímica das faces dos filmes não voltadas à fonte de radiação fornecer índices de absorção de carbonila bem baixos e somente mais perto do final da fotodegradação (curvas 4.11-d, 4.12-d e 4.13-d). Os índices de absorção de carbonila, neste caso, foram calculados a partir de dados espectrais de IV por ATR com o uso do prisma de 75° (espectros 4.10, 4.11 e 4.12).

Sabendo-se que os prismas de ATR de 45° e 75° forneceram valores de Pp do feixe IV iguais a 2,9 μ M e 1,3 μ M respectivamente (item 4.3) e observando-se o gráfico 4.11 para PEBD/PAA, o índice de absorção de carbonila resultante da fotodegradação na região próxima às superfícies das faces voltadas à radiação UV é significativo após 40 horas do início da cinética, com os dados espectrais de IV por ATR através dos dois prismas. Os valores dos índices de absorção de carbonila durante a fotodegradação são maiores no caso dos dados obtidos via prisma de 45° do que com os obtidos pelo de 75°, e os índices de absorção de carbonila nos dois casos são maiores que os obtidos pelos espectros IV de transmitância diferencial (os espectros para PEBD/PAA são 4.13, 4.14 e 4.15).

Observando-se o gráfico 4.12 para o PEBD/PMA, os índices de absorção de carbonila resultantes da fotodegradação na região próxima às superfícies das faces voltadas à radiação UV são significativos após 36 horas do início da cinética, com os dados analogamente obtidos via prismas de 45° e 75°, não tendo diferenças significativas entre si. Estes mesmos índices são maiores que os obtidos pelo espectro IV de transmitância diferencial (os espectros para PEBD/PMA são 4.16, 4.17 e 4.18).

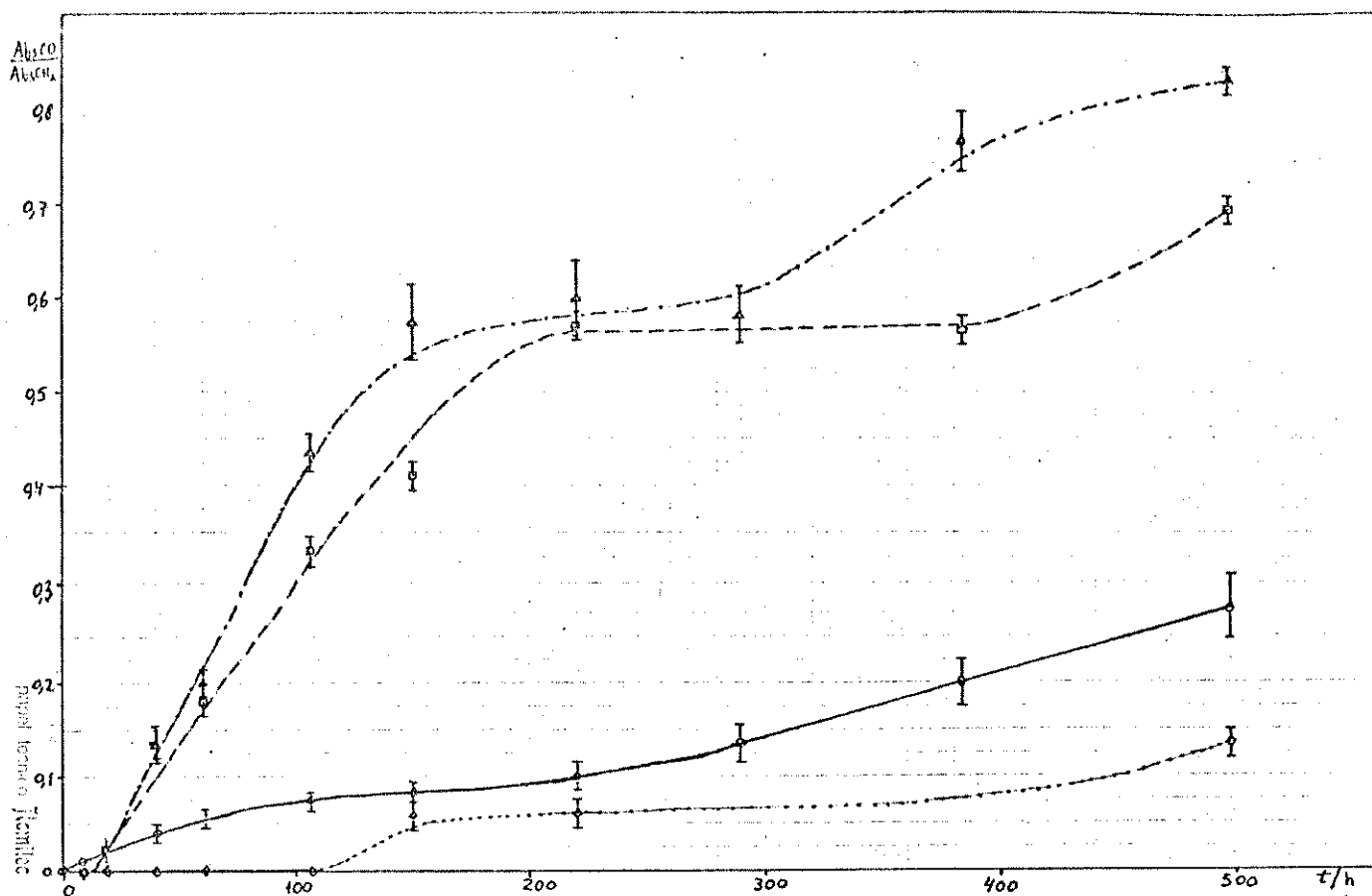


gráfico 4.11 - índice de absorção de carbonila calculado do espectro IV de transmitância diferencial (curva a) e de ATR (curva b/ prisma de 75° e curva c/prisma de 45° das faces dos filmes voltadas à radiação, e curva c/prisma de 75° das faces não voltadas) em função do tempo de exposição dos filmes de 100 μM à radiação UV, para o PEBD/PAA.

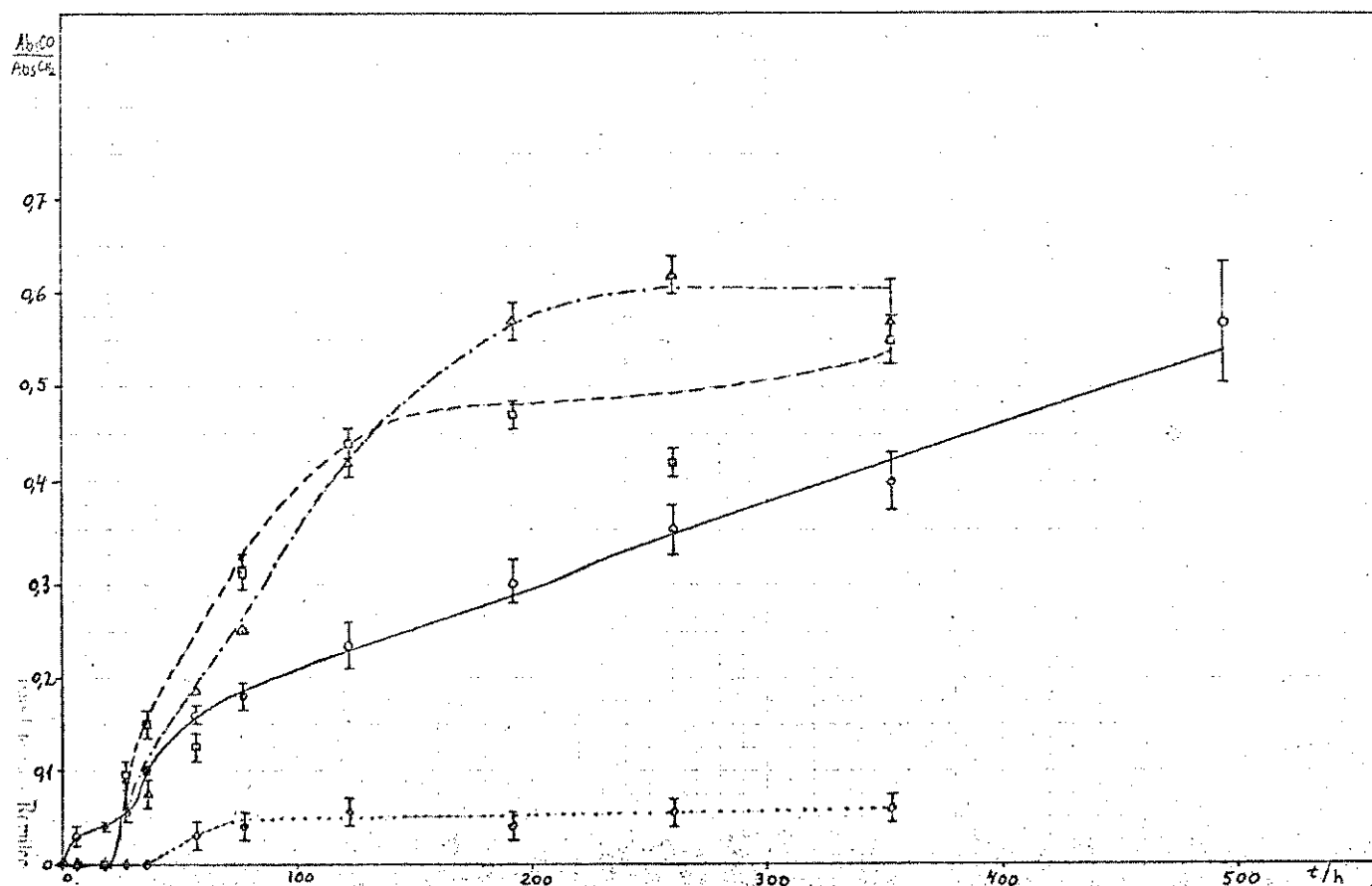


gráfico 4.12 - índice de absorção de carbonila calculado do espectro IV de transmitância diferencial (curva a) e de ATR (curva b/prisma de 75° e curva c/prisma de 45° das faces dos filmes voltadas à radiação, e curva c/prisma de 75° das faces não voltadas) em função do tempo de exposição dos filmes de 100 μM à radiação UV, para o PEBD/PMA.

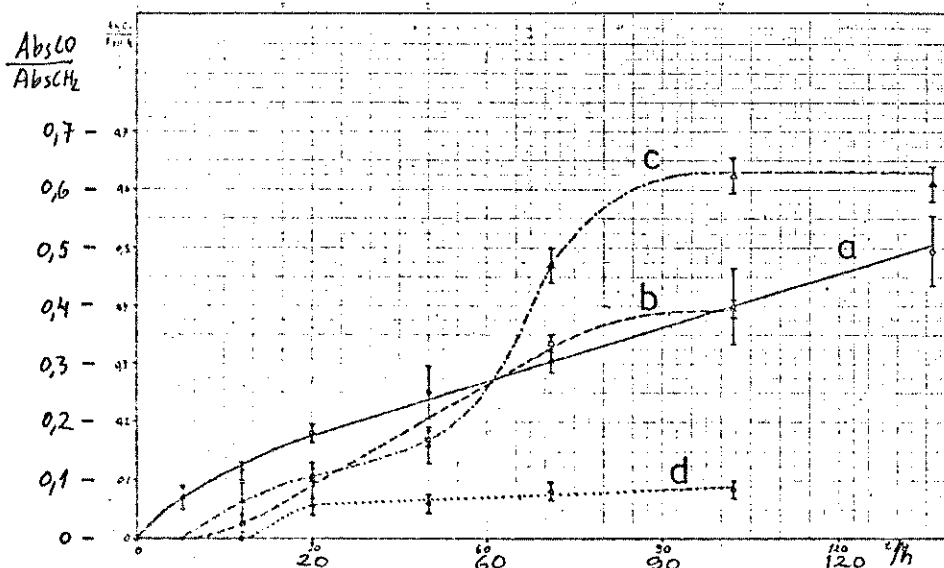
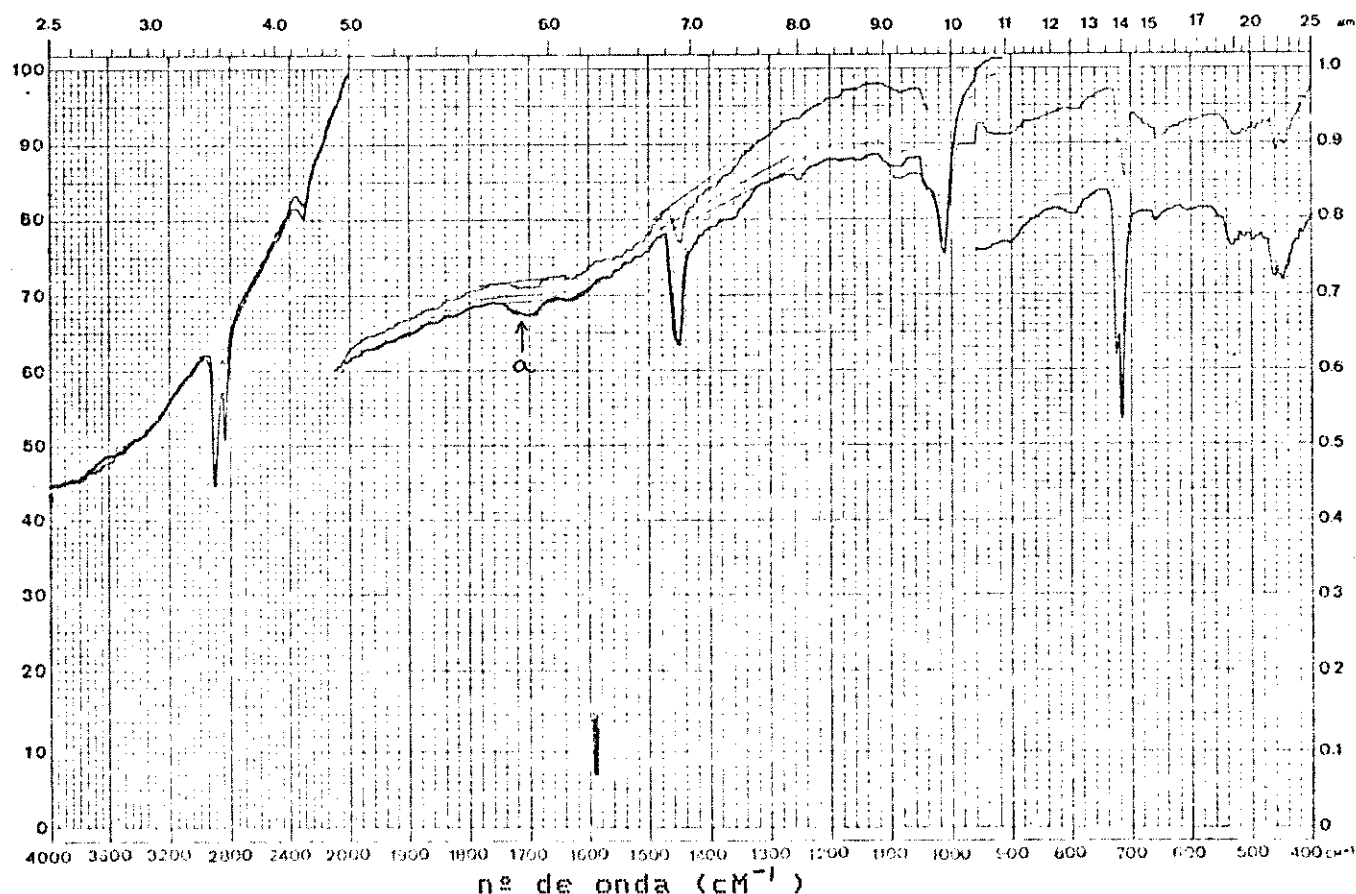
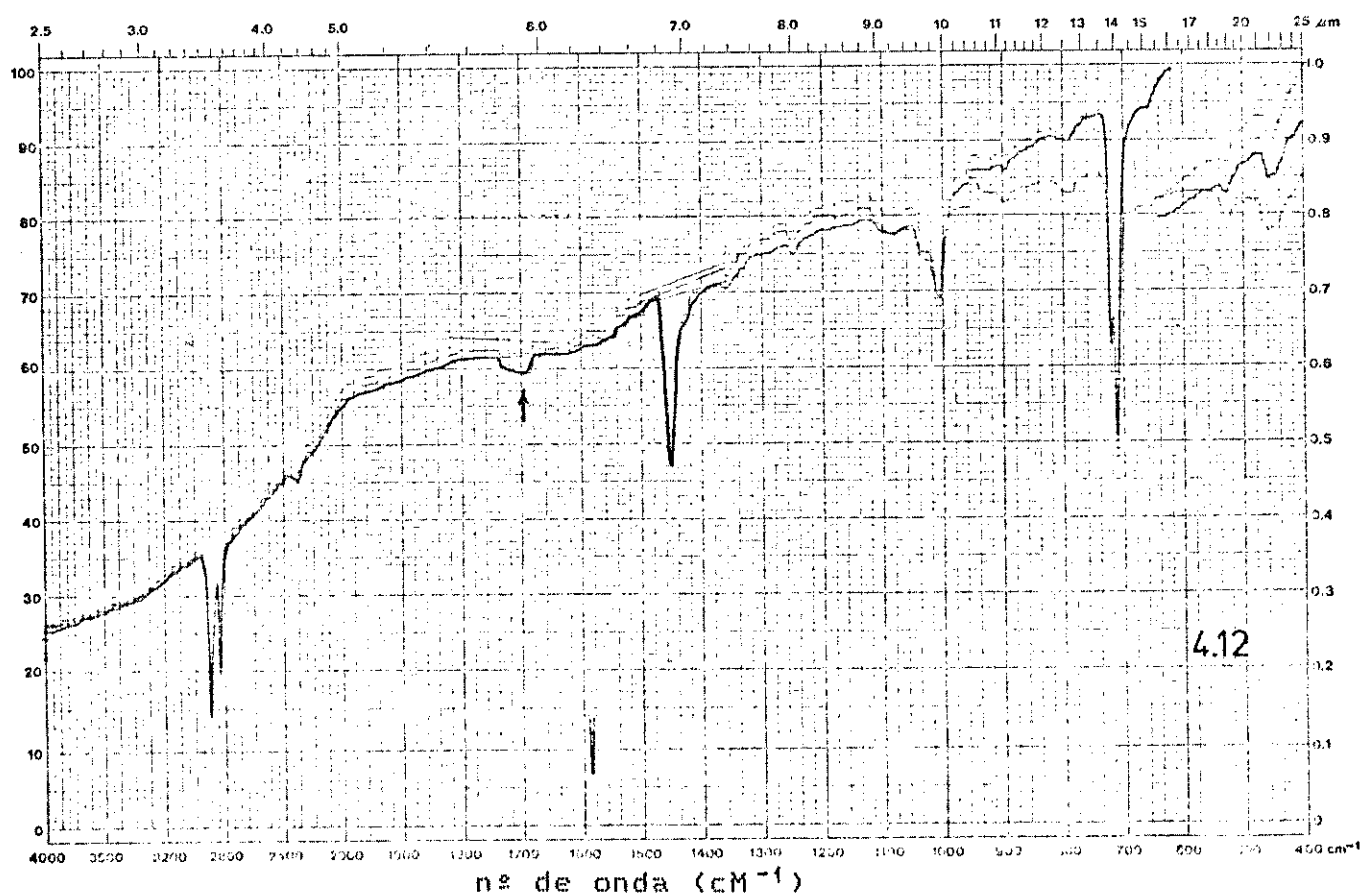
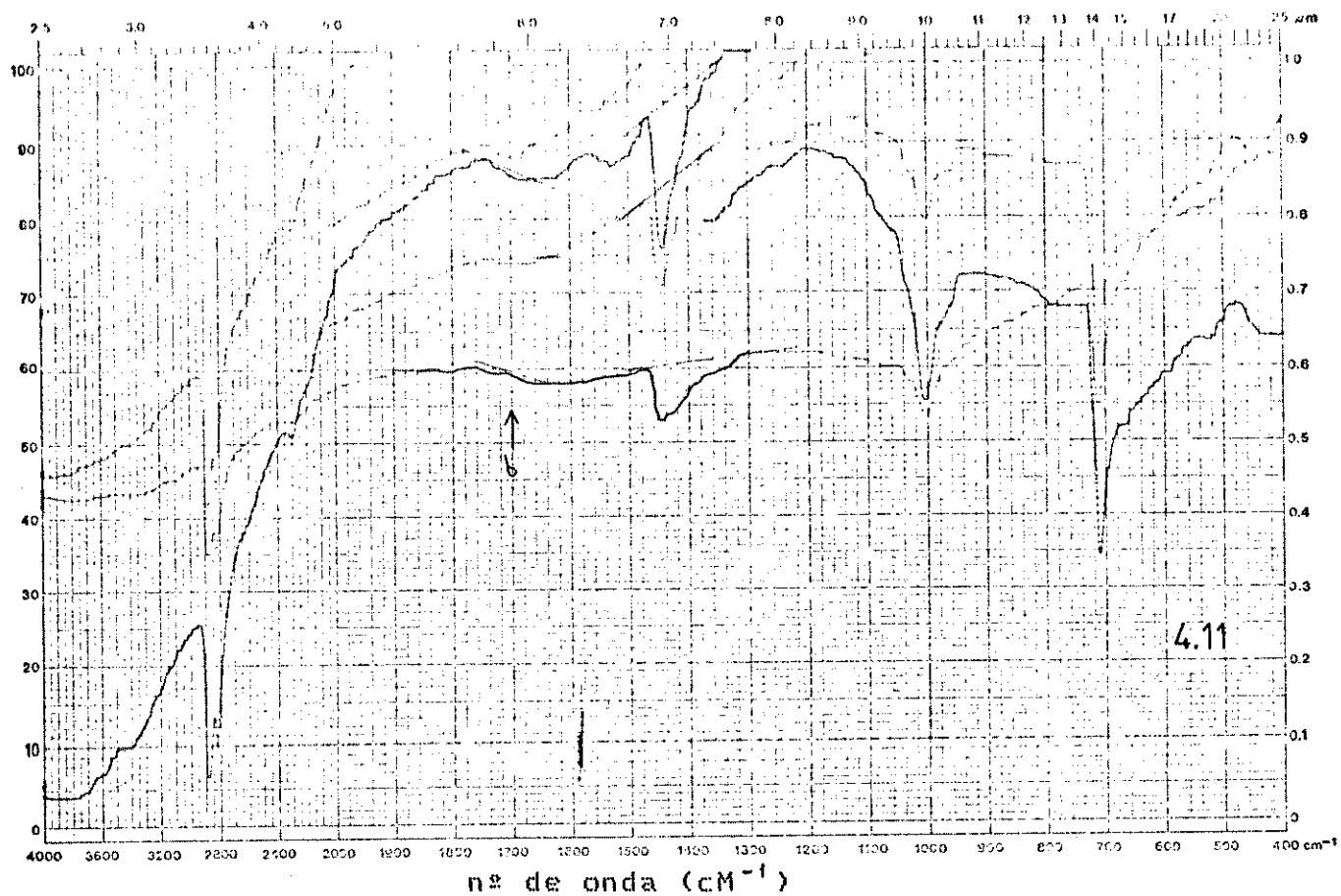


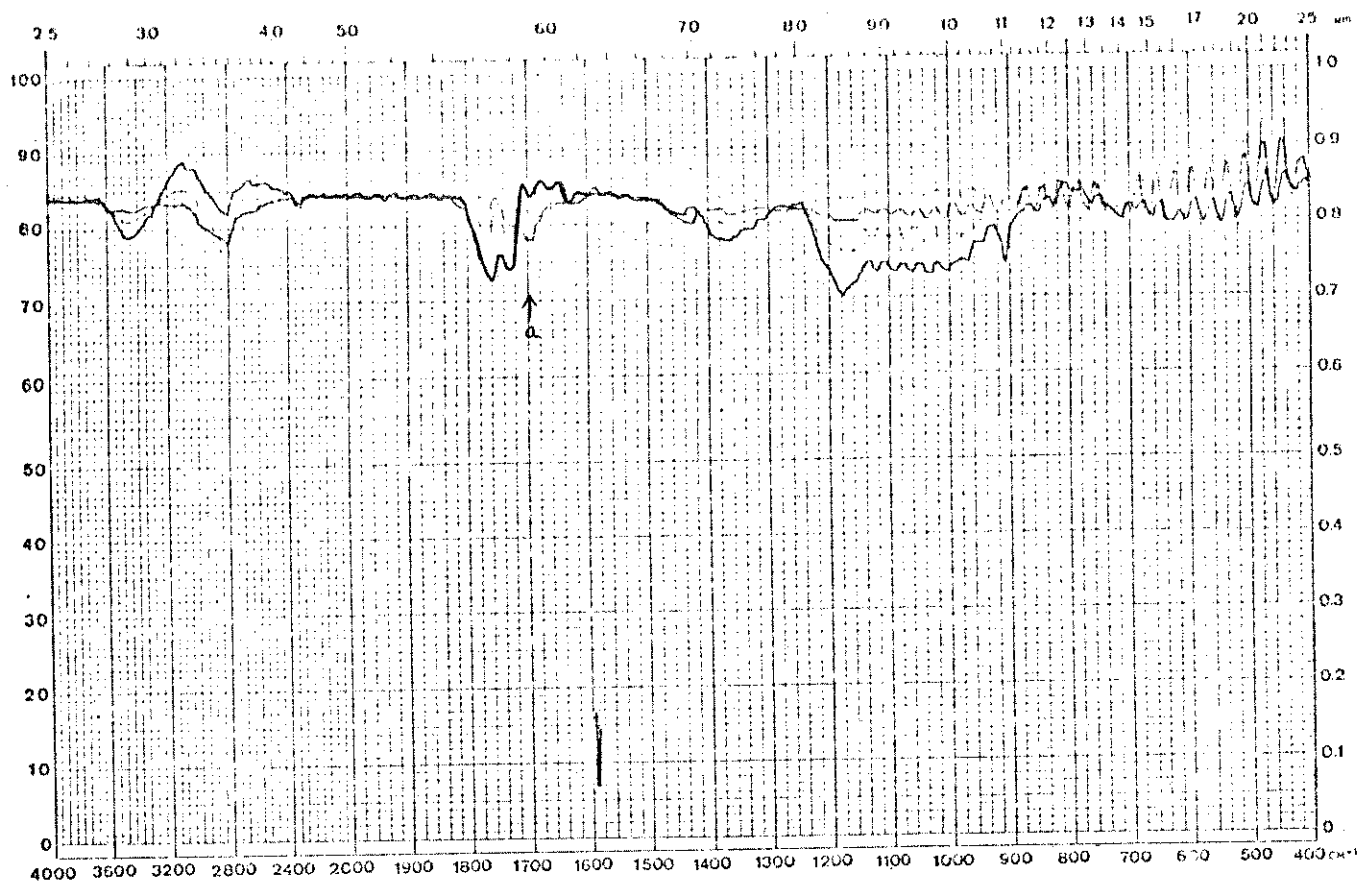
gráfico 4.13 - índice de absorção de carbonila calculado do espectro IV de transmitância diferencial (curva a) e de ATR (curva b/prisma de 75° e curva c/prisma de 45° das faces dos filmes voltadas à radiação, e curva d/prisma de 75° das faces não voltadas) em função do tempo de exposição dos filmes de 100 μM à radiação UV, para o PEBD/PVA.



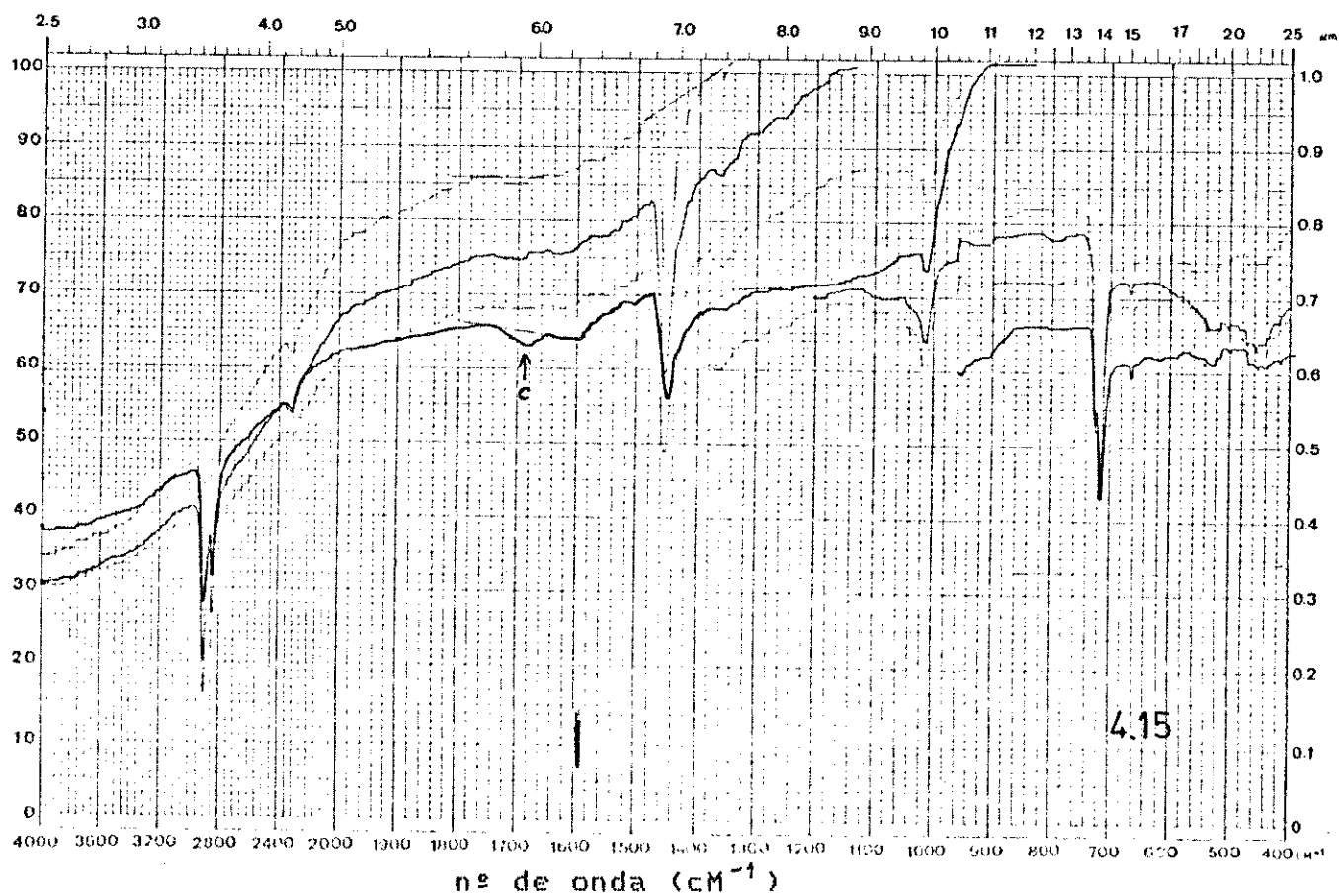
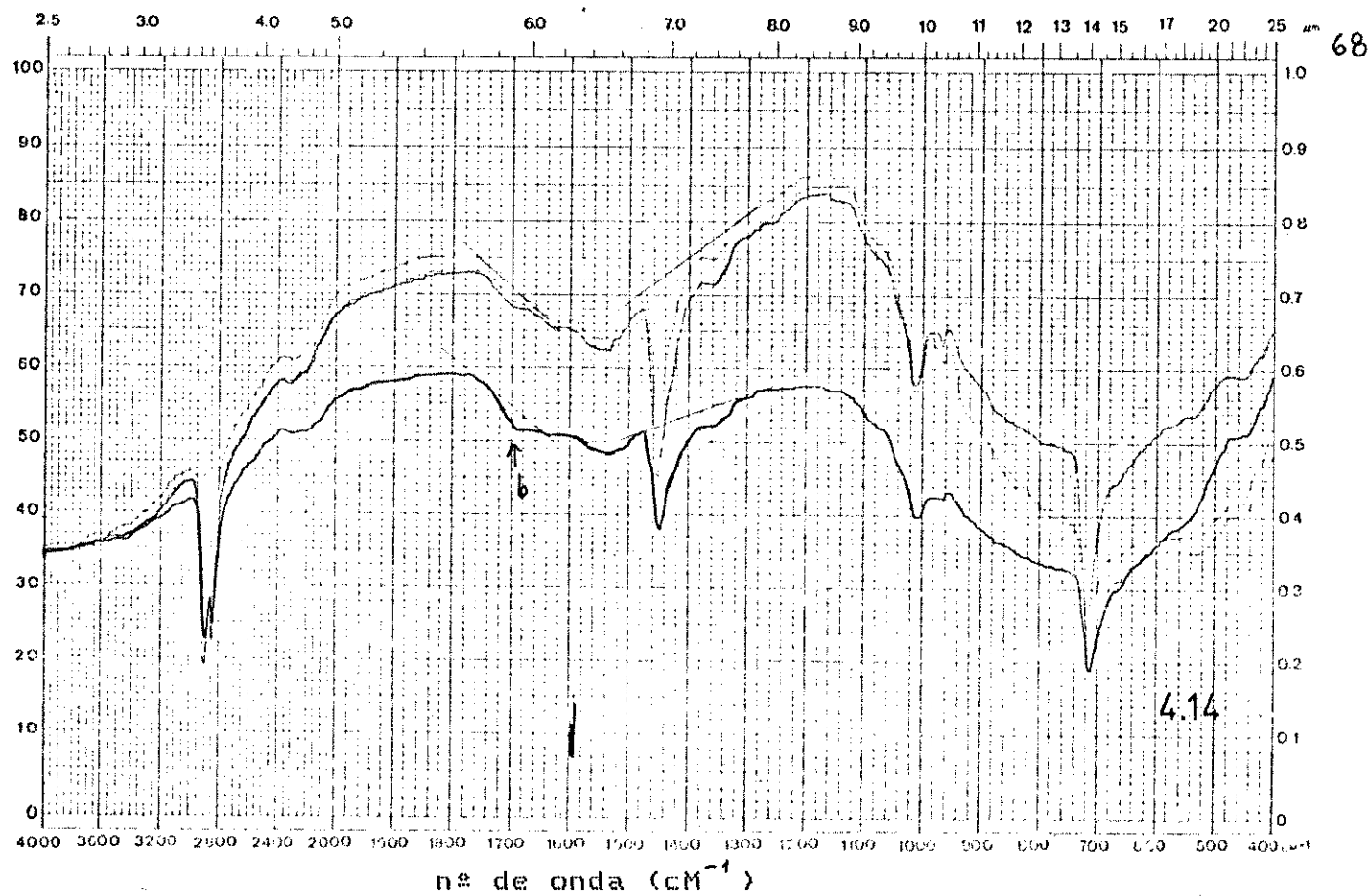
espectro 4.10 - De ATR do PEBD/PAA de 100 μM, após 497 h (a) de radiação UV (face não voltada).



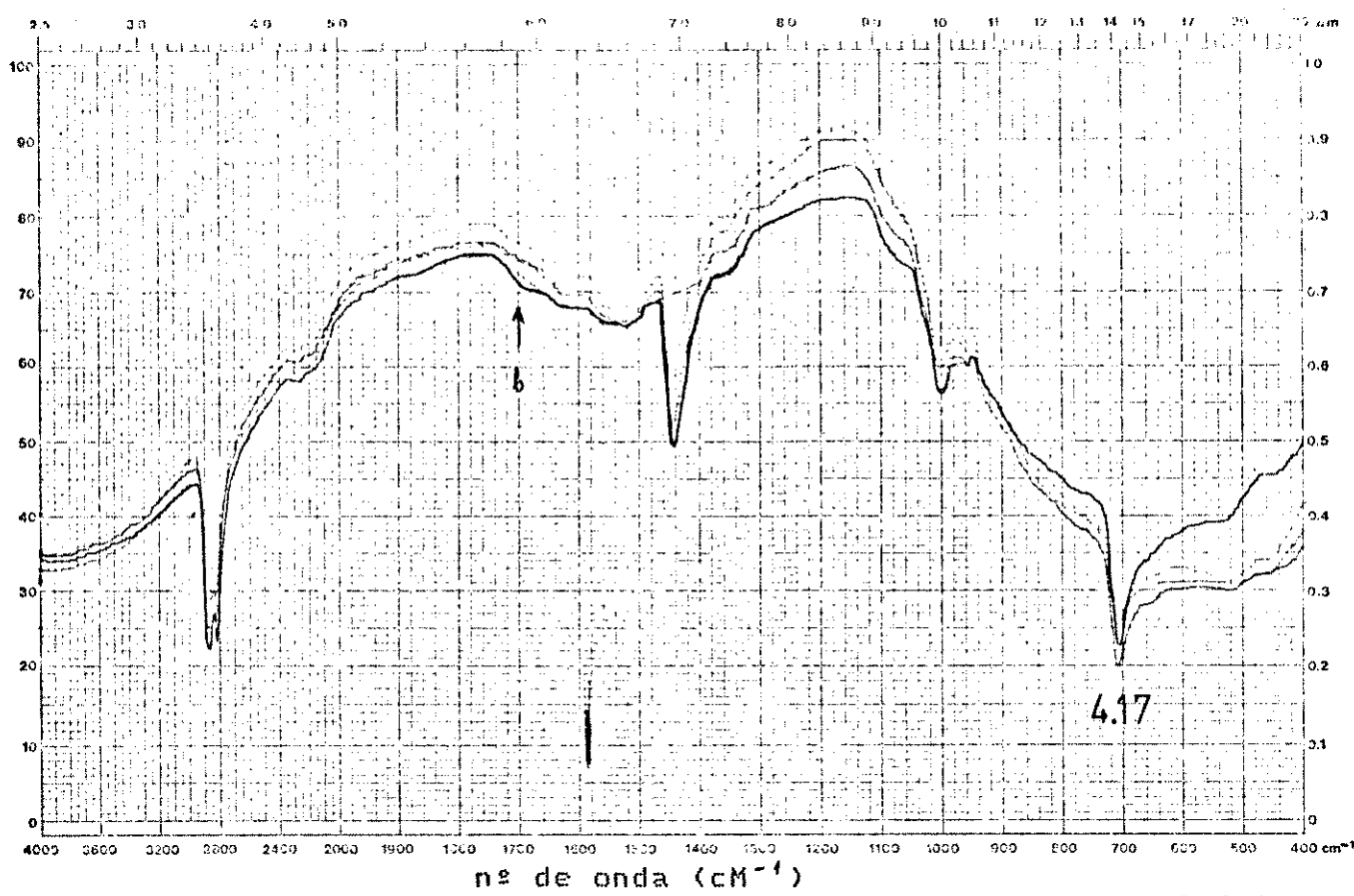
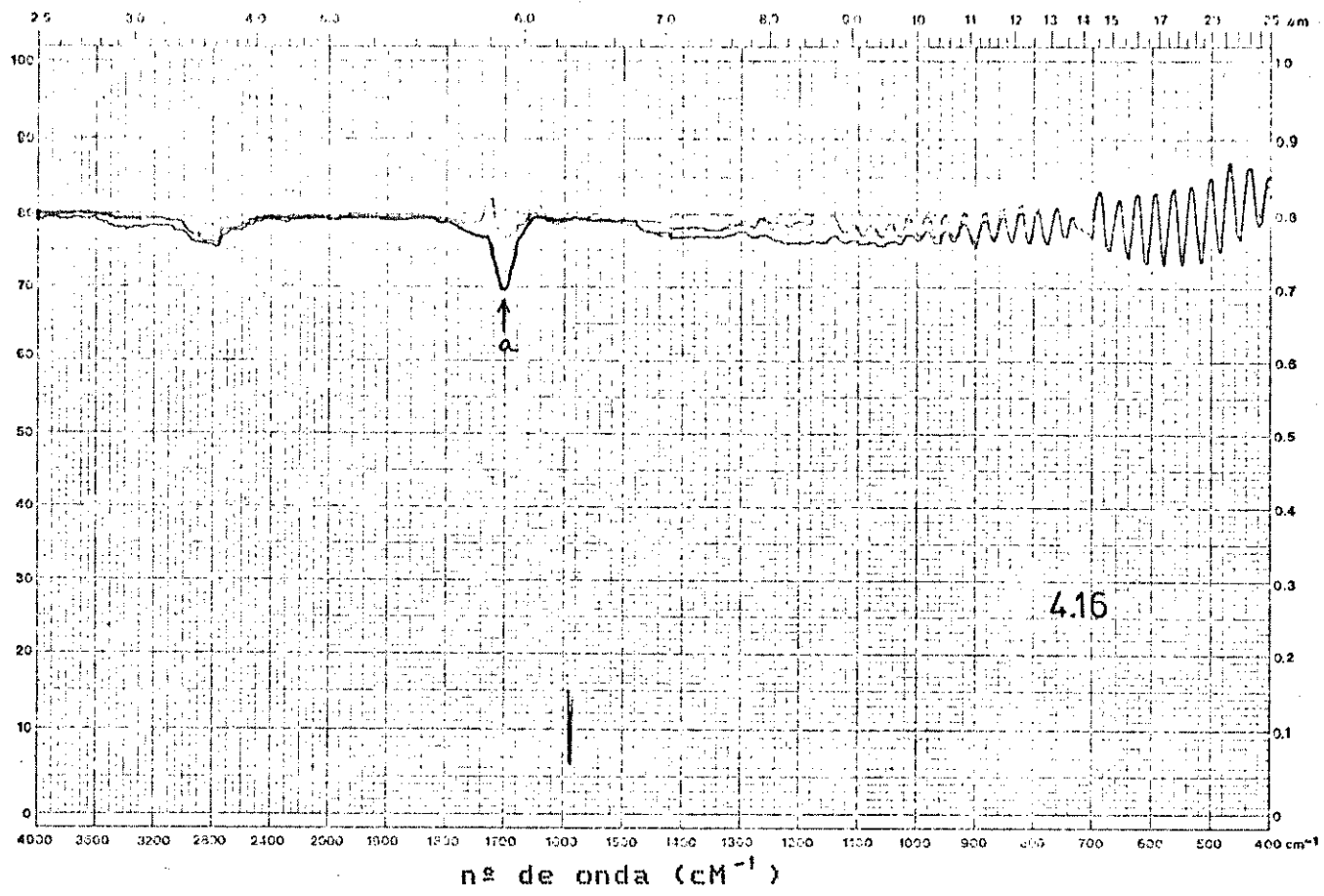
espectros 4.11 e 4.12 - De ATR do PEBD/PMA (11) após 353 h (b) e do PEBD/PVA (12) após 102 h de radiação UV. Filmes de $100\ \mu\text{M}$ de espessura (faces não voltadas).



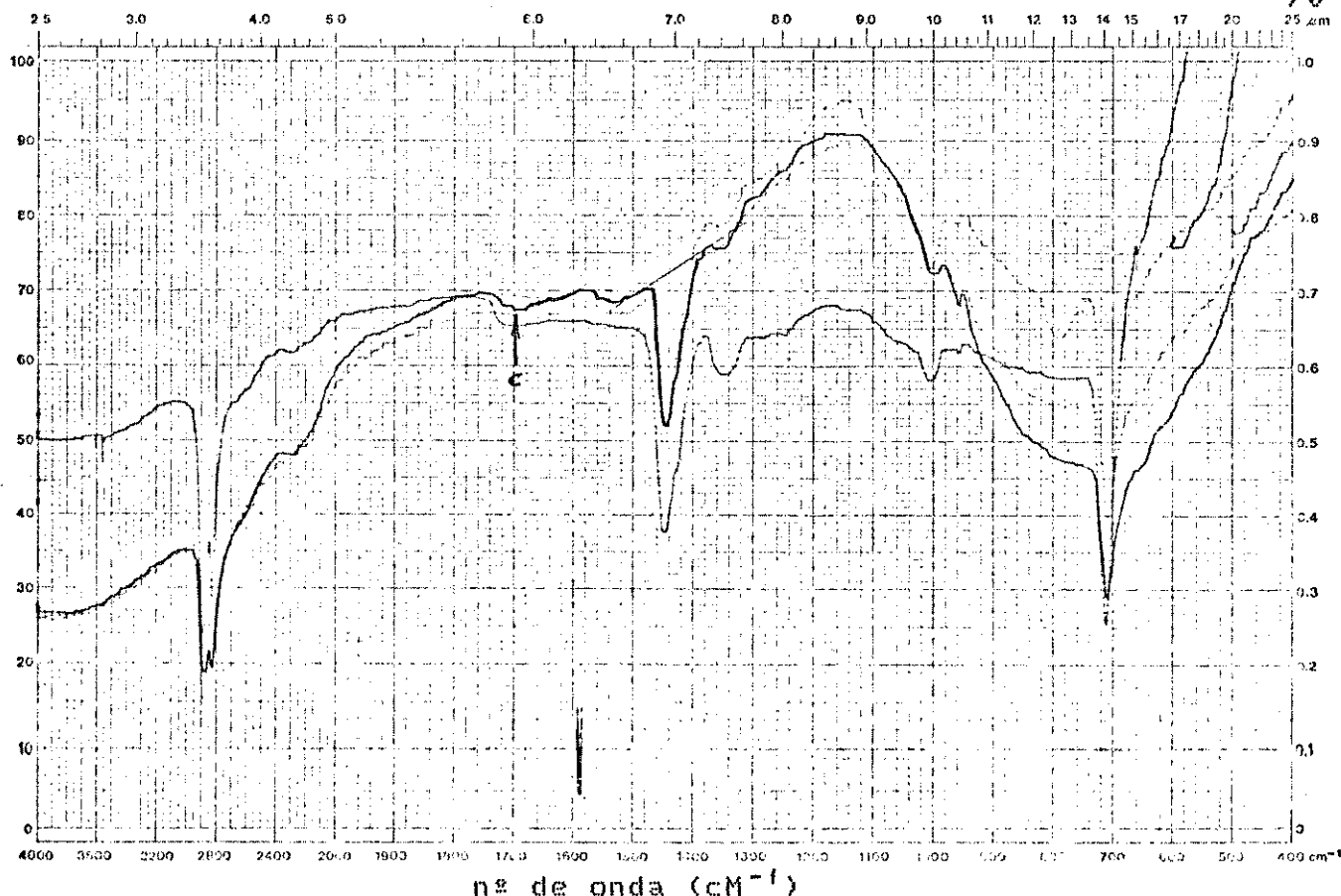
nº de onda (cm^{-1})
 espectro 4.13 - De IV de transmitância diferencial do PEBD/PAA de $100\ \mu\text{M}$, após 40 h (a) de radiação UV.



espectros 4.14 e 4.15 - De ATR do PEBD/PAA de $100\ \mu\text{m}$, após 40 h de radiação UV, com prisma de 45° (b) e com o de 75° (c).



espectros 4.16 e 4.17 - De IV de transmitância diferencial (a) e de ATR com prima de 45° (b) do PEBD/PMA de 100 μM, após 27 h de radiação UV.

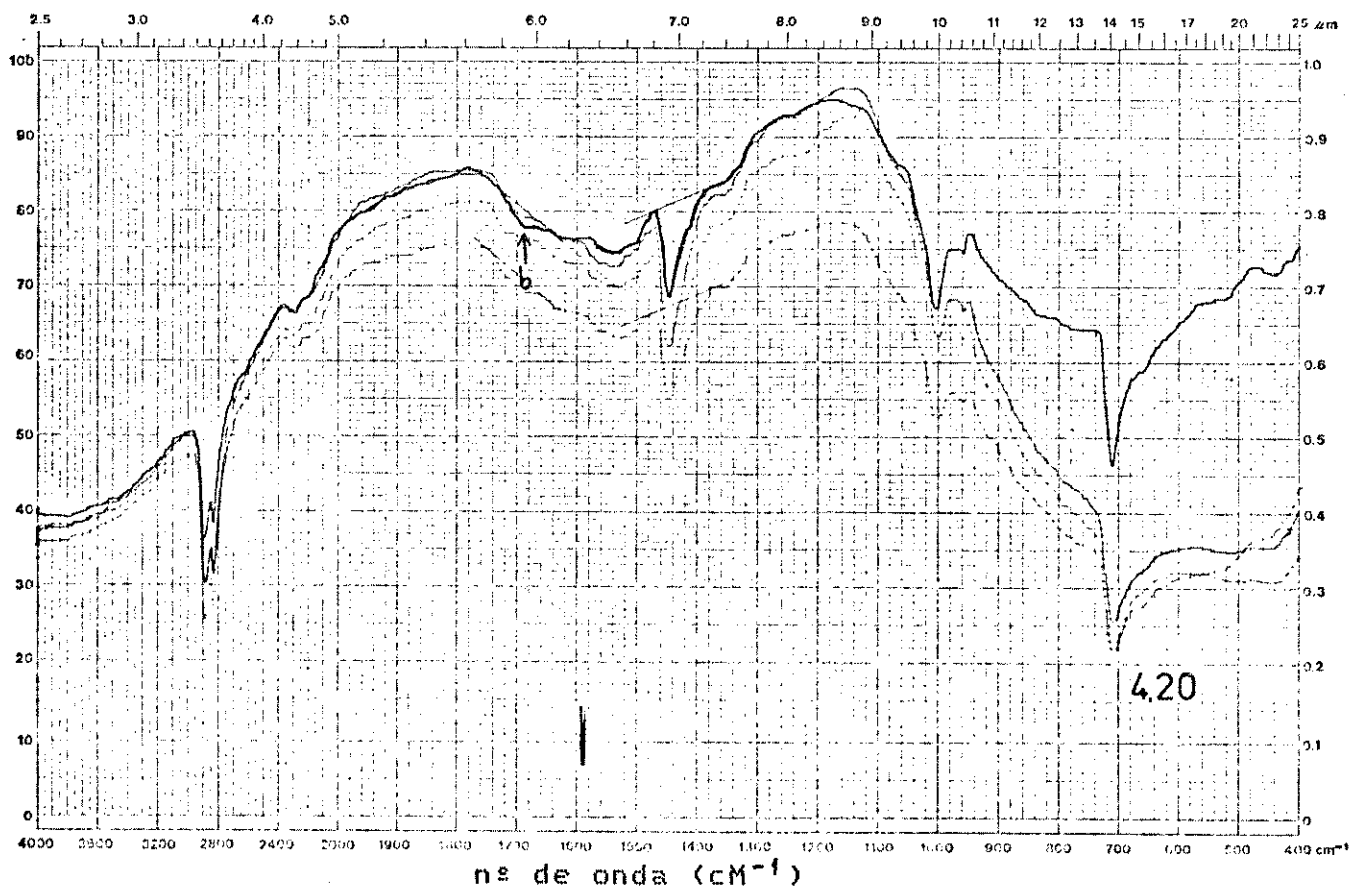
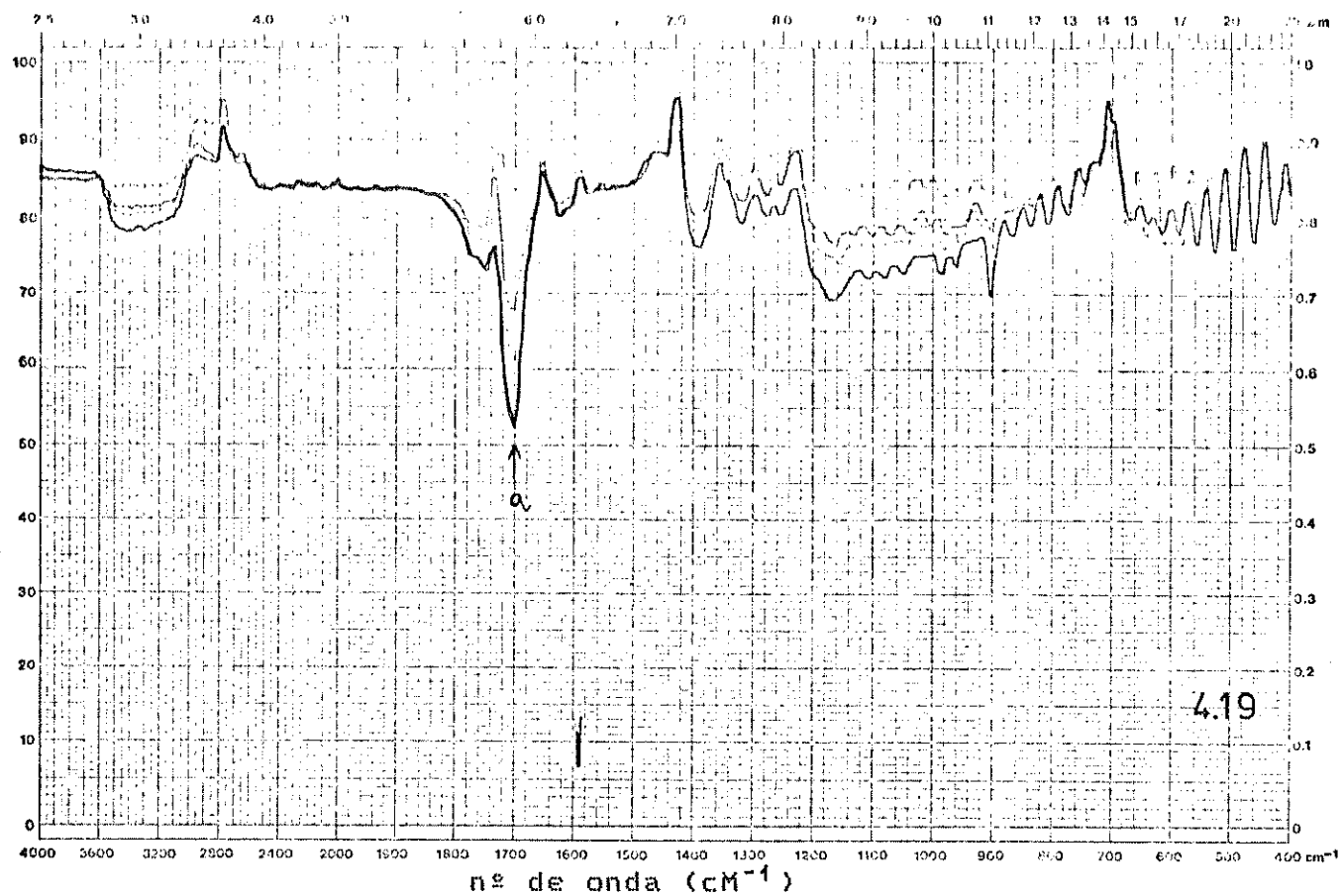


espectro 4.18 - De ATR com prisma de 75° (c) do PEBD/PMA de 100 μm , após 27 h de radiação UV.

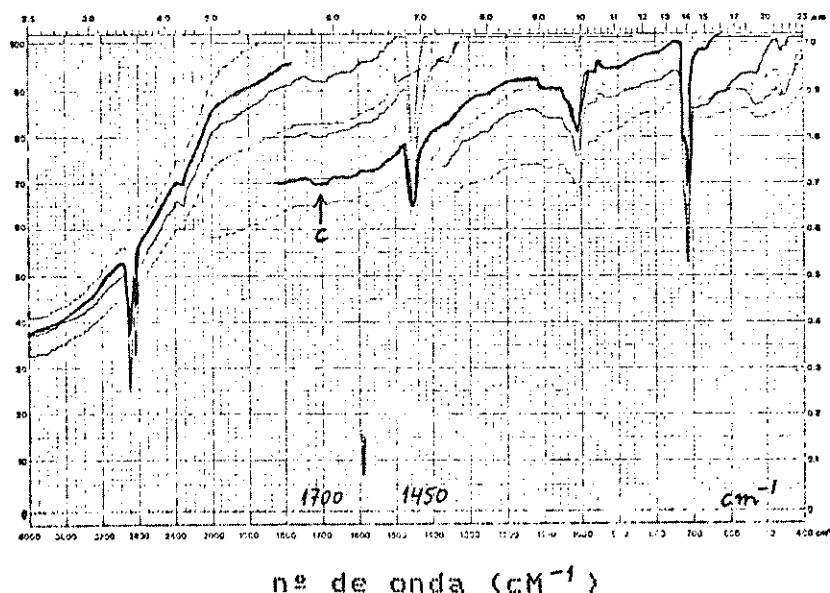
Pelo gráfico 4.13 para PEBD/PVA, observa-se que os índices de absorção de carbonila dos espectros de ATR das faces voltadas à radiação são significativos após 30 horas do início da fotodegradação, com os dados analogamente obtidos via prismas de 45° e 75°, não tendo diferenças significativas entre si até 60 horas de cinética. Depois de 60 horas de fotodegradação, os valores dos índices de absorção de carbonila são maiores no caso dos dados obtidos via prisma de 45° do que com os obtidos pelo de 75° e que os encontrados nos espectros IV de transmitância diferencial. Não há também diferenças significativas entre os índices de absorção de carbonila via espectro IV de transmitância e de ATR com dois prismas, para as faces voltadas à radiação, até 60 horas da cinética de fotodegradação (os espectros para PEBD/PVA são 4.19, 4.20 e 4.21).

Como o segundo componente PX é obtido no interior e não na superfície de PEBD, pode-se afirmar que o início da fotodegradação no interior destes filmes era de se esperar, pois PX é constituído de grupos cromofóricos sensíveis à radiação UV e responsáveis significativamente pela etapa de iniciação da fotodegradação.

Levando-se em conta que o preparo do PEBD/PVA envolve uma metodologia diferente daquela dos PEBD/PAA e PEBD/PMA (item 4.2), não se pode comparar as cinéticas de fotodegradação dos dois últimos com o primeiro, sendo válida a comparação destes três filmes apenas com a cinética observada para PEBD puro. Além da metodologia citada envolver diferenças quanto à temperatura de sorção dos respectivos monômeros, tem-se que considerar que PEBD/PVA é resultado de "blend" e os outros dois, de enxerto.



espectros 4.19 e 4.20 - De IV de transmitância diferencial (a) e de ATR com prisma de 45° (b) do PEBD/PVA de $100\ \mu\text{M}$, após 30 h de radiação UV.



espectro 4.21 - De ATR com prisma de 75° (c) do PEBD/PVA de $100\ \mu\text{M}$, após 30 h de radiação UV.

Os espectros de UV/visível, registrados durante a fotodegradação dos filmes derivados de $100\ \mu\text{M}$ de espessura, apresentaram bandas de absorção de várias espécies que eram geradas por processos fotoquímicos no polímero pelo segundo componente PX, uma vez que o mesmo não se observou durante a fotodegradação do PEBD puro. Por isso não foi possível estudar estes espectros, além de que a fonte de radiação UV empregada é policromática, isto é, pode gerar espécies, como por exemplo o grupo carbonila, de diferente natureza química, no caso aldeído, cetona, ácido carboxílico, éster, etc.. Uma possível solução para este problema seria o emprego de fonte de irradiação UV monocromática, possibilitando assim a geração de uma só espécie e facilitando o estudo de sua absorção no UV/visível.

Os fenômenos macroscópicos observados estão dispostos na tabela 4.7 quanto ao tempo de fotodegradação em que os filmes derivados de $100\ \mu\text{M}$ foram examinados, em comparação com o PEBD puro.

Fenômenos Observados	Tempo em Horas de Fotodegradação			
	PEBD/PAA	PEBD/PMA	PEBD/PVA	PEBD puro
rigidez nas bordas	61	57	30	35
opacidade	150	122	50	56
embrittlement	383	353	102	210

tabela 4.7 - Fenômenos macroscópicos observados nos respectivos tempos de exposição à radiação UV. Filmes de PEBD puro e PEBD/PX de $100\ \mu\text{M}$.

4.5 - ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os filmes de PEBD puro, PEBD/PAA, PEBD/PMA e PEBD/PVA foram submetidos a ensaios de tração e estiramento em função do tempo de irradiação com luz UV. Na tabela 4.8 apresentamos os resultados de esforço de ruptura e alongamento relativo para estas experiências. Os dados da tabela são uma média de, no mínimo, seis amostras medidas em paralelo.

Os valores de σ_r e ϵ_r dos filmes de PEBD puro e PEBD/PMA submetidos à fotodegradação foram plotados em função do tempo (gráficos 4.14 e 4.15). A curva a do gráfico 4.14 (de esforço de ruptura do PEBD puro em função do tempo de irradiação UV) nos mostra, até as 75 horas de radiação, um decréscimo rápido de $1/3$ do valor de σ_r inicial para o PEBD puro; enquanto que na curva b do mesmo gráfico (relativa ao PEBD/PMA), o σ_r decresce menos rapidamente, mas caindo para $1/2$ do valor inicial para PEBD/PMA, em 150 horas de radiação. Os valores de σ_r para PEBD puro (curva 4.14-a) diminuem quase que linearmente com o tempo depois de 100 h de radiação, até $2/3$ do valor inicial, e os mesmos para PEBD/PMA atingem estágios bem menores e em menor tempo que para PEBD puro, desde o início da radiação. Isto era de se esperar, pois as cadeias de hidrocarbonetos de PEBD/PMA, durante a fotodegradação, vão se fragmentando em menor tempo sob radiação UV que as do PEBD puro. Isto se confirma pelo gráfico 4.15, onde os alongamentos relativos dos filmes de PEBD puro e PEBD/PMA, antes de serem submetidos à radiação UV, são aproximadamente iguais a 1,2 e, durante a fotodegradação desses filmes, são nitidamente diferentes, ocorrendo então a diminuição bem mais acentuada do alongamento do filme de PEBD/PMA. As grandes barras de erros observadas nos gráficos, ou os altos desvios na tabela 4.8, são principalmente devido a estrutura amorfa do PEBD, com pontos de cristalinidade irregularmente distribuídos, proporcionando uma certa falta de reprodutibilidade nos seus testes mecânicos.

Pela tabela 4.8 observa-se que os valores de esforço de ruptura e alongamento relativo são aproximadamente iguais para os filmes PEBD/PAA e PEBD/PMA não irradiados, considerando os desvios respectivos, em relação ao PEBD puro. Entretanto os mesmos valores observados nos filmes PEBD/PVA não irradiados, levando-se em conta os baixos desvios, são significativamente menores em relação ao PEBD puro. Este comportamento de PEBD/PVA, apesar do baixo rendimento de PVA na matriz (tabela 4.6), pode ser explicado pela perda de cristalinidade do PEBD no preparo deste derivado (perda observada também através da DSC) e pelo fato de PEBD/PVA ter sido obtido como blenda (item 4.2), enquanto que os derivados acrílicos do PEBD são obtidos à temperatura ambiente como enxerto.

Amostras	Tempo de Radiação UV/h	Esforço de Ruptura N/M ²	Elongamento Relativo
PEBDpuro	-	$1,80 \times 10^7 \pm 1,00 \times 10^5$	$1,19 \times 10^0 \pm 3,05 \times 10^{-1}$
	24	$1,73 \times 10^7 \pm 2,16 \times 10^5$	$8,73 \times 10^{-1} \pm 9,39 \times 10^{-2}$
	72	$1,21 \times 10^7 \pm 1,63 \times 10^5$	$2,73 \times 10^{-1} \pm 3,30 \times 10^{-2}$
	137	$1,10 \times 10^7 \pm 2,24 \times 10^5$	$1,57 \times 10^{-1} \pm 2,49 \times 10^{-2}$
	360	$9,47 \times 10^6 \pm 8,44 \times 10^5$	$5,90 \times 10^{-2} \pm 2,69 \times 10^{-2}$
	689	$6,06 \times 10^6 \pm 7,51 \times 10^5$	$7,10 \times 10^{-3} \pm 1,00 \times 10^{-3}$
PEBD/PMA	-	$1,29 \times 10^7 \pm 3,66 \times 10^6$	$1,24 \times 10^0 \pm 3,61 \times 10^{-1}$
	24	$1,18 \times 10^7 \pm 2,49 \times 10^5$	$2,33 \times 10^{-1} \pm 3,30 \times 10^{-2}$
	48	$1,06 \times 10^7 \pm 7,41 \times 10^5$	$8,35 \times 10^{-2} \pm 1,37 \times 10^{-2}$
	72	$9,85 \times 10^6 \pm 1,45 \times 10^5$	-
	100	$9,88 \times 10^6 \pm 8,25 \times 10^5$	$6,40 \times 10^{-2} \pm 1,14 \times 10^{-2}$
	150	$7,00 \times 10^6 \pm 8,46 \times 10^5$	$2,47 \times 10^{-2} \pm 6,49 \times 10^{-3}$
	200	$7,87 \times 10^6 \pm 6,40 \times 10^5$	$2,10 \times 10^{-2} \pm 1,00 \times 10^{-3}$
PEBD/PAA	-	$1,65 \times 10^7 \pm 3,80 \times 10^6$	$9,92 \times 10^{-1} \pm 1,20 \times 10^{-1}$
PEBD/PVA	-	$1,07 \times 10^7 \pm 1,25 \times 10^5$	$8,90 \times 10^{-1} \pm 8,48 \times 10^{-2}$

tabela 4.7 - Propriedades mecânicas dos filmes poliméricos, esforço de ruptura e alongamento relativo, em função do tempo de exposição deles à fonte de radiação UV.

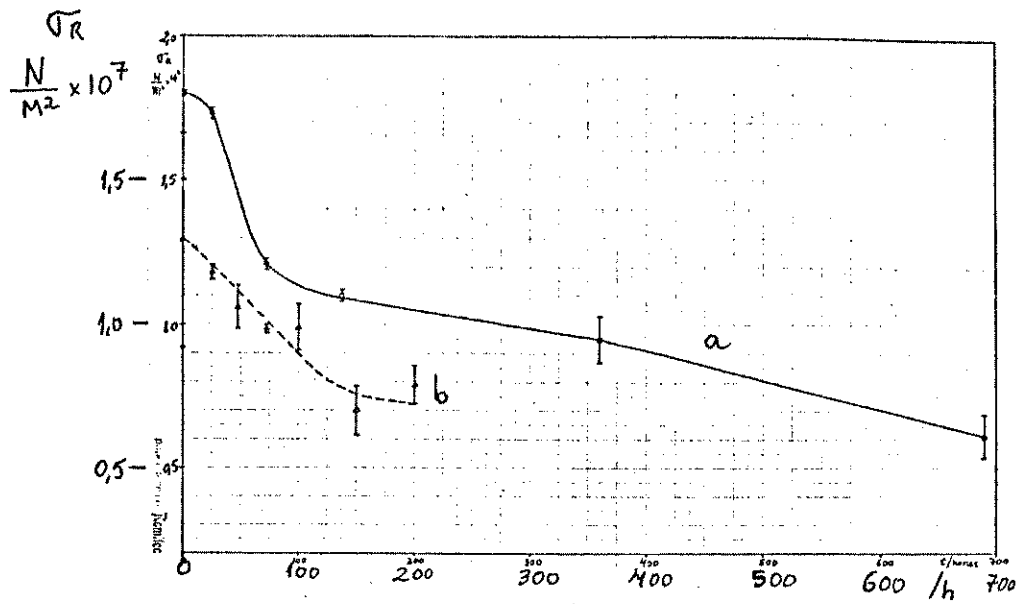


gráfico 4.14 - Esforço de ruptura de PEBD puro (a) e PEBD/PMA (b) em função do tempo de radiação UV.

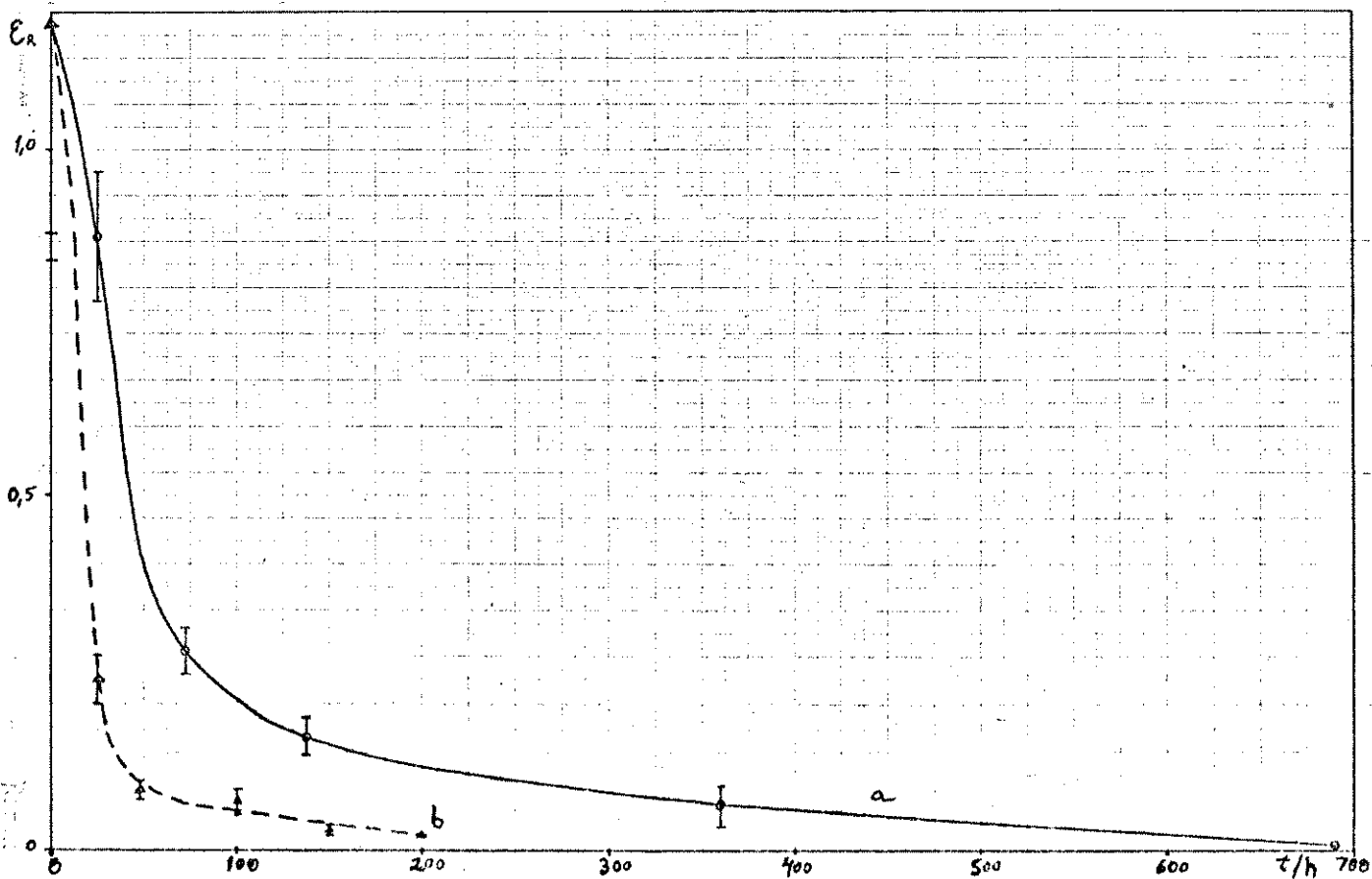


gráfico 4.15 - Elongamento relativo na ruptura de PEBD puro (a) e PEBD/PMA (b) em função do tempo de radiação UV.

5 - CONCLUSÕES

Os grupos carbonílicos resultantes da cinética da degradação fotoquímica dos filmes poliméricos de PEBD puro de 100 e 195 μM de espessura foram inicialmente observados no interior e não na superfície destes filmes. Esta conclusão foi corroborada com o estudo adicional de ATR com dois prismas com ângulo de incidência diferentes. Além disso, não houve variação de massa do PEBD puro submetido à irradiação UV. Isto indica que a degradação fotoquímica se inicia no interior do filme e se propaga para a superfície, ao contrário do que era de se esperar, embora um possível aumento de temperatura tenha que ser considerado durante a exposição dos filmes à radiação UV. O uso da fonte de irradiação policromática também é levado em conta nesta conclusão.

Os filmes derivados de PEBD puro, PEBD/PAA, PEBD/PMA e PEBD/PVA, de 100 e 195 μM de espessura apresentaram os seguintes resultados: 1) a maior fotodegradabilidade em relação ao PEBD puro; 2) as superfícies constituídas quimicamente só de PEBD; 3) a perda de massa significativa durante a fotodegradação; e 4) o início da fotodegradação registrado no interior dos filmes e não na superfície deles.

A face dos filmes de PEBD puro e de seus derivados não voltada à fonte de radiação UV praticamente não sofre degradação fotoquímica, permanecendo macroscopicamente inalterada ao longo deste estudo.

O ácido carboxílico é a espécie química presente em maior proporção (cerca de 50 %), em relação à cetona, ao aldeído, etc., como produto da fotodegradação do PEBD puro.

A benzofenona, utilizada como fotoiniciador no processo de fotopolimerização do monômero na matriz de PEBD, não é responsável pela iniciação da fotodegradação dos filmes PEBD/PX, pois é totalmente consumida na polimerização fotoquímica.

Os filmes de PEBD/PAA e PEBD/PMA foram obtidos como enxertos e apresentaram valores de esforço de ruptura e alongamento relativo semelhantes ao PEBD puro, enquanto as mesmas medidas para PEBD/PVA, obtido como blenda, forneceram valores inferiores. Amostras de PEBD/PMA irradiadas apresentaram esforço de ruptura e alongamento relativo significativamente menores do que as de PEBD puro irradiadas, como era de se esperar.

O segundo componente PX na matriz estudada tornou viável obter filmes poliméricos fotodegradáveis derivados do PEBD puro, o que permitirá auxiliar a resolução de problemas tais como o de resíduos plásticos em interação contra o ambiente (65, 66). A maior fotodegradabilidade do PEBD levaria a formação de fragmentos de menor peso molecular em um intervalo mais curto de tempo. Como a degradação bacteriológica do PEBD é mais rápida quanto menor o peso molecular, podemos prever que este pré-tratamento tornaria o PEBD mais facilmente degradável também por este processo, a exemplo do que ocorre com o PEBD pré-degradado com radiação de alta energia (11).

6 - BIBLIOGRAFIA

- (1) M. I. Felisberti, Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 1985.
- (2) M.-A. De Paoli, I. T. Tamashiro e M. I. Felisberti, "The Permeability of Gases in Composites made from Polyethylene and Polytetrafluorethylene", Proc. of the 28th IUPAC Macromolecular Symposium, Amherst, EUA, 1982, pp. 127.
- (3) A. Gupta, R. Liang, F. D. Tsay e J. Moacanin, *Macromolecules*, **13**, 1696 (1980).
- (4) Z. Osawa e H. Kuroda, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 577, (1982).
- (5) A. Tager, "Physical Chemistry of Polymers", 2ª Edição, MIR Publishers, 1978, Moscou.
- (6) M.-A. De Paoli, I. T. Tamashiro e F. Galembek, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 391 (1979).
- (7) C. Carlini, F. Ciardelli, D. Danieli e F. Gurzoni, *Polymer*, **24**, 599 (1983).
- (8) S. R. Clarke e R. A. Shanks, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A-17**(1), 77 (1982).
- (9) E. A. Lissi e M. V. Encina, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 2791 (1979).
- (10) D. Pramanick e R. Bhattacharyya, *British Polym. J.*, **16**, 90 (1984).
- (11) W. Schnabel, "Polymer Degradation - Principles and Practical Applications", 1ª Edição, Hanser International, 1981, Munique.
- (12) K. Tsuji, *Fortschr. Hochpolym.-Ersch.*, **12**, 131 (1973).
- (13) A. Garton, D. J. Carlsson e D. M. Wiles, *Rev. Polym. Photochem.*, **3**, 93 (1982).
- (14) G. Geuskens e C. David, *Pure Appl. Chem.*, **51** (12), 2385 (1979).
- (15) J. E. Guillet, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 285 (1980).
- (16) D. J. Carlsson, A. Garton e D. M. Wiles, "The Photo-Stabilisation of Polyolefins", *Developments In Polymer Stabilisation*, **1**, Ed. por G. Scott, Applied Science Publishers, 1980, Essex.
- (17) N. S. Allen, "Degradation and Stabilisation of Polyolefins", 1ª Edição, Applied Science Publishers, 1983, Londres.

- (18) G. Geuskens, F. Debie, M. S. Kabamba e G. Nedelkos, *Polym. Photochem.*, 5, 313 (1984).
- (19) N. J. Turro, "Molecular Photochemistry", 1ª Edição, W. A. Benjamin, Inc., 1967, Nova York.
- (20) G. Geuskens e C. David, *Pure Appl. Chem.*, 52, 233 (1979).
- (21) W. L. Hawkins, *Polym. Eng. Sci.*, 5 (3), 196 (1965) C. A. 63, 13437b (1965).
- (22) J. Buil e J. Verdu, *Eur. Polym. J.*, 15 (4), 389 (1979) C. A. 22, 23074r (1980).
- (23) Z. Zármský e F. Tomis, *Acta Polymerica*, 35 (6), 463 (1984).
- (24) R. Giesse e M.-A. De Paoli, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, 23, 383 (1985).
- (25) H. C. Beachel e S. P. Nemphos, *J. Polym. Sci.*, 21, 113 (1956) C. A. 50, 14331g (1956).
- (26) W. P. Bremer, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 18 (2), 137 (1982).
- (27) D. T. Turner, *J. Polym. Sci., Part D*, 5, 229 (1971) C. A. 26, 4177e (1972).
- (28) R. B. Fox, *Pure Appl. Chem.*, 30 (1-2), 87 (1972) C. A. 22, 62336n (1972).
- (29) G. Geuskens, *Compt. Rend. Chim. Kinet.*, 14, 333 (1975), Ed. por C. H. Bamford e C. F. H. Tipper, Elsevier, Amsterdam.
- (30) G. Scott, *J. Photochem.*, 25 (1), 83 (1984).
- (31) E. D. Owen, *Dev. Polym. Photochem.*, 1, 1 (1980).
- (32) E. R. Klincksponck, V. K. Milinchuk e V. V. Vasilenko, *Polym. Photochem.*, 4, 329 (1984).
- (33) B. S. Biggs, *Natl. Bur. Standards (U.S.) Circ.*, 525, 137 (1953) C. A. 48, 7927a (1954).
- (34) J. Y. Moisan, *Polym. Permeability*, 119 (1985).
- (35) G. C. Furneaux, K. J. Ledbury e A. Davis, *Polym. Degrad. Stability*, 2, 431 (1980-81).
- (36) A. Y. Cunliffe e A. Davis, *Polym. Degrad. Stability*, 4, 17 (1982).
- (37) A. V. Karyakin, *Uspekhi Khim.*, 30, 1058 (1961) C. A. 56, 3323c (1962).
- (38) J. F. Rabek e B. Ranby, *Appl. Polym. Res., Proc. Nobel Symp.*, 22nd, 201 (1973) C. A. 22, 19142a (1973).

- (39) J. F. Rabek, *Comer. Chem. Kinet.*, 14, 425 (1975) Ed. por C. H. Bamford e C. F. H. Tipper, Elsevier, Amsterdam.
- (40) D. M. Wiles e D. J. Carlsson, *Polym. Degrad. Stab.*, 3 (1), 61 (1980) C. A. 24, 122324v (1981).
- (41) J. R. McCallum, *Macromol. Chem. (London)*, 1, 370 (1980) C. A. 24, 157296q (1981).
- (42) M. K. Naqvi e Y. N. Sharma, *J. Sci. Ind. Res.*, 43 (10), 535 (1984) C. A. 102, 62850k (1985).
- (43) J. Peeling e D. T. Clark, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 21, 2047 (1983).
- (44) F. M. Rugg, J. J. Smith e R. C. Bacon, *J. Polym. Sci.*, 13, 535 (1954) C. A. 48, 13431f (1954).
- (45) R. L. Harris e G. R. Svoboda, *Anal. Chem.*, 34, 1655 (1962).
- (46) D. A. Saucy, S. J. Simko e R. W. Linton, *Anal. Chem.*, 57, 871 (1985).
- (47) N. J. Harrick, "Internal Reflection Spectroscopy", 1ª Edição, Wiley-Interscience, 1967, Nova York.
- (48) M. Rappon, *Eur. Polym. J.*, 22 (4), 319 (1986).
- (49) H. S. Munro e R. S. Allaker, *Polym. Degrad. Stability*, 11, 349 (1985).
- (50) K. Palm, *Postdamer Forsch. Pädagog. Hochsch.*, 32, 199 (1983).
- (51) Manual de Instruções do Espectrofômetro IV Jasco modelo A 202.
- (52) E. G. Bobalek, J. N. Henderson, T. T. Serafini e J. R. Shelton, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2, 210 (1959) C. A. 54, 9352e (1960).
- (53) L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites" Vol. 1, 1ª Edição, Marcel Dekker, Inc., 1974, Nova York.
- (54) ASTM Standards, "Plastics- General Methods of Testing, Nomenclature", 1969, Philadelphia, 22, Norma D 638, 189, e Norma D 882, 365.
- (55) S. Órban, *Kunstst. Fortschrittsber.*, 5, 119 (1980).
- (56) Polymer Handbook, 2ª Edição por J. Brandrup e E. H. Immergut, John Wiley & Sons, Inc., 1975, Nova York.
- (57) Handbook of Chemistry and Physics, 52ª Edição por Robert C. Weast, The Chemical Rubber Co. (CRC), 1971-72, Cleveland.

- (58) M. I. Felisberti, R. Giesse e M.-A. De Paoli, *Polym. Bull.*, 13, 163 (1985).
- (59) M. J. Richardson, *Polym. Testing*, 4, 101 (1984).
- (60) J. Haslam, H. A. Willis e D. C. M. Squirrel, "Identification and Analysis of Plastics", 2ª Edição, Heyden, 1972, Londres.
- (61) J. M. Pernaut, Tese de Doutorado, Instituto Nacional Politécnico de Grenoble, Grenoble, França, 1986.
- (62) V. Ya. Shlyapintokh, *Eur. Appl. Chem.*, 55 (10), 1661 (1983).
- (63) Y. Watanabe, T. Shirotae e Y. Ishikure, *Kobunshi Ronbunshu*, 38 (8), 535 (1981).
- (64) G. Geuskens e M. S. Kabamba, *Polym. Degrad. Stability*, 4, 69 (1982).
- (65) A. B. Mathur, V. Kumar e G. N. Mathur, *Thermochim. Acta*, 60 (1), 15 (1983).
- (66) J. H. Cornell, A. M. Kaplan e M. R. Rogers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 2581 (1984).