

## FOTODEGRADAÇÃO DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) ATRAVÉS DE DIFERENTES FONTES DE RADIAÇÃO: LÂMPADAS FLUORESCENTES E DE VAPOR DE MERCÚRIO

G. J. M. Fechine<sup>(1)</sup>, R. M. Souto-Maior<sup>(1)</sup>, L. H. Catalani<sup>(2)</sup> & M. S. Rabello<sup>(3)(\*)</sup>  
<sup>(3)</sup>Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, Brasil, marcelo@dema.ufpb.br

<sup>(1)</sup> Departamento de Química Fundamental, CCEN / UFPE

<sup>(2)</sup> Instituto de Química, USP

<sup>(3)</sup> Departamento de Engenharia de Materiais, CCT / UFPB

### RESUMO

Variáveis como composição espectral e intensidade de radiação definem a degradabilidade do material e o nível de aproximação de exposições em laboratório com o envelhecimento natural. Neste trabalho a fotodegradação do PET foi investigada por duas técnicas de exposição: (i) em câmara C-UV utilizando lâmpadas fluorescentes tipo Q-Panel como fonte de irradiação e (ii) através de lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão. Estas últimas emitem radiação ultravioleta em grandes intensidades e, portanto, os tempos programados para as exposições foram consideravelmente mais baixos (0, 1, 2 e 4 horas) do que na exposição em câmara C-UV (até cerca de 600 horas). As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia no UV/visível, espectroscopia de fluorescência, cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), propriedades mecânicas e microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura. Os resultados mostraram que a irradiação através de lâmpadas de vapor de mercúrio ocasiona um nível de degradação bem acentuado com apenas poucas horas de exposição, além de revelar alguns aspectos originais de mecanismo de fotodegradação para o PET, tais como: a existência de reações de competição na geração e destruição de grupos carboxilícos terminais e monohidroxitereftalato, e formação de reticulações em estágios iniciais de degradação, como também os reflexos da degradação em propriedades mecânicas.

**Palavras-chaves:** fotodegradação, poli(tereftalato de etileno), radiação UV

### INTRODUÇÃO

Vários são os métodos utilizados para se fazer estudos sobre a fotodegradação de polímeros, quer seja por exposição direta do material à luz solar (exposição natural), ou por simulação da radiação solar, utilizando fontes geradoras de radiação UV (exposição artificial). Para cada procedimento de exposição, se aplica um método mais específico, de acordo com o que se deseja investigar. Vários autores<sup>(1-4)</sup> utilizam o envelhecimento artificial, pois consegue-se de certa forma simular as condições ambientais quando o experimento é conduzido em câmaras de intemperismo. Mesmo sem utilizar câmaras de intemperismo, as fontes geradoras de radiação UV podem ser utilizadas num processo denominado de “fotodegradação simples”, onde há apenas a irradiação das amostras sem simulação ambiental (dia e noite, chuva, gases, etc.). As fontes podem ser um arco de carbono, arco de xenônio, lâmpadas fluorescentes e lâmpadas de vapor de mercúrio, tendo cada uma delas suas vantagens e desvantagens<sup>(5)</sup>. No caso específico do PET o estudo de fotodegradação geralmente é feito em tempos de exposição bem prolongados, não sendo avaliado desta maneira, etapas iniciais de degradação através de fontes com alta intensidade de radiação UV. O objetivo deste trabalho é investigar o processo fotodegradativo do PET em tempos de exposição bem curtos através de lâmpadas de vapor de mercúrio (alta intensidade de emissão de radiação UV), e comparar com a exposição à radiação UV por intermédio de lâmpadas fluorescentes, verificando assim como se comporta o PET em etapas iniciais de degradação foto-oxidativa.

## ETAPA EXPERIMENTAL

O poli(tereftalato de etileno), PET, foi utilizado na forma de filmes de 23 $\mu$ m de espessura e cristalinidade de 30%. Estes filmes foram produzidos na linha industrial da Terphane Ltda (Cabo – PE) em sistema de bi-orientação, sem aditivos fotoestabilizantes. A exposição das amostras realizada em laboratório foi feita em uma câmara de intemperismo acelerado Comexin equipada com lâmpadas fluorescentes QPanel UV-A em condições citadas em publicação anterior<sup>(6)</sup>. A outra exposição foi feita sobre uma superfície de vidro e submetidas à radiação UV pôr intermédio de uma lâmpada de baixa pressão com uma potência de 15 watts e intensidade máxima de emissão em 254nm, distante do filme 1,5 cm, estas amostras foram codificadas como FOT. As análises de FTIR foram feitas em Espectrofotômetro NICOLET, numa faixa de 400 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2 $\text{cm}^{-1}$ . A detecção dos grupos carboxílicos terminais foi feita através do pico a 3290 $\text{cm}^{-1}$ , tendo como pico de referência 2970 $\text{cm}^{-1}$ , obtendo-se assim o Índice de Grupos Carboxílicos Terminais – IGCT = absorção a 3290  $\text{cm}^{-1}$  / absorção a 2970  $\text{cm}^{-1}$  <sup>(7)</sup>. As medidas espectroscópicas de emissão foram feitas à temperatura ambiente em um fluorímetro Spex-Fluorolog-2 Modelo FL-111. As análises de SEC foram feitas em um aparelho Shimadzu (modelo CLASS-LC10).

## RESULTADOS E DICUSSÕES

### Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

O IGCT da amostra FOT apresentou um forte aumento após 1 hora de exposição, seguido de um decréscimo, estabilizando em torno de 0,27-0,28. Este comportamento requer uma interpretação no que diz respeito à geração de grupos carboxílicos terminais em estágios iniciais de degradação. Uma suposição seria a existência de reações de competição na geração e destruição de grupos carboxílicos terminais, e posteriormente, a geração destes grupos superaria de maneira significativa às reações de destruição. Esta suposição pode estar relacionada pelo tipo de fonte de radiação UV usada para estas amostras, já que esta tem espectro de emissão diferente das lâmpadas fluorescentes. As unidades de ácidos carboxílicos terminais gerados após absorção de radiação UV, absorveriam novamente radiação com energia suficiente para acarretar reações de destruição destes grupos ou modificações em outras espécies químicas. Desta forma, haveria uma alternância de geração e autodestruição ou modificação. O valor de IGCT estaria diretamente ligado com o tempo de exposição da amostra. Hidroperóxidos (POOH) gerados durante a fotodegradação do poli(propileno) apresentam esse mesmo comportamento, dependendo do tempo de exposição têm-se valores de POOH variados <sup>(8-10)</sup>. O comportamento da amostra PET já foi reportado anteriormente<sup>(6)</sup>.

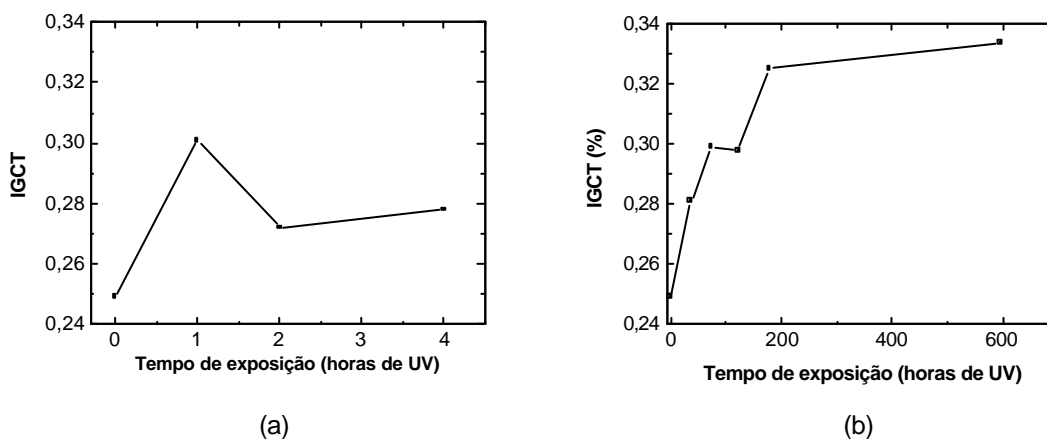


Figura 1 – IGCT obtidos a partir de espectros de transmissão das amostras FOT (a) e PET (b) quando submetidas à radiação UV sob diferentes tempos de exposição.

### Espectroscopia no Ultravioleta e Luz Visível – UV/VIS

Sabe-se que o amarelamento de filmes de PET ou aumento em  $\text{DO}_{400\text{nm}}$  é mais significativo em ambientes sem a presença de oxigênio <sup>(11)</sup>. A explicação é que durante a fotólise (fotodegradação na

ausência de O<sub>2</sub>), além da geração de grupos monohidroxi-tereftalato e co-existência de suas respectivas quinonas, há a formação de reticulações, e formação de extensas estruturas conjugadas, as quais possuem altos coeficientes de extinção no espectro visível<sup>(12)</sup>.

A partir dos resultados sobre aumento na DO<sub>400nm</sub> durante o processo degradativo apresentados para as amostras PET puro e amostras FOT (Figura 2), observa-se que o aumento inicial na DO<sub>400nm</sub> da amostra FOT após 1 hora de exposição é bem superior ao da amostra PET puro exposta por 179 horas. Além disso, este valor diminui com o aumento do tempo de exposição.

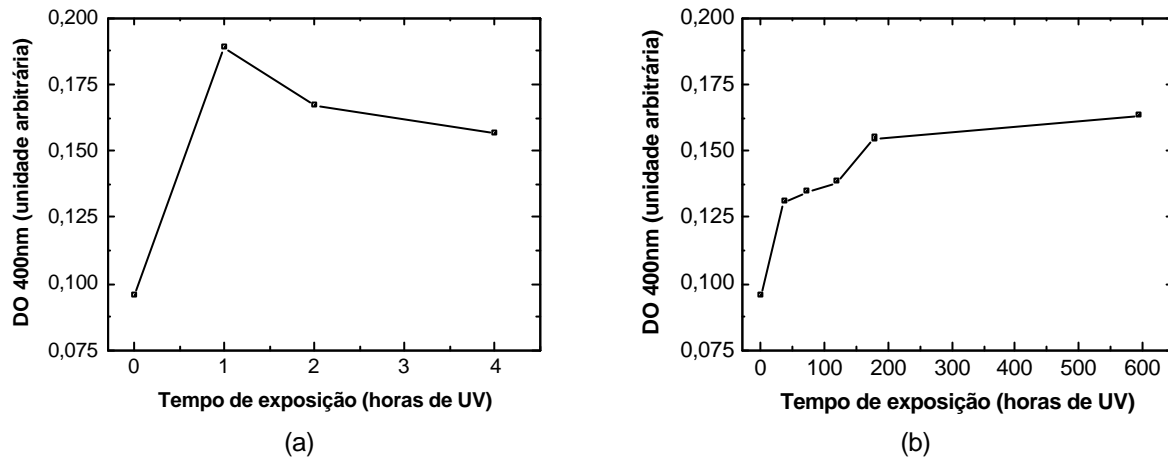


Figura 2 – (a) Absorção a 400nm das amostras FOT e (b) das amostras PET puro quando submetidas a fotodegradação.

As espécies responsáveis pelo amarelamento de amostras de PET são mono e dihidroxi-tereftalato, juntamente com as reticulações. Presume-se que após 1 hora de exposição houve uma alta formação de reticulações, juntamente com as espécies fluorescentes, por isso o grande aumento na DO<sub>400nm</sub> após este tempo de exposição. Após 2 horas de exposição, as estruturas conjugadas foram sendo destruídas, ao mesmo tempo em que houve um crescimento das espécies fluorescentes, com isso houve uma pequena queda nos valores de DO<sub>400nm</sub>. Com 4 horas de exposição, além da destruição das estruturas conjugadas, houve também reações de destruição das espécies fluorescentes, justificando assim, o decréscimo nos valores de DO<sub>400nm</sub>. Estes resultados são comprovados nos resultados referentes às análises de SEC e espectroscopia de fluorescência.

Os espectros de absorção no UV/VIS das amostras submetidas à radiação por lâmpadas de vapor de mercúrio estão apresentados na Figura 3, mostrando que além da forte absorção a 400nm destas amostras, estas também apresentam uma absorção bem significativa a 340nm, referente às espécies monohidroxi-tereftalato.

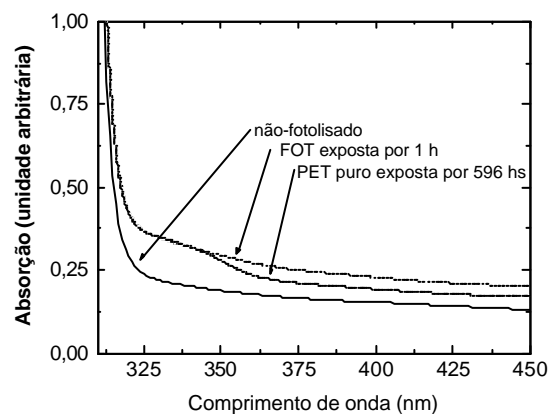


Figura 3 – Espectros de absorção das amostras de PET fotodegradadas sob diferentes condições.

### Espectroscopia de Fluorescência

Confirmando os resultados de espectroscopia no UV/VIS, as amostras FOT apresentam uma significativa produção de material fluorescente. Diferentemente das amostras PET puro<sup>(6)</sup>, as amostras FOT apresentaram uma maior diferença na formação de espécies fluorescentes entre as faces exposta e não-expostas. Como as amostras FOT foram expostas à radiação sobre um vidro, a presença do oxigênio na face não-exposta ficou restrita, e como as reações de formação do monohidroxi-tereftalato necessitam de oxigênio, a face não-exposta apresentou valores inferiores de produção de monohidroxi-tereftalato quando comparada com a face exposta.

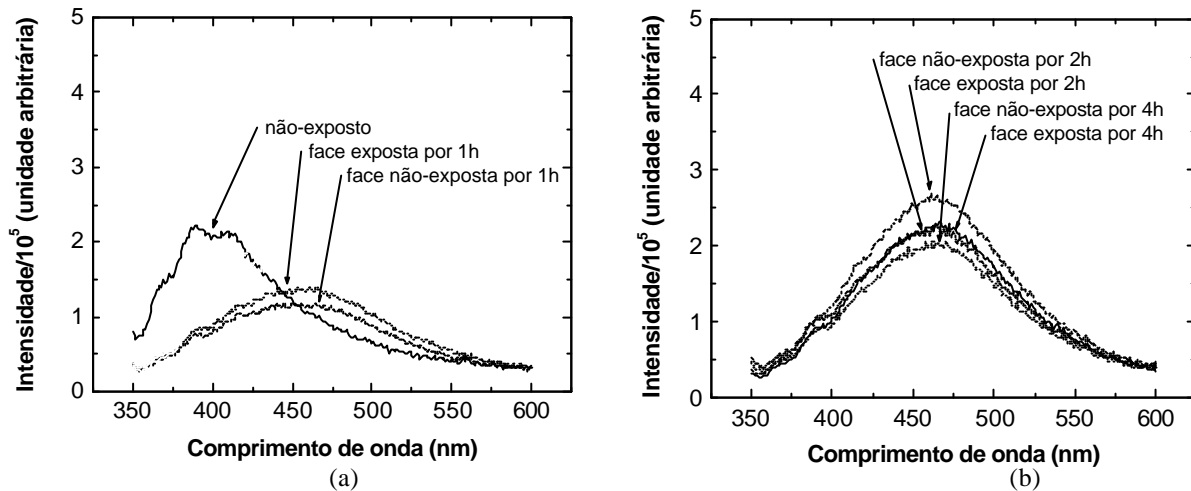


Figura 4 – Espectros de emissão das amostras FOT quando submetidas a fotodegradação através de lâmpadas de vapor de mercúrio. Sendo (a) referente à exposição até 1 hora, e (b) referente à exposição por 2 a 4 horas.

Outro aspecto importante mostrado na Figura 4 é que até 2 horas de exposição houve um crescimento na geração de grupos monohidroxi-tereftalato, e após 4 horas houve um decréscimo, tanto na face exposta como na não-exposta. Isto está consistente com os valores de IGCT e absorção a 400nm. Possivelmente, do mesmo modo que os grupos carboxílicos terminais, os grupos monohidroxi-tereftalato podem ter sido destruídos ou modificados em outras espécies químicas através de reações que necessitam de comprimentos de onda presentes na emissão das lâmpadas de vapor de mercúrio.

**Cromatografia por exclusão de tamanho – SEC**

A Tabela 1 resume os resultados de medidas de massa molar obtidos através de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) para as amostras PET e FOT. A amostra PET mostra um comportamento característico de polímeros que sofrem cisão de cadeia durante período de exposição à radiação UV, e quanto maior o tempo de exposição maior o número de cisões. Os valores referentes à massa molar da amostra FOT aumentaram após 1 hora de exposição, indicando que as reações de reticulações prevaleceram sobre as reações que levam à cisão de cadeias. Com duas horas de exposição este quadro se reverte, e a massa molar volta a diminuir, e com 4 horas de exposição o valor de Mw é realmente inferior ao da amostra não-fotolisada.

**Tabela 1 – Dados referentes à análise por SEC das amostras PET e FOT submetidas a diferentes tempos de exposição.**

PET		FOT	
Tempo de exposição (horas)	Mw	Tempo de exposição (horas)	Mw
0	43.300	0	43.300
73	41.300	1	45.600
179	34.200	2	44.100
596	28.200	4	43.200

O aumento inicial na massa molar em 1 hora de exposição seguido de diminuição após esse tempo confirma os resultados obtidos por espectroscopia no UV/VIS, onde se considerou que o aumento inicial na absorção a 400nm da amostra exposta por 1 hora seria devido a formação de reticulações, e posteriormente, haveria uma diminuição na  $DO_{400nm}$  devido a reações de destruição das reticulações.

### Ensaio Mecânicos

A Figura 5 mostra as variações em  $\sigma_{RT}$  e  $\epsilon_{máx}$ , respectivamente, das amostras submetidas à radiação UV através de lâmpadas de vapor de mercúrio.

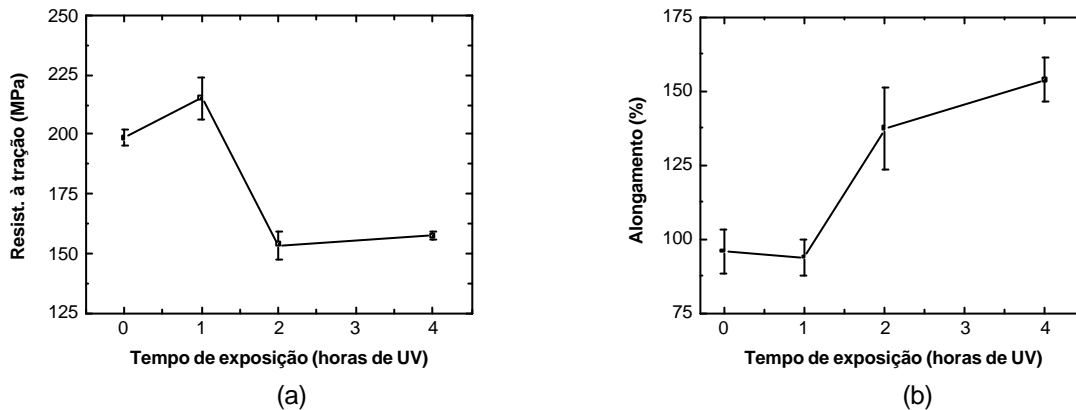
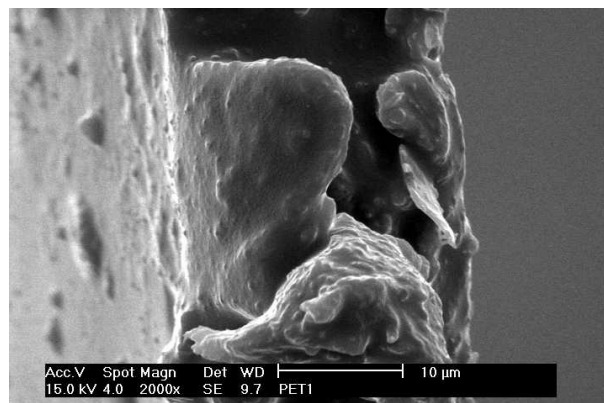
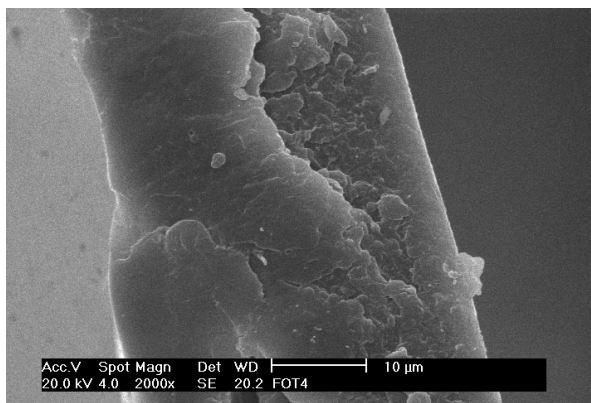


Figura 5 – Resistência à tração (a) e alongamento máximo (b) das amostras FOT quando submetidas a fotodegradação por lâmpadas de vapor de mercúrio.

As reticulações geradas durante a primeira hora de exposição têm influência nas propriedades mecânicas destas amostras. Ocorreu um aumento na RT do polímero, e depois da primeira hora a cisão de cadeias conseguiu superar este efeito, levando a uma diminuição nos valores de RT. O PET exposto à radiação UV por intermédio de lâmpadas fluorescentes, após 179 horas teve um decréscimo de 15% em RT<sup>(13)</sup>, enquanto que a amostra exposta por 2 horas à radiação UV por lâmpadas de vapor de mercúrio diminuiu cerca de 22,5%, demonstrando assim uma maior severidade no processo fotodegradativo quando se utilizaram lâmpadas de vapor de mercúrio. No caso do  $\epsilon_{máx}$  das amostras FOT, nota-se que o alongamento na ruptura aumentou, mais uma vez indicando a presença de reticulações na estrutura. Mesmo com a diminuição na massa molar do polímero nota-se que a presença das reticulações levaram a um crescente no valor de alongamento máximo, em uma tendência oposta à ocorrida com todas as outras amostras investigadas neste trabalho.

### Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A partir da Figura 6 nota-se que o mecanismo de fratura da amostra FOT exposta à lâmpadas de vapor de mercúrio por 4 horas não diferencia-se muito da amostra PET puro não-exposta. Um explicação para este fato é que após 4 horas de exposição houve uma diminuição de apenas ~ 20% em RT e a massa molar ficou quase que inalterada.



(a)

(b)

Figura 6 – Microscopias da amostra FOT exposta por 4 horas, com aumento de 2000x (a) e da amostra PET não-exposta, aumento de 2000x (b).

## CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que a irradiação através de lâmpadas de vapor de mercúrio ocasiona um nível de degradação bem acentuado com apenas poucas horas de exposição, além de revelar alguns aspectos originais de mecanismo de fotodegradação para o PET, tais como: a existência de reações de competição na geração e destruição de grupos carboxílicos terminais e monohidroxitereftalato, e formação de reticulações em estágios iniciais de degradação, como também os reflexos da degradação em propriedades mecânicas.

## AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química da USP pelas análises de Cromatografia e Espectroscopia de Fluorescência. Ao IPEN/SP pelas microscopias de superfície de fratura. Ao DEMa/UFPB pelos ensaios mecânicos e pelas análises de Infravermelho. A Terphane Ltda. pelos filmes de PET que foram gentilmente cedidos. GJMF agradece ao CNPq pela concessão de bolsa de doutorado. Este trabalho foi financiado pelo projeto PADCT N°62.0347/98-8.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. V.P.Gordienko, Yu.A.Dmitriev, *Polymer Degradation and Stability* **53** (1996) 79-87.
2. A.Sánchez-Solís, M.R.Estrada, *Polymer Degradation and Stability* **52** (1996) 305-309.
3. S.Girois, P.Delprat, L.Audouin, J.Verdu, *Polymer Degradation and Stability* **64** (1999) 107-114.
4. N.S.Allen, M.Edge, T.Corrales, M.Shah, D.Holdsworth, *Polymer* **37** (1996) 2323-2333.
5. J.F.Rabek, *Polymer Photodegradation*, Chapman & Hall, London, (1995).
6. G.J.M.Fechine, M.S.Rabello, R.M.Souto-Maior, L.H.Catalani, *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros / IX International Macromolecular Colloquium*, Gramado / RS, 2001, em CD-ROOM.
7. P.Blais, M.Day, D.M.Wiles, *Journal of Applied Polymer Science* **17** (1973) 1895-1907.
8. M.S.Rabello, PhD, University of Newcastle upon Tyne, 1996.
9. S.Girois, L.Audouin, J.Verdu, P.Delprat, G.Marot, *Polymer Degradation and Stability* **51** (1996) 125-132.
10. D.J.Carlsson, D.M.Wiles, *J Macromol Sci -Rev Macromol Chem* **C14** (1976) 65-106.
11. M.Day, D.M.Wiles, *Journal of Applied Polymer Science* **16** (1972) 191-202.
12. J.Scheirs, J.Gardette, *Polymer Degradation and Stability* **56** (1997) 339-350.
13. G.J.M.Fechine, M.S.Rabello, R.M.Souto-Maior, *Polymer Degradation and Stability* **75** (2002) 153-159.

## PHOTODEGRADATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) EXPOSED TO DIFFERENT ULTRAVIOLET SOURCES

**G. J. M. Fechine<sup>(1)</sup>, R. M. Souto-Maior<sup>(1)</sup>, L. H. Catalani<sup>(2)</sup> & M. S. Rabello<sup>(3)</sup> (\*)**

<sup>(3)</sup>Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, marcelo@dema.ufpb.br

<sup>(1)</sup>Departamento de Química Fundamental, CCEN / UFPE

<sup>(2)</sup>Instituto de Química, USP

<sup>(3)</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, CCT / UFCG

### ABSTRACT

PET films have been exposed to two UV sources: fluorescent tubes in a CUV chamber and medium pressure mercury lamps. After various exposure times the samples were characterised by FTIR, UV-visible, fluorescence spectroscopy and mechanical properties and fracture. The results indicated that mercury source caused a more intense degradation effect in shorter exposure times, and also the degradation products were rather different in the two conditions.

**Key-words:** photodegradation, PET, ultraviolet, exposure