ESTUDO DA FOTOOXIDAÇÃO DO POLIETILENO DE ULTRA ALTA MASSA MOLAR QUANDO SUBMETIDO À RADIAÇÃO ULTRAVvilOLETA.

Juliana Moro de Oliveira (PIBIC/CNPq), Luis Antonio Pinheiro (Orientador), e-mail: lapinheiro7@gmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais.

Engenharias Engenharia de Materiais e Metalúrgica

Palavras-chave: PEUAMM, radiação ultravioleta, degradação.

Resumo

Devido a sua longa cadeia polimérica e sua alta densidade o uso do PEUAMM é interessante para aplicações onde há a necessidade de resistência à fratura por impacto, alta resistência química e alta dureza. Entretanto, quando exposto à radiação UV o material pode sofrer alterações na sua estrutura química e assim alterar também suas propriedades mecânicas, fato não desejável quando se quer utilizá-lo para aplicações que necessitam tais características citadas. Assim, o estudo da degradação através das análises de infravermelho e DSC nas diferentes amostras do PEUAMM, tem como objetivo observar o comportamento dos materiais quando expostos à tal radiação durante uma certa quantidade de tempo, certificando se os mesmos não apresentam alterações químicas em sua estrutura estando aptos à serem utilizados nas condições testadas.

Introdução

De acordo com De Paoli (2008), a palavra polímero possui origem grega e seu significado corresponde a poli (muitos) e meros (unidade de repetição), ou seja, é uma macromolécula composta por várias unidades de repetição de uma mesma unidade química (mero) através de ligações principais covalentes.

Coutinho et al.(2003) afirma em seus estudos que o polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM) é obtido como um pó fino que pode ser moldado por compressão e sua temperatura de fusão varia em torno dos 135^{o}C. Não é possível processá-lo por injeção, extrusão ou sopro devido ao seu peso molecular extremamente elevado que proporciona ao polímero uma viscosidade alta no estado fundido. O PEUAMM possui uma longa cadeia, alta densidade e ausência de ramificações, assim é possível observar no polímero melhorias nas suas propriedades, tais como: resistência à abrasão, boa resistência à corrosão, baixo coeficiente de atrito, alta resistência à fadiga cíclica, alta resistência à fratura por impacto, alta resistência química, alta dureza.

Neste trabalho será discutida a degradação pelos raios UV do PEUAMM. Degradação é definida como qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. Um dos meios para que ocorra essa degradação é através da reação fotoquímica, onde moléculas ou espécies químicas passam para um estado excitado devido à absorção de luz nas faixas de comprimento de onda que vão do UV(200 a 370nm) ao visível (370 a

700nm) em presença de oxigênio; uma vez que as moléculas estejam em estado excitado, podem decair para seu estado fundamental e assim dissipar energia com ou sem emissão de luz ou sofrer algumas mudanças físicas e químicas no polímero, que podem ser descoloração, fissuramento, perda de brilho e queda de resistência mecânica (De Paoli, 2008). Esses conceitos serão utilizados para a discussão do estudo realizado.

Materiais e Métodos

PARA A CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS

Os materiais utilizados no estudo do PEUAMM são o UTEC® 3040, 4040, 5040, 6540, com massa molar media de 3.10^6; $4{,}6.10^6$; 6.10^6 e 8.10^6 Daltons respectivamente.

Foram confeccionados filmes poliméricos por prensagem à quente a uma temperatura de 240 ºC. A chapa contendo as amostras de polietileno foi deixada na prensa por cerca de um minuto a um minuto e meio, tempo esse suficiente para que o polímero atingisse seu ponto de fusão, sob uma pressão de três toneladas. Decorrido este tempo a pressão foi elevada a oito toneladas, para que os filmes poliméricos compactarem de maneira adequada. Logo que retirados da prensa, foram armazenados para os estudos de degradação fotooxidativa.

Ao total foram utilizadas 128 amostras desses filmes poliméricos produzidos, sendo 28 UTEC® 3040, 28 UTEC® 4040, 28 UTEC® 5040 e 28 UTEC® 6540.

EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS À RADIAÇÃO

Das amostras citadas anteriormente 112 foram colocadas no dispositivo de fotodegradação para que ocorresse a exposição à radiação ultravioleta à temperatura ambiente. Essas 112 amostras foram divididas em 7 grupos que tiveram exposição à radiação por tempos diferentes sendo eles 25h, 50h, 100h, 200h, 400h, 700h e 1000h. Cada um desses 7 grupos era composto por 16 amostras, sendo 4 amostras UTEC® 3040, 4 de UTEC® 4040, 4 de UTEC® 5040 e 4 de UTEC® 6540.

ANÁLISE POR DSC

As análises de DSC foram conduzidas utilizando o equipamento modelo DSC-60 da marca Shimadzu. As amostras foram analisadas em panelas de alumíniofechadas e para cada análise foram utilizados 5 a 10 mg de material (determinados em uma balança analítica da marca Shimadzu modeloAY220).

As análises foram realizadas em 64 amostras sendo duas de cada tipo de material (3040, 4040, 5040, 6540) para cada tempo que foi exposto à radiação (0h, 25, 50h, 100h, 200h, 400h, 700h e 1000h), as mesmas foram submetidas à dois ciclos onde se aqueceu a amostra com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, até atingir a temperatura de 215 °C, sob fluxo de Nitrogênio (120mL/min). Por fim, com o software TA-60WS *Thermal Analysis Workstation* da Shimadzu foi possível fazer a análise dos gráficos obtidos e assim adquirir os dados referentes à temperatura de fusão (T_m), temperatura de fusão inicial (T_{mi}), temperatura de fusão final (T_{mf}) e a energia necessária para que ocorresse a fusão do material.

ANÁLISE POR INFRAVERMELHO

Um total de 128 amostras foram submetidas à esta análise, sendo quatro amostras de casa tipo de PEUAMM (3040, 4040, 5040 e 6540) para cada quantidade de tempo que foram expostas à radiação (0h, 25, 50h, 100h, 200h, 400h, 700h e 1000h).

As condições utilizadas para o ensaio foram de absorbância utilizando resolução 4, 40 scans e a faixa de número de ondas entre 400-4000 nm.

Resultados e Discussão

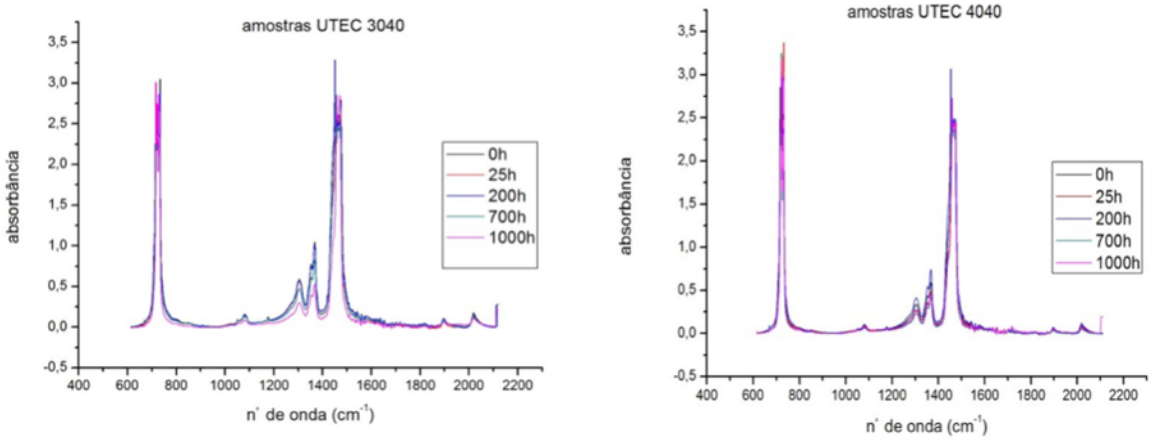
Alguns materiais poliméricos podem sofrer um tipo de degradação chamada fotodegradação. Essa ocorre com a ação de radiação, como por exemplo a radiação ultravioleta, que pode provir de lâmpadas ou até mesmo da luz do sol. Os efeitos podem ser desde desbotamento até a degradação do material, tornando-o quebradiço.

Um dos aspectos possíveis de ser observado a olho nu é em relação à coloração das amostras. Nenhuma amostra exposta à radiação apresentou alteração em sua coloração quando comparadas às amostras que não receberam radiação, logo a coloração não pode ser utilizada como um critério para dizer se houve ou não a ocorrência de degradação no material em estudo.

Na análise feita por DSC não foram obtidos resultado relevantes em relação à ocorrência de degradação uma vez que os dados obtidos para as temperaturas de fusão (T_m), temperatura de fusão inicial (T_{mi}), temperatura de fusão final (T_{mf}) e a energia necessária para que ocorra a fusão em Joules por grama não tiveram uma variação grande nos seus valores quando comparados às amostras que não foram expostas à radiação. Através desses dados, foi possível observar que as variações de temperatura entre as amostras expostas à radiação por uma determinada quantidade de horas e as que não foram expostas foram menores que 4°C, um valor insignificante para se afirmar que houve degradação nas amostras. Se a degradação tivesse ocorrido a temperatura de fusão aumentaria, uma vez que haveria o aparecimento dos grupos típicos como a carbonila e o vinil na cadeia polimérica, assim haveria a necessidade de uma maior temperatura para que houvesse a quebra das ligações das moléculas que já haviam na estrutura e mais as que foram criadas devido a degradação. Ainda nos resultados de DSC, foi observado uma variação mais considerável nos valores da energia gasta para que a temperatura de fusão ocorresse, entre os materiais expostos à radiação e o material sem exposição à radiação, o que poderia ser um indicativo de que houve a formação de novos grupos na cadeia, porém essa hipótese foi descartada pela observação de que só há um acréscimo nos valores de energia e não nos de temperatura de fusão e também por um ensaio de infravermelho realizado.

Pela análise realizada por infravermelho, é possível observar nos gráficos I e II, representando as amostras 3040 e 4040, que não ocorreu degradação nos materiais uma vez que não houve a formação de picos característicos da degradação como a carbonila, grupo vinil, transvinileno e o vinilideno que possuem números de onda, em cm^{-1}, nas faixas de 1800-1640, 990-910, 965 e 890 respectivamente. Nas amostras 5040 e 6540 também não foram detectadas a presença de tais picos em suas análises, assim nenhuma amostra testada sofreu degradação.

Gráficos I e II: Análise de infravermelho das amostras UTEC 3040 e 4040



Conclusões

Neste trabalho foi possível concluir que o PEUAMM é um material resistente à radiação ultravioleta até pelo menos uma exposição de 1000h consecutivas. Entretanto alguns fatores que não foram levados em conta, como a temperatura no ambiente em que o material permanece pode afetar esses resultados tornando-o mais suscetível à degradação.

Os resultados do DSC referentes à energia necessária para que ocorresse a fusão do material em J/g, poderiam ser um indicativo que houve degradação, pois se essa energia foi aumentada pode ser devido à uma necessidade de maior energia para quebrar as cadeias típicas da degradação que foram acrescentadas no material. Essa hipótese, no entanto, é descartada pela análise de infravermelho que mostra que não houve a formação dos picos referentes à degradação, sendo assim o material não apresentou nenhuma degradação.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida e também ao laboratório C-Labmu-UEPG pela infraestrutura oferecida para realização das análises descritas nesse trabalho.

Referências

1. CANEVAROLO, S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. 2ª.ed. São Paulo: Artiliber, 2006.
2. COUTINHO, F.M.B; MELLO, I.L; SANTA MARIA, L.C DE. Polietileno: Principais tipos, Propriedades e Aplicações. Polímeros, vol. 13, No 1. São Carlos Jan./Mar. 2003.
3. DE PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. 1ª ed. São Paulo: Artiliber, 2008.