

Degradação de Polipropileno: Aspectos Teóricos e Recentes Avanços Em Sua Estabilização

J. A. M. Agnelli e M. A. Chinelatto*

Resumo: A degradação do polipropileno, resultado de sua baixa resistência intrínseca ao ataque de agentes que promovem a perda irreversível de propriedades físicas e mecânicas, é uma das principais limitações que se opõem a seu emprego em novas aplicações. Assim o conhecimento dos mecanismos envolvidos na degradação é fundamental para buscar meios eficientes de estabilizá-lo. Enquanto que os mecanismos envolvidos na termooxidação do polipropileno estão muito bem estabelecidos, recentes estudos mostram que os mecanismos envolvidos na fotooxidação devem ser reexaminados. Acompanhando o estudo destes mecanismos surgem avanços de ordem prática na estabilização do polipropileno, proporcionando ao material um maior tempo de vida.

Palavras-Chave: polipropileno, degradação, termooxidação, fotooxidação, estabilização.

INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, o contínuo acréscimo da capacidade de produção do polipropileno resultou em uma diminuição do custo do polímero, possibilitando seu emprego em novas aplicações, mesmo não apresentando um balanço geral de propriedades totalmente favorável. Um dos maiores problemas a ser enfrentado é a baixa resistência à degradação oxidativa na etapa de processamento e/ou na exposição prolongada ao intemperismo. O conhecimento dos mecanismos que conduzem à degradação tem avançado significativamente, permitindo que eficientes sistemas de estabilização sejam formulados. O objetivo deste trabalho é, portanto, apresentar os mecanismos pelos quais ocorre a degradação e discutir alguns aspectos práticos da estabilização do polipropileno.

DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO

Termooxidação

O processo termooxidativo é auto-catalítico, ocorrendo

através de reações em cadeia via radicais livres [1-3]. O Esquema 1 mostra as etapas envolvidas no processo degradativo, seguindo a mesma teoria de oxidação de hidrocarbonetos de baixo peso molecular.

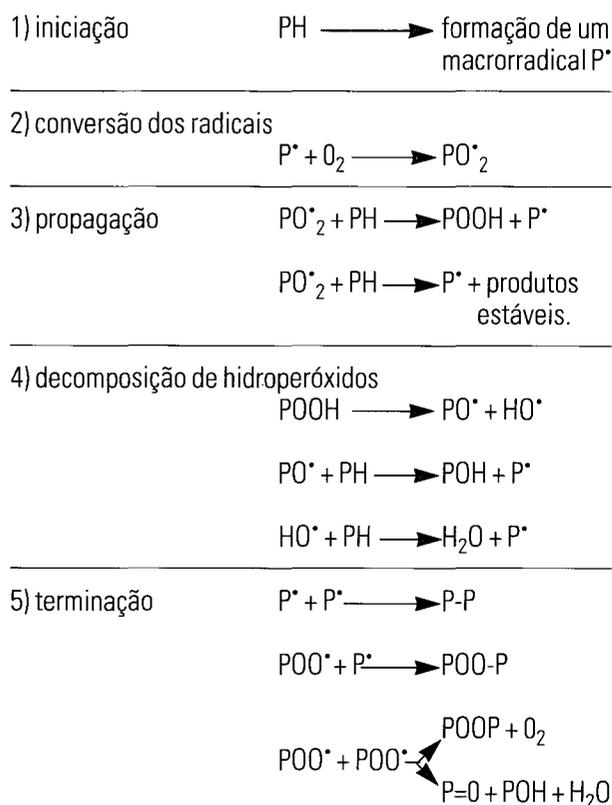
Este mecanismo básico consiste de uma etapa de iniciação onde um átomo de hidrogênio é removido da molécula do polímero promovendo a formação de um macrorradical livre P^* . A forma com que ocorre a remoção do átomo de hidrogênio da cadeia polimérica varia muito na literatura e portanto não consta no Esquema 1. Ela pode ocorrer através do ataque direto do oxigênio molecular aos pontos mais vulneráveis da estrutura química, que no caso do polipropileno são os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono terciário [4] ou pela decomposição de peróxidos e hidroperóxidos presentes no polímero, formados durante a síntese ou armazenamento ou ainda produzidos por forças de cisalhamento durante a etapa de processamento [5].

Os macrorradicais livres P^* reagem rapidamente com o oxigênio dissolvido no polímero fundido convertendo-se em um macrorradical peróxi. Este macrorradical propaga a reação através da abstração de novos átomos de

J. A. M. Agnelli e M. A. Chinelatto* Departamento de Engenharia de Materias — Universidade Federal de São Carlos — Tel. (0162) 74.8250. (mandar correspondência para *)

hidrogênio presentes em outras macromoléculas (reação intermolecular) ou nela própria (reação intramolecular), produzindo um novo macrorradical que pode reagir com outras moléculas de oxigênio. Além deste macrorradical, a reação de abstração também produz moléculas de hidroperóxidos, responsáveis pela natureza auto-catalítica da termooxidação. A decomposição destes hidroperóxidos gera macrorradicais alcóxi (PO*) e radicais hidróxi (HO*), podendo atacar outras macromolecular e completar o ciclo das indesejáveis reações de termooxidação.

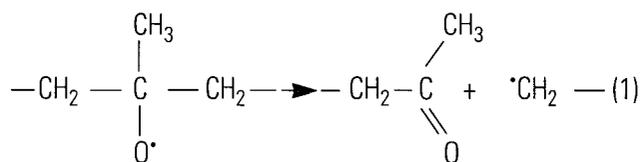
Acima da temperatura de fusão do polímero, a mobilidade dos radicais produzidos nas diferentes etapas envolvidas na termooxidação é suficientemente alta para diminuir a probabilidade de se recombinarem e consequentemente o ciclo exposto anteriormente pode se repetir muitas vezes até que ocorra uma terminação efetiva.



onde PH representa a cadeia polimérica.

Esquema 1: Etapas envolvidas na termooxidação do polipropileno.

A perda de propriedade físicas e mecânicas no polipropileno é uma consequência da redução drástica de seu peso molecular. Esta redução pode ocorrer através da cisão-β dos macrorradicais alcóxi, gerados pela decomposição de hidroperóxidos:



Também pode haver a decomposição de macrorradicais peróxi, com efeito semelhante.

Desta forma é possível encontrar na degradação do polipropileno, pelo menos teoricamente, reações que resultam na cisão das cadeias poliméricas e reações que promovem a formação de ligações cruzadas, como mostrado no Esquema 1 (etapa 5), atuando de forma competitiva. Porém, o impedimento estérico imposto pelo grupamento metila associado a alta temperatura desloca o equilíbrio, favorecendo a cisão das cadeias de polipropileno [6].

Termoestabilização

De acordo com o Esquema 1, existem várias etapas ao longo do processo termooxidativo que permitem sua interrupção [7].

A conversão do macrorradical livre P* em macrorradical peróxi não pode ser evitada. Na etapa de propagação, a taxa da reação é controlada pela abstração de hidrogênio por macrorradicais alquil, alcóxi ou peróxi. Alguns fenóis estericamente impedidos e aminas secundárias possuem a habilidade de doar átomos de hidrogênio, competindo com as macromoléculas do polímero na reação com os radicais propagantes. Esta classe de estabilizantes químicos é conhecida por antioxidantes primários ou terminadores de cadeia, cujos produtos de reação são moléculas de hidroperóxidos e radicais A*.



Para que não continue a propagar a reação, o radical A* deve reagir com mais radical propagante ou ser estabilizado através de múltiplas estruturas ressonantes.

Os hidroperóxidos formados também contribuem para o processo termooxidativo através de sua decomposição, gerando novos radicais. Assim alguns fosfitos ou fosfonatos aromáticos e tioéteres (ou tioésteres) apresentam a capacidade de induzir a decomposição dos hidroperóxidos em produtos inertes. Esta classe de aditivos é conhecida por antioxidantes secundários ou decompositores de hidroperóxidos (em vários trabalhos são citados como decompositores de peróxidos). O mecanismo simplificado de atuação destes antioxidantes está representado no Esquema 2.

1 — Fosfito Orgânico (ArO)₃P



2 — Tioéteres (R₁)₂S



onde Ar = anel aromático

P' = designação para a cadeia polimérica, diferenciando-a do símbolo do fósforo.

R₁ = Grupamento orgânico.

Esquema 2: Mecanismos de atuação dos antioxidantes secundários.

Embora estas duas classes de aditivos atuem basicamente como antioxidantes secundários elas apresentam diferenças práticas importantes. Os fosfitos ou fosfonitos aromáticos (desde que utilizados em conjunto com um fenol estericamente impedido) atuam como estabilizantes de processamento, particularmente ativos quando o polímero está no estado fundido, mantendo o índice de fluidez do polímero aproximadamente constante. Os tioéteres permanecem predominantemente ativos quando o polímero está no estado sólido, sendo bastante eficientes como estabilizantes de longos períodos em que o polímero pode ficar submetido ao calor ("long-term heat stability").

O uso de cargas inorgânicas no polímero também apresenta um outro aspecto prático importante. Em várias aplicações, parte do polímero é substituída por quantidades apreciáveis de algum tipo de carga inorgânica. Estas cargas, combinadas com estabilizantes químicos promovem, em muitos casos a adsorção indesejada destes por suas partículas, afetando drasticamente o tempo de vida do material polimérico. Atualmente existem resinas epóxi comerciais que atuam como tratamento superficial sobre as partículas das cargas inorgânicas, conferindo efeito protetor e evitando assim esta adsorção indesejada.

Fotooxidação

É geralmente assumido que o mecanismo clássico de fotooxidação do polipropileno ocorre por meio de reações em cadeia via radicais livres, similares à termooxidação [8].

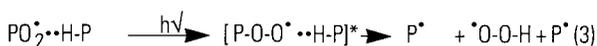
Os polímeros de cadeia saturada e sem grupos funcionais, como é o caso do polipropileno, teoricamente não deveriam absorver qualquer radiação ultravioleta (UV) presente na luz solar. Porém, na prática, durante a síntese, armazenamento, processamento e uso final do poli-

propileno, este pode ter suas estruturas alteradas principalmente pela introdução de grupos químicos funcionais, capazes de absorver radiação na região do UV e produzir radicais livres, contribuindo para a iniciação do processo fotooxidativo. Sabe-se atualmente que os fotoiniciadores mais importantes para o polipropileno são os hidroperóxidos. Seguindo uma ordem decrescente de importância tem-se os resíduos catalíticos como os resíduos de titânio, compostos aromáticos polinucleares, insaturações e a formação de complexos de transferência de carga PP—O₂ [9].

As diferenças entre os processos fotooxidativo e termooxidativo estão no maior caráter auto-acelerativo da fotooxidação (uma vez que os hidroperóxidos, responsáveis por esta característica, são resultados da etapa de síntese, armazenamento e processamento) e no menor número de ciclos dos radicais formados até a terminação, visto que, no estado sólido a mobilidade destes radicais é muito menor e portanto a probabilidade de se recombinarem é maior [5].

Outro aspecto importante destes processos refere-se à heterogeneidade do grau de oxidação que ocorre em polímeros semicristalinos como é o caso do polipropileno. No estado sólido, estes processos ocorrem em sítios altamente reativos localizados em regiões amorfas do polímero, uma vez que nas regiões cristalinas o coeficiente de difusão do oxigênio molecular é baixo. A estabilização química adicionada ao polímero também fica restrita a estas regiões devido a própria cinética de cristalização [10]. Nem mesmo durante o processamento, onde o polímero permanece no estado fundido o grau de oxidação é homogêneo por todo o polímero, pois a distribuição e a difusão de oxigênio molecular não alcança todos os pontos possíveis de reação.

Recentemente, Gugumus propôs alterações quanto ao mecanismo e a cinética da fotooxidação de poliolefinas, baseado em alguns dados experimentais e também na investigação de mecanismos de estabilização com aminas estericamente impedidas, também conhecidas por HALS ("Hindered Amine Light Stabilizers") [11-12]. Gugumus propôs que a fotoreação envolvendo a interação entre o macrorradical peróxi e o átomo de hidrogênio da cadeia polimérica é do tipo transferência de carga. O complexo de transferência de carga (CTC) formado absorve fótons de radiação UV produzindo o correspondente estado excitado. Neste estado excitado ocorre a ruptura simultânea das ligações carbono-hidrogênio e carbono-oxigênio e a formação de uma ligação hidrogênio-oxigênio, como esquematizado abaixo:



CTC

O resultado desta reação é a formação de dois macror-

radicais alquil e um radical hidroperóxi, onde este último pode se recombinar com um dos macrorradicais, cujo resultado global será semelhante ao encontrado numa clássica reação de abstração de hidrogênio ou devido a sua maior mobilidade, o radical hidroperóxi pode escapar da cela ("cage"), permitindo a recombinação dos dois macrorradicais formados, após um ou ambos terem se convertido em macrorradicais peróxi, em função da quantidade de oxigênio molecular disponível no meio.

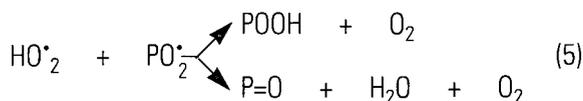
Relativo ao polipropileno, o macrorradical peróxi inicial será principalmente terciário. Entretanto, o segundo macrorradical formado na fotorreação pode ser terciário, secundário ou primário uma vez que a fotorreação não é seletiva quanto à natureza do segundo radical, sendo determinada estatisticamente pela quantidade de átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários, secundários e primários disponíveis.

De acordo com as alterações propostas para o mecanismo de fotooxidação de poliolefinas, Gugumus consegue englobar não apenas os possíveis produtos para uma clássica reação de abstração de hidrogênio, mas novos produtos resultantes das diferentes interações bimolecular. Assim explica-se a quantidade relativamente alta de produtos de oxidação formados ao longo do processo fotooxidativo quando comparado com termooxidativo.

A etapa de terminação também sofre algumas mudanças importantes. Além das reações de terminação usualmente empregadas para poliolefinas expostas à radiação UV, mostradas no Esquema 1 (etapa 5), duas novas possibilidades de terminações devem ser observadas, devido a presença dos radicais hidroperóxi. A primeira terminação envolve a interação entre dois radicais hidroperóxi:



e a segunda entre o radical hidroperóxi e o macrorradical peróxi:



A segunda reação é a mais importante pois mostra uma possibilidade de terminação para o polímero. De fato, a terminação entre dois macrorradicais é pouco provável no estado sólido se ambos não forem próximos.

Estas dificuldades podem ser superadas através da interação de um macrorradical com um radical de baixo peso molecular, apto a migrar dentro da matriz polimérica.

Fotoestabilização

Embora existam várias possibilidades de proceder à fotoestabilização de um determinado polímero, aqui serão

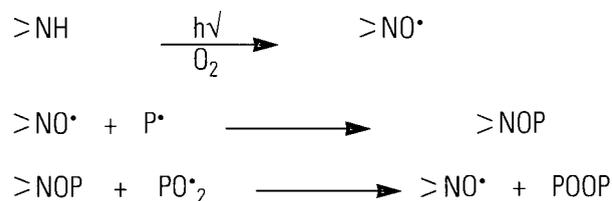
abordados dois tipos de fotoestabilizadores comumente encontrados em aplicações onde o material fica exposto ao intemperismo.

O primeiro deles trata-se do negro de fumo. Estes compostos carbonáceos atuam como eficientes absorvedores de radiação UV, cujo grau de proteção é uma função de sua área superficial [13]. Geralmente o negro de fumo tipo fornalha com grande área superficial proporciona um melhor efeito protetor que aqueles com pequena área. Um resultado excelente quanto ao efeito protetor do negro de fumo tem sido obtido com partículas (ou agregados primários, pois durante o processo de fabricação suas partículas esféricas fundem-se conjuntamente, formando pequenos agregados) com diâmetro médio em torno de 20 milimicrons [14]. Este tipo de negro de fumo apresenta como desvantagem a dificuldade em se obter uma distribuição uniforme por todo o material polimérico. Isto pode ser minimizado com o emprego de algum tipo de veículo que auxilie na dispersão.

O negro de fumo, além de absorvedor de radiação UV, onde atua como agente de ocultação, evitando a penetração da radiação UV para o interior do polímero, também atua como aprisionador de radicais livres e desativador de estados excitados [4].

O segundo tipo de fotoestabilizadores tem apresentado destaque cada vez maior nos últimos anos. São aminas estericamente impedidas, principalmente derivadas da 2,2,6,6-tetrametil piperidina. Esta classe especial de aminas atua fundamentalmente como aprisionadores de radicais livres. No caso dos processos fotooxidativos a estrutura desta classe de aminas é alterada durante sua exposição à radiação UV, formando radicais nitroxila.

Desta forma o principal processo de estabilização é usualmente atribuído ao aprisionamento de macrorradicais alquil pelos radicais nitroxila formando éteres de hidroxilamina. Estes éteres reagem com macrorradicais peróxi, onde regeneram-se parcialmente os radicais nitroxila e o ciclo é reiniciado. Este mecanismo de reação é conhecido como ciclo de Denisov e pode ser visto no Esquema 3.



Esquema 3: Ciclo de Denisov.

Segundo as alterações propostas por Gugumus, a forma de atuação destas aminas diferencia-se substancialmente do exposto. Elas não precisam transformar-se em outras espécies para tornarem-se estabilizantes ativos. Os mecanismos pelos quais pode acontecer a fotoestabilização com HALS envolve a supressão do estado excitado for-

mado pelo polipropileno-oxigênio através de moléculas de HALS-Oxigênio, quando o processo fotooxidativo se encontra em um estágio inicial, ou pela formação de complexos de transferência de carga entre radicais peróxi e HALS, durante a reação de propagação.

O emprego de HALS em conjunto com antioxidantes secundários pertencente à classe dos tioéteres deve apresentar interações negativas (antagonismo), embora sejam poucas as informações sobre a forma com que ocorrem estas interações [3].

O mais recente desenvolvimento referente à estabilização à luz é o emprego de combinações de HALS de baixo peso molecular com HALS poliméricos. Não existe uma explicação para o sinergismo verificado quando se empregam estas combinações. Fenômenos físicos, bem como químicos podem estar envolvidos. A explicação mais satisfatória, até aqui, é atribuída somente a efeitos físicos [15]. Os HALS de baixo peso molecular possuem a habilidade de se difundirem para as camadas superficiais durante os períodos sem exposição, restaurando a concentração de HALS e protegendo mais eficazmente o polímero.

Como os HALS poliméricos não têm esta capacidade de migrar para as camadas superficiais que estão expostas, estes garantem a proteção do polímero a medida que a degradação se desenvolve da superfície para o interior do material.

CONCLUSÃO

Embora este trabalho refira-se especificamente à degradação de polipropileno, muitos dos aspectos teóricos e práticos aqui apresentados são válidos para outros polímeros, principalmente para as poliolefinas. Estes aspectos podem auxiliar na seleção de alguns sistemas de estabilização mas não devem ser vistos como pré-requisitos únicos. Deve-se ter em mente que qualquer sistema de estabilização proporciona uma proteção transitória e que portanto a escolha deverá acontecer após cuidadosa análise da demanda de produtos, tempo de vida requisitado, custo e forma do material (fibra, filme ou produto com seções espessas).

Atualmente alguns trabalhos estão sendo realizados dentro desta área de pesquisa, cujos resultados serão publicados posteriormente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o contínuo apoio do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CPqD) — Telebrás, da Terplast Indústria e Comércio de Plásticos Ltda, da PPH — Companhia Industrial de Polipropileno e da Ciba-Geigy Química S.A — Divisão Aditivos.

A sequência deste trabalho fará parte de um Contra-

to de Pesquisa e Desenvolvimento entre o CPqD-Telebrás — Fundação para o Incremento da Pesquisa e do Aperfeiçoamento Industrial (FIPAI) — Departamento de Engenharia de Materiais-Universidade Federal de São Carlos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 — BILLINGHAM, N. C., CALVERT, P. D. — "The degradation and stabilisation of polyolefins — an introduction", da in "Degradation and stabilisation of polyolefins", cap. 1, N. S. Allen (ed.), Appl. Sci. Publ., Essex, (1983).
- 2 — CONLEY, R. T. — "Thermal stability of polymers", Marcel Dekker, Inc., New York (1970).
- 3 — HENNINGER, F., GUGUMUS, F.; PEDRAZETTI, E. — "Processing, heat and light stabilization of polyolefins", 3th Technical Seminar for Polymers, Brazil (1984).
- 4 — AGNELLI, J. A. M. — "Degradação e estabilização de polímeros", Apostila de curso da Assoc. Bras. Pol. ABPol, 115 p.
- 5 — GEUSKENS, G. — Cong. Bras. Pol. 1, nov/91, São Paulo, Anais, Assoc. Bras. Pol. ABPol, 272-275.
- 6 — TZOGANAKIS, C.; TANG, Y.; VLACHOPOULOS, J.; HAMIELEC, A. E. — Polym. — Plast. Technol. Eng., 28(3), 319-350, (1989).
- 7 — GEUSKENS, G. — "Degradation and stabilization of polymers", John Wiley and Sons, Inc., New York, (1975).
- 8 — VINK, P. — "The photo-oxidation of polyolefins-structural and morphological aspects", in "Degradation and stabilisation of polyolefins", cap. 5, N. S. Allen (ed.), Appl. Sci. Publ., Essex (1983).
- 9 — CARLSSON, D. J.; WILES, D.M. — J. Macromol. Sci. — Rev. Macromol. Chem., C 14 (1), 65-106 (1976).
- 10 — IRING, M.; TUDOS, F. — Prog. Polym. Sci., vol. 15, 217-262, (1990).
- 11 — GUGUMUS, F. — Die Angew. Makron. Chem., 176/177, 27-42, (1990).
- 12 — GUGUMUS, F. — Die Angew. Makron. Chem., 176/177, 241-289, (1990).
- 13 — CORRY, B. R. — "Coloring plastics black", Plastics Compounding, March/April, 74-80, (1985).
- 14 — CABOT — "Carbon black selection for plastics", Technical report, S-34.
- 15 — GUGUMUS, F. — Polym. Degradation. Stab., 24, 289-301, (1989). ●