

## Controle da fotodegradação de PP pigmentado pelo uso de fotoestabilizantes

R. S. F. Brito<sup>1</sup>, S. M. L. Silva<sup>1</sup>, M. S. Rabello<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-900, Campina Grande – Paraíba

(Recebido em 18/11/2016; revisado em 02/02/2017; aceito em 13/03/2017)  
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

A fotodegradação de polipropileno (PP) pigmentado tem sido pouco explorada na literatura científica, precisando de um melhor entendimento e busca de otimização de composições, principalmente para aplicações externas desse polímero. No presente trabalho filmes extrudados de PP aditivado com pigmento orgânico vermelho foram fotoestabilizados com um absorvedor de UV (Tinuvín 326) e uma amina estericamente bloqueada – HALS (Chimassorb 2020). Os filmes obtidos foram expostos em câmara de ultravioleta por períodos de até 15 semanas e os efeitos dos fotoestabilizantes na degradação química do PP pigmentado foram acompanhados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), colorimetria, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e propriedades mecânicas (tração). A degradação oxidativa do PP foi quantificada pelo índice de carbonila, tendo indicado que o pigmento foi eficiente em retardar o envelhecimento do PP, em especial quando combinado com o fotoestabilizante HALS. Esses resultados foram consistentes com as demais caracterizações, como medidas de colorimetria, onde essas combinações apresentaram menor alteração nas tonalidades dos componentes de cor. Os resultados de propriedades mecânicas mostraram que as composições contendo HALS apresentaram desempenho superior, especialmente quando em conjunto com os pigmentos, evidenciando uma combinação favorável de efeitos por períodos de até 15 semanas.

**Palavras-chave:** degradação; polipropileno; pigmento; fotoestabilizantes.

### Abstract:

The photodegradation behavior of polypropylene (PP) containing pigments has not been widely investigated and, therefore, a better understanding and seek for optimum composition are required when outdoors use is involved. In the current work, extruded films of PP with red pigment were photo-stabilized with a UV absorber (Tinuvín 326) and a hindered amine light stabilizer – HALS (Chimassorb 2020). The films were exposed in an ultraviolet chamber for periods of up to 15 weeks and the effects were followed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), colorimetric, optical microscopy (MO), scanning electron microscopy (SEM) and tensile mechanical properties. The extent of oxidative degradation was quantified by carbonyl index, and this indicated the pigment was efficient in retarding the weathering of PP, especially when combined with HALS. These results were consistent with the other characterization procedures like the color measurement that showed fewer changes in color components. The results for mechanical properties revealed that the films containing HALS had a better performance, especially when the pigments were present, proving a preferred combination for exposure up to 15 weeks.

**Keywords:** degradation; polypropylene; pigment; photostabilizers

## 1. Introdução

O polipropileno (PP) é um polímero semicristalino conhecido comercialmente por apresentar um bom balanço de propriedades, que inclui: elevada resistência química, razoável ductilidade, boa rigidez, baixa densidade e excelente processabilidade. Como resultado, suas aplicações industriais são bastante diversificadas, envolvendo artigos de uso geral como embalagens, brinquedos e produtos de uso doméstico, como também componentes onde se exige elevado desempenho, tais como artefatos da indústria automotiva, produtos hospitalares, caixas de baterias, tubulações industriais, etc. Em muitas dessas situações práticas o PP está

sujeito a condições que levam à deterioração de suas propriedades em serviço, como resultado de processos degradativos. Devido à existência de um carbono terciário na sua estrutura química, o polipropileno é especialmente vulnerável à degradação oxidativa, que ocorre principalmente em temperaturas elevadas e na presença de radiação ultravioleta[1]. Essa é uma das maiores limitações do polipropileno, que o torna extremamente dependente de aditivos estabilizantes, como os antioxidantes térmicos, fotoestabilizantes e desativadores de metais[2].

A degradação de polímeros pode ser iniciada diretamente pela presença de pontos vulneráveis na cadeia, como insaturações e grupos laterais, ou a partir de elementos

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

estranhos, como resíduos de catalisadores, impurezas oriundas do processamento ou aditivos presentes[3]. Uma vez iniciada, as reações de degradação ocorrem por um mecanismo autocatalítico que, na presença de oxigênio, tende a se propagar com velocidade crescente. Esses processos estão muito bem estabelecidos na literatura, com inúmeros estudos envolvendo os mais diversos polímeros, incluindo o polipropileno (por exemplo, [4-6]). Alguns dos presentes autores apresentaram contribuição nessa área, com estudos sobre a fotodegradação [7-9] e termodegradação[10] do PP. No caso de aditivos presentes, estes podem atuar como (i) retardantes da degradação, limitando a difusão de oxigênio ou bloqueando a passagem da radiação ultravioleta [11]ou (ii) acelerando a degradação, caso sejam fontes geradoras de radicais livres [12] ou contenham sítios potencialmente ativos [13, 14].

Especificamente no caso de pigmentos, os livros texto e as fichas técnicas dos fabricantes geralmente mostram suas limitações de aplicações em uso externo devido à alteração na estrutura química da molécula do aditivo ou mesmo pela possibilidade deste iniciar a degradação do polímero-matriz [15]. Isso é especialmente crítico no caso de pigmentos orgânicos. Por outro lado, existem registros de ação de pigmentos, especialmente o dióxido de titânio e o negro de fumo, como protetores dos efeitos da fotodegradação [16-19], possivelmente pelo bloqueio da radiação ultravioleta. Curiosamente, esse tema é pouco reportado na literatura científica, com um número bastante restrito de artigos que lidam com a degradação (e estabilização) de polímeros contendo pigmentos além do dióxido de titânio ou negro de fumo. A importância da investigação é, evidentemente, maior no caso de produtos coloridos que necessitam apresentar uma vida longa em aplicações externas. Nesses casos, a utilização de aditivos fotoestabilizantes é obrigatória, mas o desempenho destes pode ser alterado na presença de pigmentos, seja por efeitos sinérgicos ou antagônicos [20-22]. Assim, pode-se considerar que a fotoestabilização de sistemas poliméricos pigmentados ainda carece de um melhor entendimento e busca de otimização de composições para a vida útil compatível com as demandas da sociedade. Pela maior vulnerabilidade do PP em aplicações externas, essa necessidade é ainda mais premente.

Este trabalho teve como objetivo investigar a fotodegradação de filmes de polipropileno pigmentado na presença de dois fotoestabilizantes: um absorvedor de UV e uma amina estericamente bloqueada (HALS). Para isso, filmes extrudados foram expostos em câmara de ultravioleta por diversos tempos e os efeitos degradativos foram avaliados.

## 2. Materiais e Método

### 2.1 Materiais

O polipropileno utilizado foi oPP H301 fornecido pela Braskem, com índice de fluidez de 10 g/10min (230°C/2,16 Kg). Segundo o fabricante, trata-se de um *grade* aditivado

para uso geral, podendo ser utilizado tanto para injeção quanto para extrusão. Os aditivos fotoestabilizantes, foram escolhidos de forma a proporcionar uma boa proteção ao polipropileno, sendo um absorvedor de UV Tinuvin 326 e um do tipo amina estericamente bloqueada (HALS) Chimassorb® 2020, ambos fabricados pela Basf S.A. O pigmento orgânico foi o IrgaliteRed 2BSP do tipo Azo 2B produzido pela Basf S.A e recomendado para uso em poliolefinas. As estruturas químicas dos fotoestabilizantes estão mostrados nas Figuras 1 e 2.

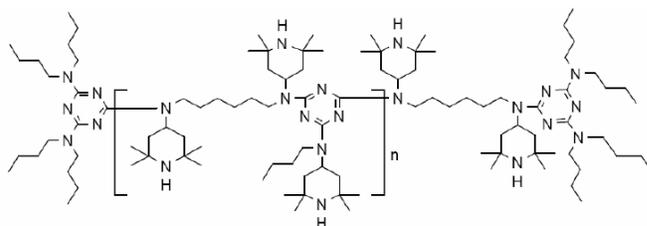


Figura 1. Estrutura oligomérica do HALS Chimassorb® 2020.

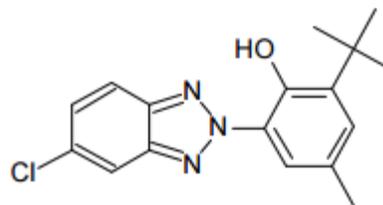


Figura 2. Estrutura química do absorvedor de UV Tinuvin 326.

## 2.2 Metodologia

### 2.2.1 Preparação das amostras e exposição

Neste trabalho se fez a opção de utilizar os corpos de prova na forma de filmes. Essa escolha visou maximizar os efeitos degradativos causados pela radiação ultravioleta, reduzindo a influência da espessura e, como consequência, da heterogeneidade da degradação ao longo da profundidade que ocorre, por exemplo, com corpos de prova injetados [8]. Filmes planos de PP não aditivado e aditivado, com espessura aproximada de 50 µm, foram produzidos em extrusora *Chill-Roll* 16 da AX Plásticos, operando a 180°C na zona de alimentação e 200°C nas demais zonas, torque de 44 N/m e velocidade de rosca de 70 rpm.

Para a produção dos filmes contendo fotoestabilizantes e pigmentos, antes da extrusão foi realizada uma pré mistura do PP com os aditivos (cujas quantidades estão especificadas na Tabela 1), em um misturador interno de laboratório (Rheomix 600), operando com rotores do tipo *roller*, a uma temperatura de 180°C e 60 rpm por 10 minutos. As misturas obtidas foram trituradas em moinho de facas e em seguida processadas na extrusora *Chill-Roll*, operando nas condições descritas acima.

Tabela 1. Composição dos filmes preparados em pcr (partes por cem de resina).

Amostra	Teor (pcr)				Código
	PP	Tinuvin 326	HALS	Pigmento	
Polipropileno	100	-	-	-	PP
Polipropileno /Tinuvin326	100	0,5	-	-	PP <sub>T</sub>
Polipropileno /HALS	100	-	0,5	-	PP <sub>H</sub>
Polipropileno /Pigmento	100	-	-	0,15	PP <sub>P</sub>
Polipropileno /Pigmento/ Tinuvin326	100	0,5	-	0,15	PP <sub>PT</sub>
Polipropileno /Pigmento/ HALS	100	-	0,5	0,15	PP <sub>PH</sub>

Os filmes obtidos foram cortados nas dimensões de 10cm x1,5cm mantendo-se a direção de extrusão sempre ao longo do eixo maior do corpo de prova e montados em suportes conforme Figura 3. Os cortes foram feitos antes da exposição para evitar formação de fissuras laterais durante o corte dos filmes degradados. Os suportes com as amostras foram colocados em dispositivo de exposição contendo quatro lâmpadas fluorescentes (Philips R-UVA TL 80W/10R) para simular a luz solar natural. Essas lâmpadas são utilizadas para bronzeamento artificial e possuem emissão predominantemente do tipo UVA. A distância suporte-lâmpada foi ajustada para manter a radiação em 0,15 mW/cm<sup>2</sup>. Após tempos variados, as amostras foram retiradas e caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), colorimetria, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e propriedades mecânicas (tração).

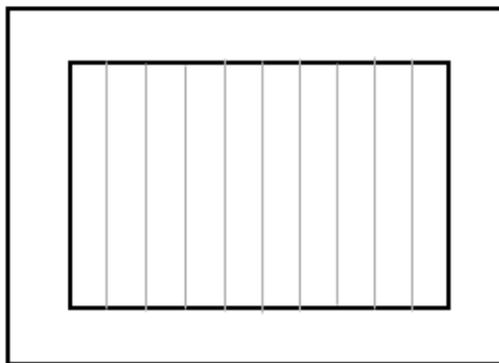


Figura 3. Suporte utilizado para alocação das amostras na câmara de envelhecimento.

## 2.2.2 Caracterização

As análises de FTIR foram conduzidas em espectrofotômetro SPECTRUM 400 da Perkin Elmer com varredura de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup> operando em transmissão. A partir dos espectros de FTIR foi possível calcular o índice de carbonila(CI), pela razão entre a banda correspondente aos grupos carbonila (na faixa 1700–1800 cm<sup>-1</sup>) e uma banda de referência que não seja alterada pela fotodegradação. Neste trabalho adotou-se a banda de referência como aquela centrada em 2720 cm<sup>-1</sup> [23]. Embora o índice de carbonila venha sendo utilizado por décadas como um parâmetro para quantificar a degradação oxidativa do polipropileno, alguns autores têm proposto outros índices [24].

A variação de coloração dos filmes não envelhecidos e envelhecidos foi determinada utilizando um analisador de cor portátil ACR-1023 da Instrutherm equipado com um sensor externo de geometria de medição de cor de 45°/0°, ou seja, a amostra foi iluminada em 45 graus na superfície e a luz refletida medida em 0 grau. As medições obtidas nas escalas RGB, vermelho, verde e azul (red, green e blue), de 0 a 1023 foram registradas.

As análises de microscopia ótica (MO) foram conduzidas em equipamento Hirox DIGITAL MICROSCOPE KH-1300 operando no modo de transmissão, e as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em microscópio Tescan, modelo Vega3. Para as análises de MEV as amostras foram fixadas em uma fita de carbono e recobertas com uma camada fina de ouro.

Os testes em tração foram conduzidos em máquina universal de ensaios Emic (DL1000), com célula de carga de 20 kgf operando a uma velocidade de 5 mm/min com distância entre garras de 50 mm (ASTM D882-95). Corpos de prova de comprimento de 100 mm; largura de 15 mm e espessura na faixa de 50 µm foram empregados para o teste. Os ensaios foram conduzidos à temperatura de 23°C e uma média de 5 corpos de prova foi empregada para cada composição.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A Figura 4 mostra os espectros de FTIR dos filmes, não expostos e envelhecidos durante 8 e 15 semanas, do PP puro (PP), PP fotoestabilizado (PP<sub>T</sub> e PP<sub>H</sub>), PP pigmentado (PP<sub>P</sub>) e PP com a combinação de fotoestabilizante/pigmento (PP<sub>PT</sub> e PP<sub>PH</sub>). Todas as amostras apresentaram bandas de absorção características de ligações CH presentes no polipropileno, ou seja, estiramento de grupos CH/CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> entre 2850 e 2980 cm<sup>-1</sup>, deformação angular de grupos CH<sub>3</sub> em 1354 e 1460 cm<sup>-1</sup>, estiramento de ligações C-C em 1167 cm<sup>-1</sup> e deformação angular dos grupos C-H em 890 cm<sup>-1</sup> [25]. A degradação oxidativa do PP caracteriza-se pela formação de grupos carbonila, sendo este o principal parâmetro de quantificação de sua degradação química uma vez que não são eliminados em reações posteriores[3]. Nota-se nos espectros que os filmes não expostos não apresentaram a banda característica

da carbonila (em  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ ), indicando que o processamento não causou degradação oxidativa suficiente para formar grupos carbonila detectáveis. Por outro lado, os filmes expostos à radiação ultravioleta apresentaram as bandas típicas de grupos carbonila, confirmando a ocorrência de degradação nessas amostras. A partir dos espectros, o índice de carbonila foi calculado como uma forma de quantificar a degradação química do PP e os resultados estão mostrados na Figura 5.

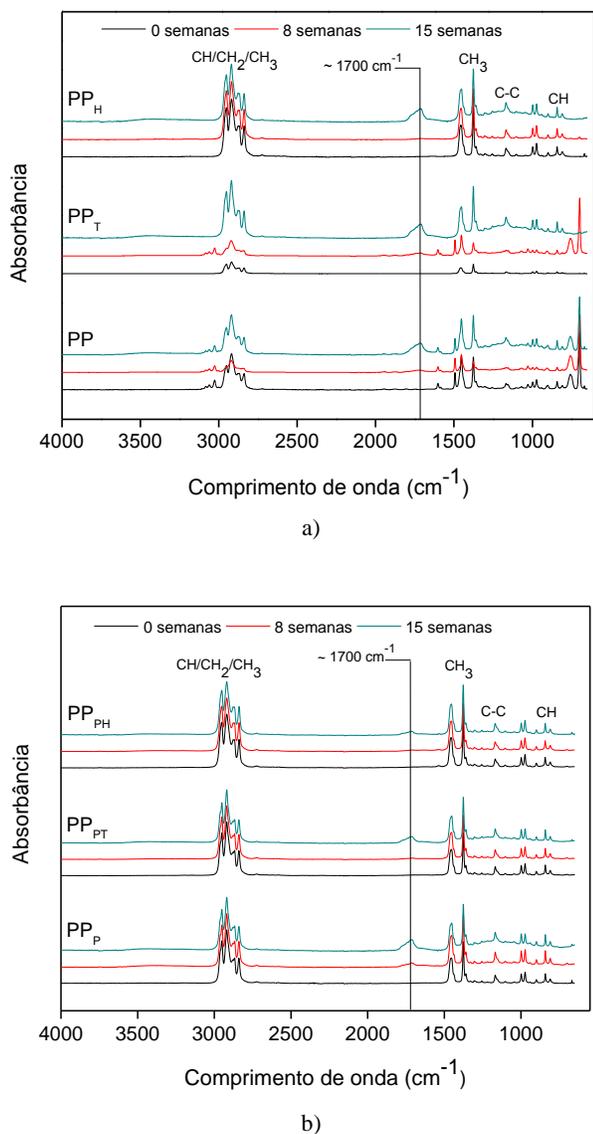


Figura 4. Espectros de FTIR dos filmes (a) PP puro (PP) e PP fotoestabilizado (PP<sub>T</sub> e PP<sub>H</sub>) não envelhecidos e envelhecidos durante 8 e 15 semanas. (b) PP pigmentado (PP<sub>P</sub>) e PP com a combinação de fotoestabilizante/pigmento (PP<sub>PT</sub> e PP<sub>PH</sub>).

Nota-se que o filme padrão (PP sem aditivos adicionais) apresentou uma maior extensão de degradação química, com elevados valores de índice de carbonila já com 8 semanas de exposição. Comparando-se os dois tipos de fotoestabilizantes, o HALS apresentou uma eficiência mais elevada, fato bem

estabelecido na literatura [15]. Destaca-se nos resultados da Figura 5 uma boa eficiência do pigmento para retardar a degradação do PP, em especial quando combinado com os fotoestabilizantes. Uma vez que a fotodegradação do PP é iniciada a partir da incidência de luz e sua ação sobre grupos cromóforos, acredita-se que a maior opacidade nos filmes presença do pigmento dificulta a passagem de luz UV iniciar a degradação. Isso é especialmente importante 76 tempos menores de exposição (8 semanas). Portanto, combinação pigmento-fotoestabilizante parece conferir um efeito sinérgico com ação de proteção por mais de um mecanismo: (i) absorção de UV juntamente com bloqueio de UV no caso da combinação absorvedor- pigmento ou (ii) ação antioxidante juntamente com bloqueio de UV no caso da combinação HALS-pigmento. Efeito sinérgico da combinação de HALS com pigmento também foi observado anteriormente [17, 26].

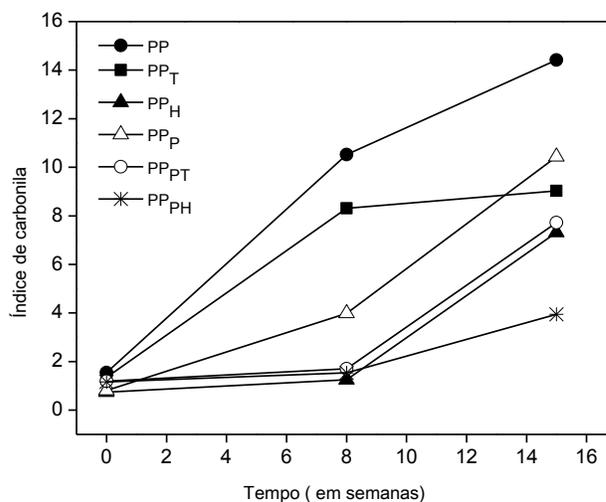


Figura 5. Índice de carbonila obtido a partir de FTIR dos filmes, não envelhecidos e envelhecidos durante 8 e 15 semanas, do PP puro (PP), PP fotoestabilizado (PP<sub>T</sub> e PP<sub>H</sub>), PP pigmentado (PP<sub>P</sub>) e PP com a combinação de fotoestabilizante/pigmento (PP<sub>PT</sub> e PP<sub>PH</sub>).

### 3.2 Colorimetria

Na Figura 6 estão mostrados os valores na escala RGB (vermelho, verde e azul), obtidos a partir da caracterização colorimétrica dos filmes de PP, não expostos e envelhecidos por 8 e 15 semanas. Esses resultados indicam as alterações nas tonalidades dos componentes de cor em função da exposição. Com a degradação, dois efeitos podem impactar nesses componentes: (i) formação de grupos cromóforos, como carbonila, hidroperóxido, éster, etc., que apresentam absorção seletiva no espectro visível e (ii) fissuramento superficial, que causa reflexão em todos os comprimentos de onda, reduzindo a seletividade de absorção. Esse último efeito tem como consequência conhecida o embranquecimento de peças plásticas degradadas [27].

Observa-se na Figura 6 uma alteração significativa nos valores da escala RGB, especialmente para o PP puro e suas composições com absorvedor de UV e com pigmento. A

amostra que apresentou menor alteração com o envelhecimento acelerado foi a que continha HALS, fato consistente com os resultados de índice de carbonila.

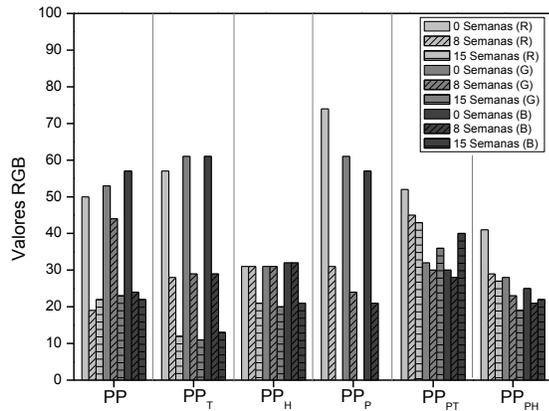


Figura 6. Valores de RGB dos filmes de PP, não envelhecidos e envelhecidos durante 8 e 15 semanas, obtidos a partir da caracterização colorimétrica.

Os valores obtidos com as amostras contendo pigmento foram consideravelmente alterados com a exposição, e os efeitos degradativos da combinação do pigmento com HALS foram superiores à formulação contendo apenas HALS, o que diverge dos resultados de índice de carbonila. Esse fato pode ser explicado pelo tipo efeito da degradação medido em cada instrumento. Por FTIR se tem a extensão da degradação oxidativa, quantificada pela presença dos grupos carbonila no PP, enquanto que por colorimetria se mede a alteração na cor do produto, que, evidentemente, pode ocorrer sem que haja reações químicas oxidativas. No caso de pigmentos orgânicos, como os utilizados neste trabalho, é sabido que pequenas

alterações na sua estrutura química, como rearranjos moleculares, altera a tonalidade de cor [28] mesmo sem a ocorrência de cisões moleculares. Isso explica a maior sensibilidade fotoquímica das composições contendo HALS e pigmento em comparação com as composições apenas com HALS. Outro efeito que pode também ocorrer durante a exposição seria a migração das moléculas de pigmento para a superfície e posterior eliminação por evaporação ou arraste [25].

### 3.3 Microestrutura dos filmes

A Figura 7 mostra imagens obtidas por microscopia ótica de alguns filmes expostos por 15 semanas. Os filmes não expostos e expostos por 8 semanas não apresentaram evidências da degradação superficial do material, para todas as composições estudadas, exceto o PP puro, com a presença de várias fissuras. O nível de deterioração do PP puro exposto por 15 semanas foi tão intenso que não foi possível a sua manipulação para a realização do ensaio. Os demais filmes apresentam a mesma tendência de danos observada pelas técnicas anteriores, com uma maior proteção oferecida pelo HALS. Em algumas amostras o fissuramento superficial foi intenso, como as contendo absorvedor de UV.

A formação de fissuras em polímeros durante o processo degradativo é resultado de aumento da cristalinidade que ocorre devido a um rearranjo de segmentos moleculares que foram liberados por reações de cisão de cadeia. Esses segmentos se agrupam aos cristais pre-existentes mantendo-se a mesma orientação cristalográfica, um processo chamado de quemi-cristalização [29]. As imagens obtidas por MEV mostram essencialmente as mesmas características anteriores, mas com aumentos maiores e melhor profundidade de campo (Figura 8).

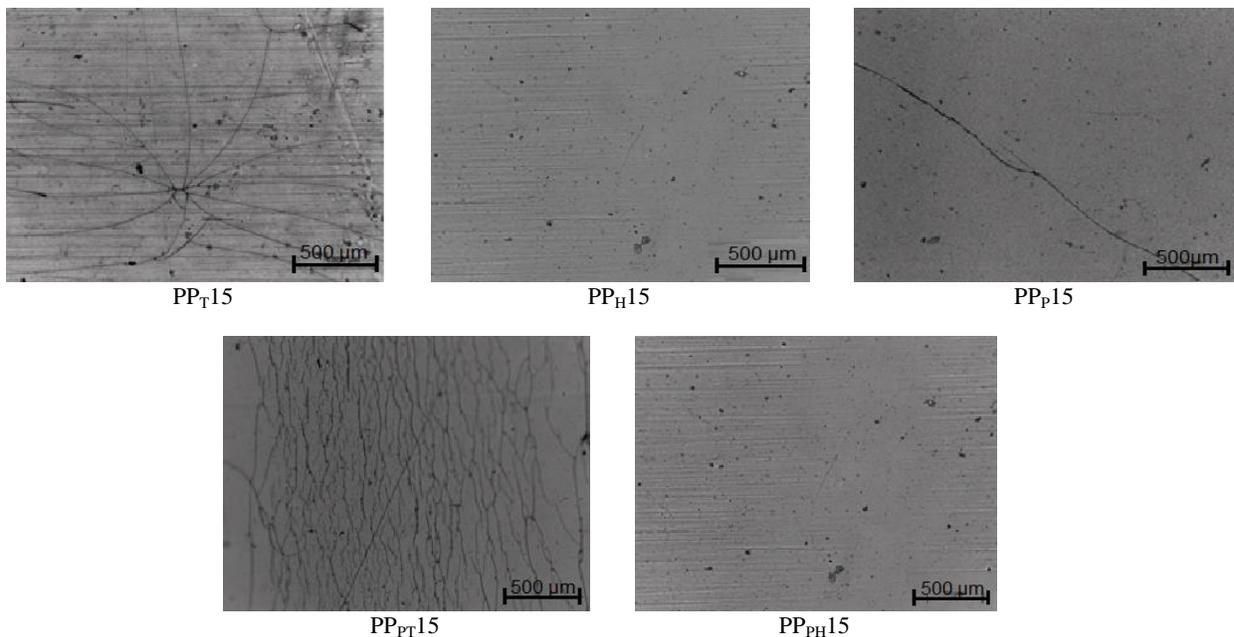


Figura 7. Micrografia superficial dos filmes expostos por 15 semanas.

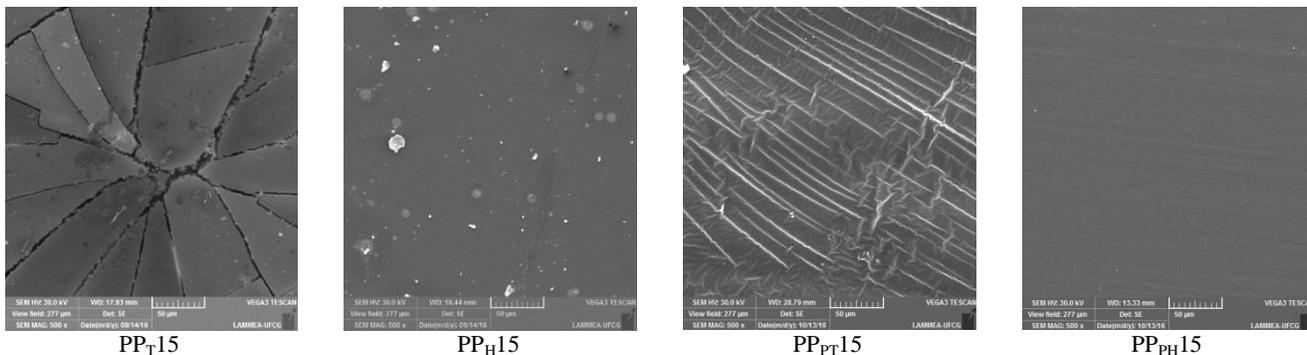


Figura 8. Micrografia dos filmes de PP, não envelhecidos e envelhecidos durante 8 e 15 semanas.

### 3.4 Propriedades Mecânicas

Os valores de resistência a tração dos filmes de PP não envelhecidos e envelhecidos durante 8 e 15 semanas estão apresentados na Figura 9. Observa-se que a resistência à tração do material não exposto não foi alterada com a adição dos fotoestabilizantes. Entretanto, quando adicionado o pigmento, houve um aumento nesse valor para o PP e PP contendo absorvedor de UV, sugerindo que o mesmo possa ter atuado como agente de nucleação, que é comum ocorrer no caso do polipropileno[30, 31]. Essa mesma tendência não foi observada para o filme contendo HALS.

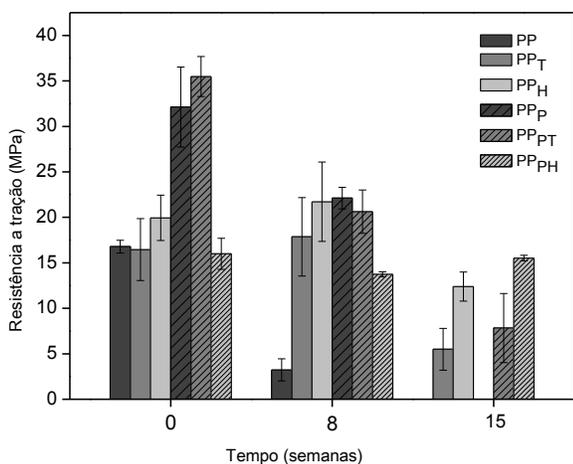


Figura 9. Efeito da adição de aditivos fotoestabilizantes e pigmento nas propriedades de resistência a tração dos filmes de PP não envelhecidos e envelhecidos.

O filme de PP não estabilizado apresentou significativa redução na resistência tênsil em 8 semanas de exposição. Após 15 semanas, a fragilização foi tão intensa que não foi possível realizar os ensaios mecânicos pela impossibilidade de manipulação dos mesmos. Os filmes contendo aditivos mostraram-se mais estáveis, com pequena redução na resistência em 8 semanas e uma redução mais drástica em 15 semanas. Essa tendência está consistente com a extensão da degradação química, avaliada pela presença dos grupos

carbonila (Figura 5). Os filmes contendo pigmento e fotoestabilizantes, novamente, apresentaram desempenho superior, evidenciando uma combinação favorável de efeitos, enquanto que os filmes fotoestabilizados mantiveram-se estáveis. A presença apenas de pigmento no PP também levou a uma redução significativa na resistência após 15 semanas, impossibilitando a realização dos ensaios para esta condição.

Com relação aos valores de alongamento na ruptura para os filmes não expostos, observou-se que com a adição de fotoestabilizantes não se obteve mudanças significativas, porém quando adicionado o pigmento os resultados se mostraram diferentes, houve uma redução no alongamento, exceto para a composição contendo HALS, isto pode estar associado a ação nucleante do pigmento, que teria resultado em maior cristalinidade. Estes dados estão apresentados na Figura 10.

O alongamento é considerado a propriedade mecânica mais sensível aos efeitos da degradação [8] e os resultados da Figura 10 evidenciam isso. Para os filmes de PP expostos por 8 semanas houve uma redução significativa desses valores, exceto para os filmes contendo HALS e pigmento em que o alongamento mantém-se relativamente estável por até 15 semanas.

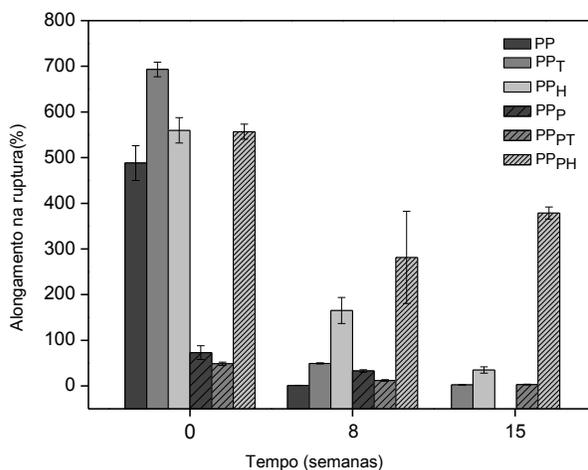


Figura 10. Efeito da adição de aditivos fotoestabilizantes e pigmento nas propriedades de alongamento.

## Conclusão

As análises realizadas para avaliar a fotodegradação do PP pigmentado na presença dos fotoestabilizantes (Tinuvine Chimassorb 2020) mostraram que o pigmento foi eficiente em retardar a degradação do PP, em especial quando combinado com o fotoestabilizante HALS (Chimassorb 2020), conforme dados de índice de carbonila. Da mesma forma, apresentaram menor alteração nas tonalidades dos componentes de cor em função do envelhecimento acelerado; não se observou evidências da degradação superficial (MO e MEV) e os valores de resistência à tração e alongamento para esta composição apresentaram desempenho superior, indicando que esta combinação foi favorável na estabilização do PP exposto por períodos de até 15 semanas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq – Brazil) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES - Brazil) pelo apoio financeiro e a Braskem e Basf S.A pelo fornecimento dos materiais. Agradecemos também ao Certbio (UFCG) pela realização de ensaios de FTIR e microscopia ótica.

## Referências Bibliográficas

- [1] Allen, N. S. The Degradation and Stabilisation of Polyolefins. London: Applied Science; 1983.
- [2] De Paoli, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. São Paulo: Artliber; 2009.
- [3] Carlsson, D., Wiles, D. The photooxidative degradation of polypropylene. Part I. Photooxidation and photoinitiation processes. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 14, 65-106, 1976.
- [4] Allen, N. S., Padron, A. C., Henman, T. J. The Photo-Stabilisation of Polypropylene: a Review. *Polymer Degradation and Stability*, 13, 31-76, 1985.
- [5] Carlsson, D. J., Grattan, D. W., Suprunchuk, T., Wiles, D. M. The Photodegradation of Polypropylene. IV. UV Stabilizer Decomposition. *Journal of Applied Polymer Science*, 22, 2217-28, 1978.
- [6] Girois, S., Audouin, L., Verdu, J., Delprat, P., Marot, G. Molecular Weight changes during the Photooxidation of Isotactic Polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 51, 125-32, 1996.
- [7] Navarro, R. F., d'Almeida, J. R. M., Rabello, M. S. Elastic properties of degraded polypropylene. *Journal of Materials Science*, 42, 2167-74, 2007.
- [8] Rabello, M. S., White, J. R. The Role of Physical Structure and Morphology on the Photodegradation Behaviour of Polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 56, 55-73, 1997.
- [9] Rabello, M. S., White, J. R. Photodegradation of Polypropylene Containing a Nucleating Agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 2505-17, 1997.
- [10] Ramos, F. G. R., Melo, T. J. A., Rabello, M. S., Silva, S. M. L. Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. *Polymer Degradation and Stability*, 89, 383-92, 2005.
- [11] Rabello, M., White, J. Photodegradation of talc-filled polypropylene. *Polymer Composites*, 17, 691-704, 1996.
- [12] Zaikov, G. E., Polishchuk, A. Y. New aspects of the problem of the ageing and stabilisation of polymers. *Russian Chemical Reviews*, 62, 603-23, 1993.
- [13] Ramos Filho, F. G., Mélo, T. J. A., Rabello, M. S., Silva, S. M. Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. *Polymer Degradation and Stability*, 89, 383-92, 2005.
- [14] Ben Hadj Salah, H., Ben Daly, H., Denault, J., Perrin, F. UV degradation of clay-reinforced polypropylene nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 2016.
- [15] Zweifel, H. *Plastics Additives Handbook*. Munich: Hanser; 2001.
- [16] Hulme, A., Mills, N. J. The Analysis of Weathering Tests on Industrial Helmets Moulded from Coloured Polyethylene. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, 22, 285-303, 1994.
- [17] White, J. R., Shyichuk, A. V., Turton, T. J., Syrotynska, I. D. Effect of stabilizer and pigment on photodegradation of polypropylene as revealed by macromolecule scission and crosslinking measurements. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1755-60, 2006.
- [18] Delprat, P., Gardette, J. L. Analysis of Photooxidation of Polymer Materials by Photoacoustic Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy. *Polymer*, 4, 933-7, 1993.
- [19] Changquing, J., Christensen, P. A., Egerton, T. A., Lawson, E. J., White, J. R. Rapid measurement of polymer photo-degradation by FTIR spectrometry of evolved carbon dioxide. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1086-96, 2006.
- [20] Gesenhues, U., Hocken, J. TiO<sub>2</sub> pigment structure and kinetics of PVC weathering. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 6, 80-7, 2000.
- [21] Kikkawa, K. New developments in polymer photostabilization. *Polymer Degradation and stability*, 49, 135-43, 1995.
- [22] Vaillant, D., Lacoste, J., Lemaire, J. Stabilization of isotactic polypropylene. Problems bound to the interactions of stabilizers with pigments and fillers. *Journal of applied polymer science*, 65, 609-15, 1997.
- [23] Tocháček, J., Vrátníčková, Z. Polymer life-time prediction: The role of temperature in UV accelerated ageing of polypropylene and its copolymers. *Polymer Testing*, 36, 82-7, 2014.
- [24] Rouillon, C., Bussiere, P. O., Desnoux, E., Collin, S., Vial, C., Therias, S., Gardette, J. L. Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene

photodegradation? *Polymer Degradation and Stability*, 128, 200-8, 2016.

[25] de 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, 98, 2007.

[26] Ahmadi, Z., Kish, M. H., Freeman, H., Kotek, R., Katbab, A. A. Photostability of isotactic polypropylene containing monoazo pigment. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 2950-7, 2008.

[27] Maia, D., Balbinot, L., Poppi, R., De Paoli, M. Effect of conducting carbon black on the photostabilization of injection molded poly (propylene-co-ethylene) containing TiO<sub>2</sub>. *Polymer degradation and stability*, 82, 89-98, 2003.

[28] Moura, J., Oliveira-Campos, A., Griffiths, J. The effect of additives on the photostability of dyed polymers. *Dyes and Pigments*, 33, 173-96, 1997.

[29] Rabello, M. S., White, J. R. Crystallization and Melting Behaviour of Photodegraded Polypropylene. 1. Chemi-Crystallization. *Polymer*, 38, 6379-87, 1997.

[30] Varga, J. Crystallization, melting and Supermolecular Structure of Isotactic Polypropylene. In: Karger-Kocsis. *Polypropylene: Structure, blends and composites*. 1995. p. 56-115.

[31] Garbarczyk, J., Paukszta, D. Influence of additives on the structure and properties of polymers. *Colloid and polymer science*, 263, 985-90, 1985.