

Fotodegradação do polipropileno contendo combinação de fotoestabilizantes

J. R. M. B. da Silva¹, L. S. A. Nunes², M. S. Rabello^{1*}

¹ Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, CEP 58429-900

² Departamento de Engenharia Elétrica – Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, CEP 58429-900

(Recebido em 28/11/2016; revisado em 07/02/2017; aceito em 24/03/2017)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da fotodegradação e do tipo de fotoestabilizante na extensão da degradação química e propriedades mecânicas do polipropileno (PP). Corpos de prova de tração moldados por injeção contendo absorvedor de UV, amins estericamente impedidas (HALS) e HALS/absorvedor de UV nas concentrações de 0,5; 0,5 e 0,25/0,25 % em massa, respectivamente, foram expostos à radiação ultravioleta (UV) em laboratório por diferentes períodos de tempo. Os resultados revelaram que o PP puro apresentou um comportamento altamente frágil com o aumento do tempo de exposição, enquanto que o PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor exibiram pouco alongamento máximo e praticamente a mesma resistência à tração quando comparados com os materiais não expostos. Comparando-se os resultados obtidos por FTIR, MO e propriedades mecânicas, verificou-se que o perfil de degradação foi um dos fatores responsáveis pelo melhor desempenho mecânico do PP contendo os aditivos fotoestabilizantes. De um modo geral, os fotoestabilizantes e a mistura HALS/absorvedor foram eficazes na estabilização das propriedades mecânicas do PP.

Palavras-chave: Polipropileno; Fotodegradação; Fotoestabilizantes; Propriedades mecânicas.

Abstract:

This work aims to evaluate the effect of photodegradation and the type of light stabilizer on the extent of chemical degradation and mechanical properties of polypropylene (PP). Injection molded tensile specimens containing UV absorber, sterically hindered amines (HALS) and HALS/UV absorber at concentrations of 0.5; 0.5 and 0.25/0.25 mass%, respectively, were exposed to ultraviolet (UV) radiation in the laboratory for different periods of exposure. The results showed that pure PP exhibited a highly fragile behavior with the increase in the exposure time, whereas the PP/absorber, PP/HALS and PP/HALS/absorber showed low elongation values until rupture and practically the same tensile strength when compared to non-exposed materials. Comparing the results obtained by FTIR, MO and mechanical properties, it was observed that the degradation profile was one of the factors responsible for the better mechanical performance of the PP containing the photostabilizing additives. In general, light stabilizers and the HALS/absorber mixture were effective in stabilizing the mechanical properties of PP.

Keywords: Polypropylene; Photodegradation; Photostabilizers; Mechanical properties.

1. Introdução

Apesar da grande versatilidade do polipropileno (PP) em diversos campos de aplicação, a sua alta suscetibilidade à fotodegradação é uma das principais limitações quando utilizado em ambientes externos. Durante exposição à radiação ultravioleta (UV) ocorrem mudanças físicas e químicas no polímero, que levam à redução da massa molar e fissuramento superficial, com drásticas consequências para as propriedades mecânicas. Entender o comportamento de polímeros em contato com a radiação ultravioleta é de fundamental importância para subsidiar o desenvolvimento do produto e a sua expectativa de vida útil.

Para minimizar os efeitos degradativos causados pela exposição à radiação UV, aditivos fotoestabilizantes podem ser adicionados durante a etapa de processamento. Dentre esses aditivos, os absorvedores de UV e as amins estericamente impedidas (HALS) têm sido largamente empregados [1-6]. O uso da combinação de dois ou mais tipos de fotoestabilizantes visando obter um efeito sinérgico é uma alternativa viável por ser altamente eficiente, atuando por vários mecanismos [7-9]. Os estudos científicos dessas combinações, entretanto são relativamente escassos, principalmente quando comparados com os estudos envolvendo os fotoestabilizantes isoladamente.

*Email: marcelo.rabello@ufcg.edu.br (M. S. Rabello)

Embora os mecanismos de fotodegradação e fotoestabilização do PP estejam razoavelmente bem estabelecidos, existe uma carência de estudos na literatura direcionados à análise de suas consequências no mecanismo de falha prematura do PP contendo combinações de fotoestabilizantes. Nesse sentido, corpos de prova de tração moldados por injeção, contendo absorvedor de UV, HALS e HALS/absorvedor de UV, foram expostos à radiação ultravioleta em laboratório durante diferentes períodos de exposição, visando avaliar o efeito da fotodegradação e do tipo de fotoestabilizante na estrutura química e propriedades mecânicas do PP.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Utilizou-se o polipropileno H301, com índice de fluidez de 10 g/10 min, fornecido pela Braskem na forma de *pellets*. Como aditivos fotoestabilizantes foram usados o absorvedor de UV, 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetil-4-metilfenol), com o nome comercial de Tinuvin® 326, sob a forma de pó, e o HALS, 1,6 hexanodiamina, polímero de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) com 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, produtos de reação de N-butil-1-butanamina e N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina, com o nome comercial de Chimassorb® 2020, sob a forma de microgrânulos, ambos fabricados pela BASF.

2.2 Métodos

2.2.1 Mistura e preparação dos corpos de prova

Inicialmente foram preparados concentrados (*masterbatches*) contendo 5 % em massa de absorvedor de UV, HALS e HALS/absorvedor de UV, respectivamente, utilizando o PP como veículo, em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake PolyLab QC da Thermo Scientific, operando com rotores do tipo roller a 180 °C e 60 rpm por 10 minutos. Os concentrados foram triturados em moinho de facas e misturados a frio ao PP, em quantidades necessárias para obtenção do teor nominal de 0,5, 0,5 e 0,25/0,25 % em massa de absorvedor de UV, HALS e HALS/absorvedor de UV, respectivamente. As misturas foram moldadas por injeção em Injetora FLUIDMEC, modelo H30-40 na forma de corpos de prova de tração tipo I (ASTM D638-14), operando a 200 °C nas duas zonas de aquecimento e temperatura do molde de 20 °C. Os corpos de prova de PP contendo os diferentes *masters* foram codificados como PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor.

2.2.2 Exposição dos corpos de prova à radiação UV

A exposição à radiação UV foi realizada em laboratório utilizando-se lâmpadas fluorescentes R-UVA TL fornecidas pela PHILIPS. Para a exposição dos corpos de prova foi confeccionado um dispositivo de exposição com quatro lâmpadas UV, conforme mostrado na Figura 1. Os corpos de

prova foram posicionados com a superfície contendo o ponto de injeção oposta à fonte de UV. Esta padronização foi adotada devido às variações estruturais do PP nas duas superfícies, resultante de efeitos de pressão e de fluxo durante o preenchimento do molde, as quais podem resultar em diferentes características estruturais nas duas superfícies [10]. As amostras foram expostas por períodos de 0, 4, 6, 10, 15, 20 e 30 semanas. A intensidade da radiação UV atingindo a superfície de exposição foi mantida em 0,15 mW/cm² e medida duas vezes por semana com um espectroradiômetro UV Light Meter, modelo YK-34UV, fornecido pela Lutron.

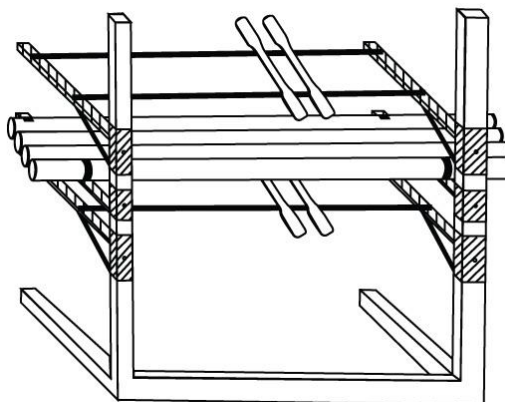


Figura 1. Esquema do dispositivo utilizado para exposição à radiação ultravioleta em laboratório, com capacidade para aproximadamente 84 corpos de prova [45].

2.2.3 Caracterização

2.2.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos com um espectrômetro PerkinElmer, modelo Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR, com varredura de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹. As amostras foram caracterizadas diretamente por reflexão, sem nenhum tipo de preparação. A determinação do índice de carbonila (IC) foi feita através da razão entre as áreas sob o pico de grupos carbonila (situado na faixa 1700-1800 cm⁻¹) e um pico de referência para o PP (situado em 2720 cm⁻¹). O pico de referência foi escolhido seguindo-se outros estudos da literatura [11,12] e está relacionado às vibrações angulares CH e axial do grupo CH₃, insensíveis ao envelhecimento [13].

2.2.3.2 Difratomia de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas à temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XRD-6000, utilizando radiação Cuk α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os corpos de prova expostos e não expostos à radiação UV foram examinados em um intervalo de 2 θ entre 7 e 35 ° com velocidade de varredura de 2 °/min. A partir dos difratogramas obtidos foi determinado o grau de cristalinidade (X_c), de acordo com o método desenvolvido por

Weidinger e Hermans (1961), conforme mostrado na Equação 1.

$$X_c = \frac{1}{1 + 1,297 \left(\frac{A_{am}}{A_c} \right)} \quad (1)$$

Onde: A_{am} é a área sob o halo amorfo e A_c é a área total correspondente às frações cristalinas.

2.2.3.3 Microscopia Ótica (MO)

As superfícies moldadas dos corpos de prova (expostas e não expostas à luz UV) foram analisadas em transmissão utilizando um microscópio ótico HIROX utilizando a lente MX-10C (OL – 350 II) com aumento de 700 x.

2.2.3.4 Ensaio de Tração

Os corpos de prova foram ensaiados mecanicamente sob tração segundo a norma ASTM D638-14 em uma máquina universal de ensaios da EMIC, modelo DL – 1000, com célula de carga de 20 kN e empregando uma taxa de deslocamento de 50 mm/min. Todos os ensaios foram realizados à 24 ± 2 °C após acondicionamento nesta temperatura por 24 horas. Os

dados de tração reportados foram resultados médios de 5 medidas por composição.

3. Resultados e Discussão

3.1. Avaliação do nível de degradação

A técnica de espectroscopia no infravermelho tem-se mostrado um método poderoso para acompanhar as modificações na estrutura química do polímero ocorridas durante a exposição à luz UV, permitindo a monitoração semi-quantitativa pelo cálculo do nível de degradação ocorrido no polímero através do índice de carbonila [14,15]. Os espectros no infravermelho dos materiais em estudo estão apresentados na Figura 2. Observa-se para todas as composições, independente do período de exposição, picos intensos na faixa de $3020 - 2763$ cm^{-1} , atribuídos aos modos de deformação axial assimétrica e simétrica do grupo CH_3 e deformação axial simétrica do grupo CH_2 . Os picos em torno de 1453 e 1377 cm^{-1} estão associados a deformação angular do grupo CH_3 . Em 1167 cm^{-1} observa-se vibrações de estiramento C-C, e o pico de baixa intensidade em 840 cm^{-1} corresponde à deformação angular do grupo C-H [16,17]. Nota-se que a posição e a forma destes picos praticamente não variam com o tempo de exposição.

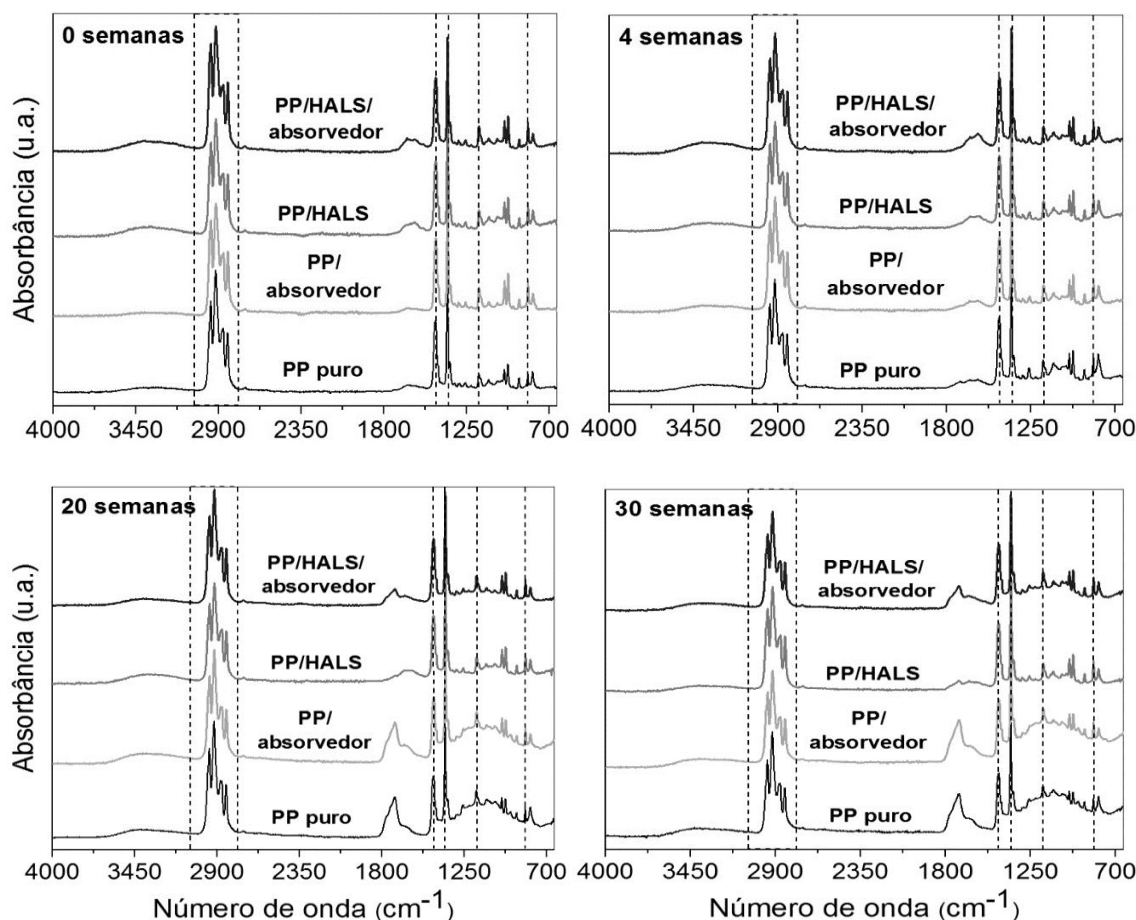


Figura 2. Espectros no infravermelho do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, não expostos e expostos à radiação UV por diferentes períodos de exposição.

Observa-se ainda nos espectros das amostras não expostas a presença de duas bandas discretas, de baixa intensidade, na região entre $3605 - 3104 \text{ cm}^{-1}$ e em torno de 1640 cm^{-1} , associadas à presença de hidroperóxidos e insaturações, respectivamente, provavelmente oriundos da degradação térmica do PP nos equipamentos de mistura e processamento [13,18]. Segundo alguns autores [19-21] a presença destes grupos cromóforos no PP pode iniciar seu processo fotodegradativo, uma vez que a absorção da radiação UV por esses cromóforos gera uma série de reações químicas fotooxidativas e, como subproduto dessas reações, tem-se a formação de grupos carbonila (C=O), principal grupo químico característico da degradação oxidativa do PP. Nos espectros de infravermelho esses grupos localizam-se na faixa entre 1800 e 1600 cm^{-1} [22-24]. Com o aumento do tempo de exposição, observa-se um aumento significativo na intensidade da banda do grupo C=O, para o PP puro e PP/absorvedor quando comparado com a intensidade da referida banda no PP/HALS e PP/HALS/absorvedor. Isto indica que o aditivo HALS e a mistura HALS/absorvedor podem estar desativando ou consumindo os produtos reativos da degradação oxidativa do PP, reduzindo a sua taxa de degradação [25].

Visando quantificar o nível de degradação do PP puro e PP fotoestabilizado, expostos por diferentes tempos de exposição determinou-se o índice de carbonila, como mostrado na Figura 3. Este índice foi calculado de acordo com o reportado no item 2.2.3.1. Observa-se que o PP puro apresenta um discreto aumento no IC, após 4 semanas de exposição, indicando uma baixa taxa de degradação. Após este período, nota-se um aumento progressivo da concentração de grupos carbonila com o tempo de exposição. Contudo, após 20 semanas de exposição nota-se uma estabilização no índice de carbonila. Existem pelo menos duas razões para tal comportamento: 1) como a degradação do PP ocorre preferencialmente pela abstração do átomo de hidrogênio no carbono terciário, a disponibilidade destes locais diminui com o avanço da degradação, podendo chegar a um estado em que a taxa de degradação diminui e 2) alguns grupos carbonila formados durante a fotodegradação são decompostos pela radiação UV, reiniciando o mecanismo de reação oxidativa [26]. Observa-se ainda na Figura 3, um tempo de indução de 4 semanas para o PP/absorvedor e PP/HALS/absorvedor e de 6 semanas para o PP/HALS. Isto indica que a presença de aditivos fotoestabilizantes no PP agem retardando o seu processo de fotodegradação [25,27], especialmente o aditivo HALS. O tempo de indução para a observação da degradação de polímeros está relacionado com diversos fatores, incluindo o consumo de aditivos estabilizantes, difusão de oxigênio para o produto, geração de hidroperóxidos e de outras espécies reativas [28].

À medida que o tempo de exposição aumenta para 10 semanas, observa-se que o PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor exibem aumentos no IC, porém estes aumentos são menores em relação aos do PP puro, indicando menores taxas de degradação, especialmente para o PP/HALS. Isto significa que os aditivos fotoestabilizantes

estão desativando os produtos reativos da degradação do PP ou consumindo os produtos da reação de iniciação, impedindo a sua propagação [27,25]. Contudo, em um período de 15 – 20 semanas, ocorreu um aumento significativo da concentração de grupos carbonila no PP/absorvedor, sendo esta concentração semelhante à apresentada pelo PP puro. Após este período, o IC é ligeiramente superior ao do polímero puro. Tais comportamentos podem ser indicativos do consumo de absorvedor de UV durante o tempo de exposição (nas reações química de estabilização) bem como da sua perda física, por evaporação, devido à difusão para a superfície do polímero durante a exposição [29]. Segundo alguns autores [1,30] o consumo e a perda de aditivos fotoestabilizantes resultam em uma taxa de degradação mais acelerada no polímero. Comportamento semelhante envolvendo o consumo de absorvedor de UV durante a exposição à radiação ultravioleta também é reportado na literatura [31-33]. Por outro lado, percebe-se que não há variações significativas no IC do PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, após 15 – 20 semanas, mantendo-se constante no PP/HALS. Isto indica que o HALS e a mistura HALS/absorvedor estão retardando por certo tempo o processo de degradação do PP, visto que, após 30 semanas, nota-se um aumento na concentração de grupos carbonila, especialmente para o PP/HALS/absorvedor.

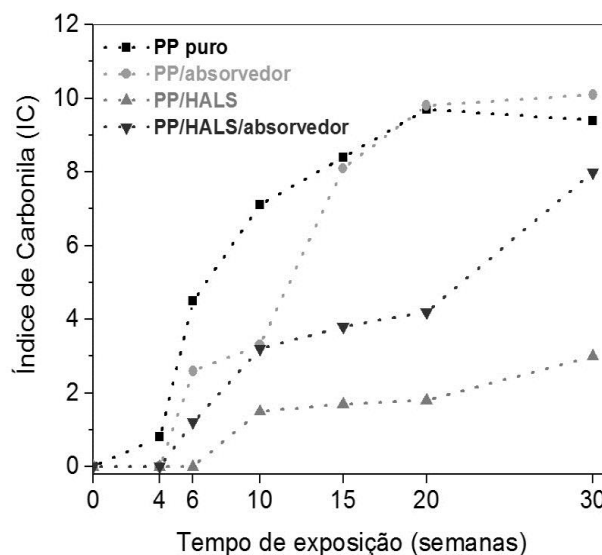


Figura 3. Índice de carbonila em função do tempo de exposição para o PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor.

De uma forma geral, pode-se evidenciar que o PP/HALS e PP/HALS/absorvedor exibem menores taxas de degradação do que o PP/absorvedor, mostrando uma melhor eficiência do aditivo HALS e da combinação HALS/absorvedor na fotoestabilização do PP, em especial, o HALS. A alta eficiência deste aditivo pode ser atribuída a autoregeneração dos radicais nitroxilas (espécies que estão envolvidas no mecanismo de estabilização) bem como a supressão de radicais livres e desativação de hidroperóxidos e grupos carbonila formados durante o processo de fotodegradação [34,27,25].

3.2. Efeito da exposição na cristalinidade do PP

De acordo com a literatura [35,36,19,37] durante o processo de fotodegradação do PP as reações oxidativas na superfície do material levam à cisão de cadeias nas regiões amorfas, liberando pequenos segmentos moleculares. Estes segmentos por possuírem mobilidade suficiente podem se rearranjar em novas estruturas cristalinas, provavelmente sobre cristais pré existentes. Como resultado, tem-se um aumento no grau de cristalinidade do polímero durante a exposição. Tal fenômeno é chamado de *quemi-cristalização* e, devido à densificação, causa fissuramento superficial dos produtos expostos. Para avaliar esse efeito, medidas do grau

de cristalinidade foram realizadas e os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Observa-se um aumento no grau de cristalinidade do PP puro, após 20 semanas de exposição, o qual é atribuído ao fenômeno de *quemi-cristalização*, como resultado da cisão de cadeias. No caso das composições contendo fotoestabilizantes, a cristalinidade também aumenta com o tempo de exposição, sendo este aumento mais significativo para o PP/absorvedor. Esta observação está consistente com os resultados de FTIR, onde foi observado maiores taxas de degradação para o PP/absorvedor quando comparado com o PP/HALS e PP/HALS/absorvedor.

Tabela 1. Variação do grau de cristalinidade após 20 semanas de exposição na superfície do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor.

Tempo de exposição (semanas)	PP puro	PP/absorvedor	PP/HALS	PP/HALS/absorvedor
	Grau de cristalinidade (%)			
0	52	52,8	52,6	52,7
20	56,6	56,7	53,7	55,5

3.3. Fissuramento superficial do PP degradado

A microscopia ótica é uma importante técnica utilizada para avaliar as mudanças ocorridas na superfície dos materiais poliméricos, ocasionadas pela ação da radiação UV [38]. Com esta técnica é possível observar a formação de fissuras superficiais, resultante do fenômeno de *quemi-cristalização*. As micrografias das superfícies moldadas do PP puro expostas à luz UV por diferentes períodos de exposição estão apresentadas na Figura 4. Observa-se que para um período de 4 semanas de exposição, não há a formação de fissuras superficiais no material. Após 6 semanas, nota-se uma discreta formação de microfissuras, distribuídas de forma não homogênea. Com o aumento do tempo de exposição, observa-se fissuras maiores e mais profundas, com padrões lineares e,

distribuídas uniformemente por toda a superfície do material, além de muitas microfissuras. Estas observações estão consistentes com os resultados de FTIR e DRX. Além de prejudicarem a aparência, as fissuras contribuem para a redução nas propriedades mecânicas, como será discutido posteriormente. É importante ressaltar que as fissuras ocorrem perpendicularmente à direção de injeção. Este comportamento pode ser atribuído à orientação molecular nas amostras durante o processamento, onde as linhas de fluxo geradas durante o preenchimento do molde favorecem na formação de fissuras [39]. Análises das superfícies não expostas também foram realizadas, indicando essencialmente as mesmas características das superfícies expostas, conforme também mostrado na Figura 4.

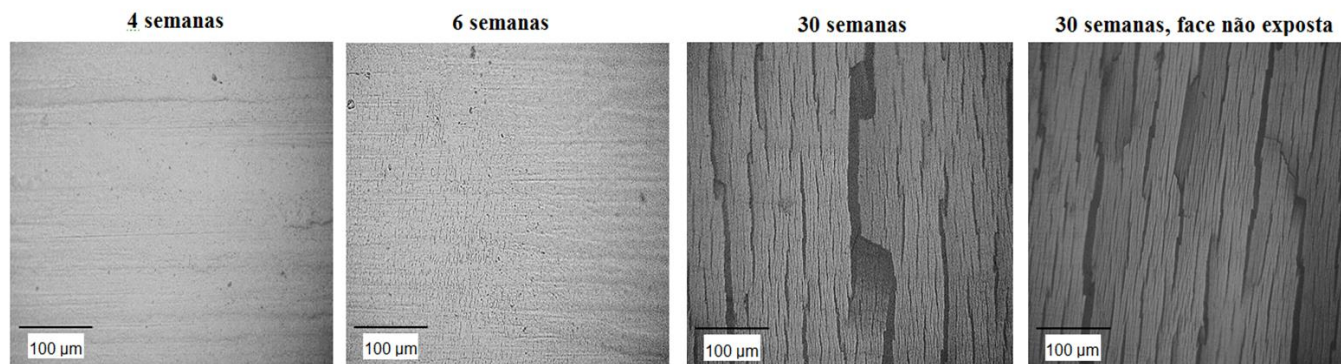


Figura 4. Micrografias das superfícies moldadas do PP puro após diferentes tempos de exposição. A última imagem refere-se a face não exposta do corpo de prova.

As amostras contendo fotoestabilizantes apresentam comportamento coerente com os efeitos degradativos, com muitas fissuras no PP/absorvedor e pouca deterioração no PP/HALS (Figura 5). O PP/HALS/absorvedor apresenta comportamento intermediário, seguindo a tendência observada para a cristalinidade e FTIR. Uma diferença significativa em relação ao PP puro foi que nas faces não

expostas, não se observou a formação de fissuras superficiais, mesmo após 30 semanas de exposição. Isso é atribuído a ação de absorção da radiação UV do aditivo absorvedor, impedindo a penetração de luz para camadas inferiores dos corpos de prova.

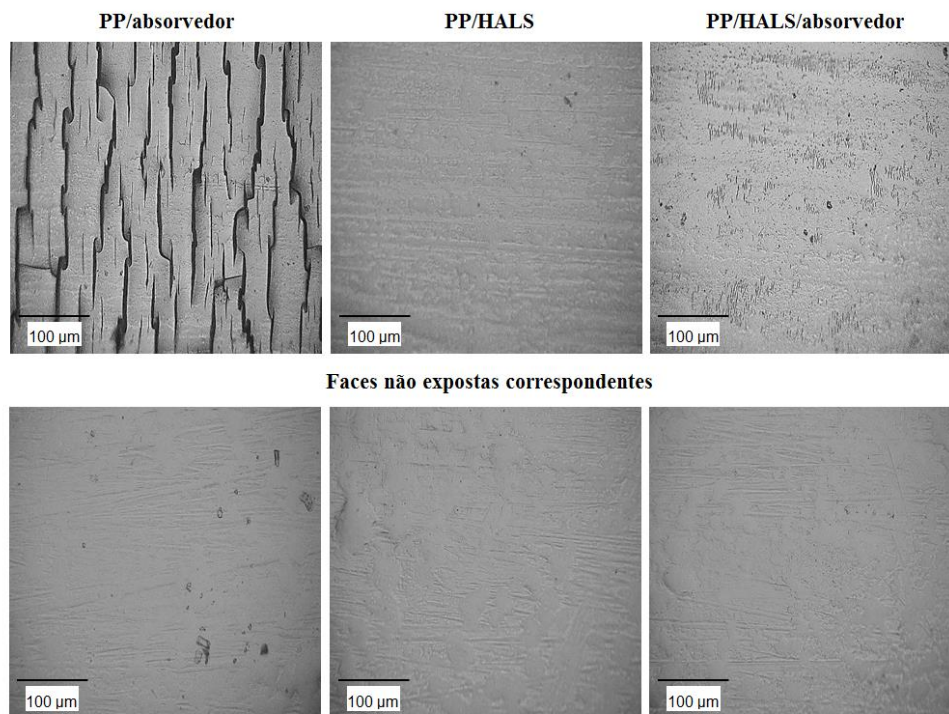


Figura 5. Micrografias das superfícies moldadas das composições contendo fotoestabilizantes após 30 semanas de exposição, mostrando as faces expostas e não expostas.

3.4. Propriedades mecânicas

As modificações químicas e físicas que os materiais poliméricos sofrem durante a fotodegradação afetam as suas propriedades mecânicas de maneira pronunciada, especialmente o alongamento na ruptura e a resistência à tração, que são duas propriedades altamente relevantes na determinação do tempo de vida útil do material. Assim, testes mecânicos sob tração em amostras de PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor foram realizados para avaliar o efeito da fotodegradação e de aditivos fotoestabilizantes no comportamento mecânico do PP e os valores obtidos estão sumarizados na Tabela 2.

Os ensaios de tração dos materiais não expostos mostraram um comportamento altamente dúctil, com estricção e escoamento extensivo do corpo de prova, e ocorrência da ruptura após uma grande deformação, especialmente para o PP contendo os aditivos fotoestabilizantes e a mistura HALS/absorvedor, que apresenta deformação superior a 400 %. Com maior tempo de exposição, observa-se uma redução significativa na resistência à tração e no alongamento do PP

puro, evidenciando um comportamento altamente frágil e a ocorrência de falha catastrófica. Tais comportamentos são atribuídos à cisão de moléculas atadoras nas regiões intra e interesferulíticas devido à ampla presença de impurezas cromóforas nestas regiões, expulsas pelos cristais em crescimento durante a cristalização do PP [40-42]. É sabido que nas proximidades dos grupos cromóforos ocorre uma taxa de fotodegradação consideravelmente maior do que nas demais regiões, uma vez que a fotooxidação não é iniciada diretamente pelas moléculas de PP [36]. Quando o número de moléculas atadoras diminui, cada uma delas deve suportar uma força proporcionalmente maior. Assim, quando estas moléculas se rompem, as trincas são desenvolvidas rapidamente e o material sofre fratura rapidamente [36,43,44,21]. Além do efeito direto da cisão de moléculas atadoras e emaranhados, a formação de fissuras superficiais e o perfil de degradação também tem amplas consequências para a redução das propriedades mecânicas do PP [45]. Esta afirmação corrobora com os resultados apresentados, uma vez que através das imagens de MO (Figura 4) foi observado que ambas as superfícies moldadas do PP puro exibiram fissuras

*Email: marcelo.rabello@ufcg.edu.br (M. S. Rabello)

pronunciadas e distribuídas uniformemente por toda a superfície do material à medida que o tempo de exposição aumentou.

Com relação ao PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, expostos por diferentes períodos de exposição observa-se praticamente a mesma tensão máxima exibida pelos materiais não expostos (Tabela 2). Isto pode ser atribuído à rejeição dos aditivos fotoestabilizantes para as regiões interesferulíticas, evitando a cisão de moléculas atadoras nestas regiões. Estes aditivos podem estar consumindo ou desativando os produtos da reação de degradação, impedindo a sua propagação nessas regiões mecanicamente mais críticas. Isto justifica o porquê do PP/absorvedor, embora tenha apresentado uma taxa de

degradação tão elevada quanto à do PP puro (na face exposta), como reportado por FTIR, apresentar praticamente a mesma resistência à tração quando comparado com o material não exposto. Além disso, a razão para o melhor desempenho mecânico do PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor em relação ao PP puro deve-se ao perfil de degradação, onde foi observado por MO (Figura 5) que apenas a superfície exposta do PP/absorvedor sofreu os efeitos da fotodegradação, enquanto que o PP/HALS não apresentou fissuras em ambas as superfícies e, só após 30 semanas foi observado a presença de microfissuras na superfície exposta do PP/HALS/absorvedor. Os materiais aditivados, portanto, possuem uma substancial fração não degradada ao longo da espessura, oferecendo uma maior resistência mecânica.

Tabela 2. Resistência à tração do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, não expostos e expostos à radiação UV por diferentes tempos de exposição.

Tempo de exposição (semanas)	PP puro	PP/absorvedor	PP/HALS	PP/HALS/absorvedor
	Resistência à tração (MPa)			
0	34 ± 0,1	33,7 ± 0,6	33 ± 0,1	33,4 ± 0,2
4	34 ± 0,1	33,6 ± 0,4	32,5 ± 0,5	32,3 ± 0,1
6	33,5 ± 0,3	33,6 ± 0,1	33,1 ± 0,5	32,8 ± 0,3
10	32,5 ± 0,7	33,5 ± 0,2	33,1 ± 0,1	33,8 ± 0,1
15	26,9 ± 2,7	32,5 ± 0,2	32,5 ± 0,2	32,4 ± 0,1
20	17 ± 2,1	33,1 ± 0,4	33,8 ± 0,1	33,7 ± 0,2
30	14,5 ± 0,5	32,1 ± 0,2	32,6 ± 0,1	32,4 ± 0,3

Observa-se na Tabela 3 que o PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, expostos por diferentes períodos de exposição apresentam pouco alongamento máximo, evidenciando um comportamento menos dúctil quando comparado com os materiais não expostos. Isso resultou na ausência de estricção e escoamento plástico dessas amostras, fato relativamente comum em se tratando de polipropileno,

onde pequenas variações estruturais e/ou de temperatura pode resultar (ou não) na ocorrência de estiramento a frio [46]. De qualquer forma, nota-se que após 4 semanas o aumento no tempo de exposição não resulta em redução nessa propriedade, evidenciando um forte efeito de estabilização das propriedades mecânicas.

Tabela 3. Alongamento na ruptura do PP puro, PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor, não expostos e expostos à radiação UV por diferentes tempos de exposição.

Tempo de exposição (semanas)	PP puro	PP/absorvedor	PP/HALS	PP/HALS/absorvedor
	Alongamento na ruptura (%)			
0	84,3 ± 1,9	547,3 ± 2,1	484,1 ± 2,8	439,6 ± 2,6
4	22 ± 0,8	22,8 ± 0,8	19 ± 0,3	20,2 ± 0,3
6	18 ± 0,7	20,5 ± 0,7	19,8 ± 0,6	20,4 ± 0,8
10	17,2 ± 2	19,7 ± 0,6	19,6 ± 0,3	20,4 ± 0,6
15	9,6 ± 1,3	18,8 ± 0,9	18 ± 0,6	18,4 ± 0,6
20	6,5 ± 0,7	20,8 ± 1,3	18,5 ± 1,7	20,2 ± 0,3
30	5,7 ± 0,2	20,6 ± 0,6	18,7 ± 0,9	18 ± 0,6

Conclusões

Os resultados revelaram que com o tempo de exposição o PP puro apresentou uma alta taxa de degradação com perdas acentuadas nas propriedades mecânicas, mostrando um comportamento altamente frágil e a ocorrência de falha catastrófica. Por outro lado, o PP/absorvedor, PP/HALS e PP/HALS/absorvedor exibiram fratura com pouco alongamento máximo e praticamente a mesma resistência à tração em relação aos referidos materiais não expostos, evidenciando que os aditivos fotoestabilizantes e a mistura HALS/absorvedor são eficientes na estabilização do PP, especialmente o aditivo HALS.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO) pelas análises de FTIR e microscopia ótica.

Referências

- [1] Gugumus, F. Possibilities and limits of synergism with light stabilizers in polyolefins 1. HALS in polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 75 (2), 295-308, 2002.
- [2] Jia, H., Wang, H., Chen, W. The combination effect of hindered amine light stabilizers with UV absorbers on the radiation resistance of polypropylene. *Radiation Physics and Chemistry*, 76 (7), 1179-1188, 2007.
- [3] Cristofoli, K., Brandalise, R. N., Zeni, M. Photostabilized LDPE films with UV absorber and HALS as protection against the Light for ros sparkling wine. *Journal of Food Processing & Technology*, 3, 1-7, 2012.
- [4] López-Vilanova, L., Espí, E., Martínez, I., Fierro, J., Corrales, T., Catalina, F. Photostabilization study of ethylene-butyl acrylate copolymers functionalized in the molten state with hindered amine light stabilizers (HALS). *Polymer Degradation and Stability*, 98 (11), 2146-2152, 2013.
- [5] Chinelatto, M. A., Agnelli, J. A. M., Canevarolo, S. V. Synthesis and photostabilizing performance of a polymeric HALS based on 1, 2, 2, 6, 6-pentamethylpiperidine and vinyl acetate. *Polímeros*, 25 (6), 575-580, 2015.
- [6] Lombardo, P. C., Poli, A. L., Schmitt, C. C. Influência de estabilizantes na degradação foto-oxidativa de filmes de compósitos de SWy-1/poli (óxido de etileno). *Polímeros*, 25 (1), 101-108, 2015.
- [7] Wang, H.-l., Peng, T., Chen, W.-x. The combination effect and mechanism of HALS with antioxidants on the radiation resistance of PP II. The mechanism of the combination effect of HALS with antioxidants. *Polymer Materials Science and Engineering*, 18 (4), 143-146, 2002.
- [8] Decker, C., Biry, S., Zahouily, K. Photostabilisation of organic coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 49 (1), 111-119, 1995.
- [9] Basfar, A. A., Ali, K. I., Mofti, S. UV stability and radiation-crosslinking of linear low density polyethylene and low density polyethylene for greenhouse applications. *Polymer Degradation and Stability*, 82 (2), 229-234, 2003.
- [10] Schurz, J., Zipper, P., Lenz, J. Structural studies on polymers as prerequisites for degradation. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 30 (9-10), 603-619, 1993.
- [11] Rabello, M., White, J. Photodegradation of polypropylene containing a nucleating agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 64 (13), 2505-2517, 1997.
- [12] Livanova, N., Zaikov, G. A scale effect in the durability of oriented narrow polypropylene films during oxidation under load. Fracture model of stressed polypropylene films. *Polymer Degradation and Stability*, 36 (3), 253-259, 1992.
- [13] Cáceres, C. A., Canevarolo, S. V. Degradação do polipropileno durante a extrusão e a geração de compostos orgânicos voláteis. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 19 (1), 79-84, 2009.
- [14] Guerrica-Echevarria, G., Eguiazabal, J., Nazabal, J. Effects of reprocessing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 53 (1), 1-8, 1996.
- [15] Girois, S., Audouin, L., Delprat, P., Verdu, J. Weight loss mechanism in the photooxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 51 (2), 133-141, 1996.
- [16] Carvalho, G. M., Mansur, H. S., Vasconcelos, W. L., Oréfice, R. L. Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 17 (2), 98-103, 2007.
- [17] Kerim, A. F. M., Elagrami, A. M., El-Kalla, E. H. Study of the effect of gamma radiation on the IR spectra of polypropylene. *Isotopenpraxis*, 21, 23-25, 1985.
- [18] Qin, H., Zhang, S., Liu, H., Xie, S., Yang, M., Shen, D. Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 46 (9), 3149-3156, 2005.
- [19] Rabek, J. F. *Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods*. Springer Science & Business Media; 2012.
- [20] Čunko, R., Gambiroža-Jukić, M., Pezelj, E. The influence of light on the thermal decomposition of polypropylene fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 71 (13), 2237-2244, 1999.
- [21] Fechine, G. J. M., dos Santos, J. A. B., Rabello, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. *Química Nova*, 29 (4), 674, 2006.

- [22] Khabbaz, F., Albertsson, A.-C. Rapid test methods for analyzing degradable polyolefins with a pro-oxidant system. *Journal of Applied Polymer Science*, 79 (12), 2309-2316, 2001.
- [23] Pandey, J. K., Ahmad, A., Singh, R. Ecofriendly behavior of host matrix in composites prepared from agro-waste and polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (4), 1009-1017, 2003.
- [24] Pinheiro, L. A., Bitencourt, C. S., Pessan, L. A., Canevarolo, S. V. Morphological parameters of PP/PA6 blend measured in-line during extrusion. *Macromolecular Symposia*, 245 (1), 347-354, 2006.
- [25] Paoli, M. A. d. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. São Paulo: Artliber 2009.
- [26] Rabello, M. S. The properties and crystallization behaviour of photo-degraded polypropylene [Thesis]. Newcastle upon Tyne: University of Newcastle; 1996.
- [27] Pas, S. J., Tuomisto, F., Saarinen, K., Ammala, A., Turney, T. W., Hill, A. J. Stabiliser distribution and efficiency examined by depth profiling polypropylene using a positron beam. *Surface Science*, 601 (24), 5750-5756, 2007.
- [28] Feller, R. L. *Accelerated aging: photochemical and thermal aspects*. Getty Publications; 1995.
- [29] Chiellini, E., Corti, A., D'antone, S., Baciú, R. Oxobiodegradable carbon backbone polymers—oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 91 (11), 2739-2747, 2006.
- [30] Dobashi, Y., Ohkatsu, Y. Dependence of ultraviolet absorbers' performance on ultraviolet wavelength. *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2), 436-447, 2008.
- [31] Pickett, J. E. Calculation of the efficiency of ultraviolet screeners in plastics. *Journal of Applied Polymer Science*, 33 (2), 525-531, 1987.
- [32] Maria, R., Rode, K., Brüll, R., Dorbath, F., Baudrit, B., Bastian, M., Brendlé, E. Monitoring the influence of different weathering conditions on polyethylene pipes by IR-microscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 96 (10), 1901-1910, 2011.
- [33] Hoekstra, H., Spormaker, J., Breen, J., Audouin, L., Verdu, J. UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physico-chemical characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 49 (2), 251-262, 1995.
- [34] Rabello, M. *Aditivação de Polímeros*. Artliber Editora; 2000.
- [35] Scott, G. *Degradable polymers: principles and applications*, vol 2. Springer Science & Business Media; 2013.
- [36] Carlsson, D., Wiles, D. The photooxidative degradation of polypropylene. Part I. Photooxidation and photoinitiation processes. *Journal of Macromolecular Science: Reviews in Macromolecular Chemistry*, 14 (1), 65-106, 1976.
- [37] Rabello, M. S., White, J. R. Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene -I. Chemi-crystallization. *Polymer*, 38 (26), 6379-6387, 1997.
- [38] Cho, S., Choi, W. Solid-phase photocatalytic degradation of PVC-TiO₂ polymer composites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 143 (2), 221-228, 2001.
- [39] Rabello, M. S., White, J. R. Photodegradation of polypropylene mouldings containing weld lines: mechanical properties and surface cracking. *Plastics rubber and composites processing and applications*, 25 (5), 237-248, 1996.
- [40] Pabiot, J., Verdu, J. The change in mechanical behavior of linear polymers during photochemical aging. *Polymer Engineering & Science*, 21 (1), 32-38, 1981.
- [41] Kagiya, T., Nishimoto, S., Watanabe, Y., Kato, M. Importance of the amorphous fraction of polypropylene in the resistance to radiation-induced oxidative degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 12 (3), 261-275, 1985.
- [42] Calvert, P., Ryan, T. Reversible secondary crystallization during cooling of polypropylene. *Polymer*, 25 (7), 921-926, 1984.
- [43] Ogier, L., Rabello, M., White, J. Influence of morphology and surface preparation on the weatherability of polypropylene. *Journal of Materials Science*, 30 (9), 2364-2376, 1995.
- [44] Rabello, M., Tocchetto, R., Barros, L., d'Almeida, J., White, J. Weathering of polypropylene composites containing weldlines. *Plastics, Rubber and Composites*, 30 (3), 132-140, 2001.
- [45] Rabello, M. S., White, J. R. Fotodegradação do polipropileno. Um processo essencialmente heterogêneo. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 7 (2), 47-57, 1997.
- [46] Young, R. J. *Introduction to Polymers*. London: Chapman; 1983.