

FUNDAMENTOS EM ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLÍMEROS

DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui



DEGRADAÇÃO DAS CADEIAS POLIMÉRICAS

Degradação - processo deletério em relação a propriedades físicas ou modificação química do composto

Degradações úteis: mastigação da borracha, polímeros biodegradáveis

Causas da degradação: ambiente - calor, luz, poluição
induzido - mastigação da borracha
consequência indesejável do processamento - calor, ar, umidade

Principais poluentes: CO₂, SO₂, NO_x, peróxidos orgânicos

PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui



Processo de degradação

Ocorre a modificação do polímero na **cadeia principal** ou **lateral** ou ambos. Depende da natureza química do polímero e ocorre quebra de ligação covalentes carbono-carbono. Ocorre redução da MM, reticulação e ciclização.

- ★ A reação pode ocorrer ao acaso na cadeia ou a partir da terminação da cadeia (**unzipping**).
- ★ Quebra de **ligação secundária**, p. ex. pontes de H em proteínas, leva ao processo de desnaturação, e é função do calor, pH e agentes químicos.
- ★ Estudos de processos envolvendo **ligações covalentes sigma** são os **principais**, com redução de MM.

PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui



Tipos de degradação

- | | |
|---------------|---|
| (1) térmico | Sintomas: endurecimento, fragilização, amolecimento, <i>cracking</i> (quebra, fratura), <i>crazing</i> (microfissura), descoloramento e alteração de propriedades, p.ex. constante dielétrica e transparência ótica, resistência mecânica, viscosidade da solução, temperatura de amolecimento, etc. |
| (2) oxidativo | |
| (3) radiativo | |
| (4) mecânico | |
| (5) químico e | |
| (6) biológico | |

Causas: mudanças na MM e na cristalinidade. Redução da MM, aumento da polidispersidade (M_w/M_n), reticulação e ramificação.

Prevenção da degradação pelo ambiente e processamento:

Estabilizantes minimizam e adiam o início da degradação. São utilizados estabilizantes para prevenir efeito térmico, ataque oxidativo e estabilizantes contra radiação UV.

PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui

FATORES ESTRUTURAIS QUE AFETAM A ESTABILIDADE DO POLÍMERO

Além da presença de aditivos biocidas, inibidores de radicais livres, desativadores metálicos, agentes reticulantes e cargas, existem os fatores estruturais.

Morfologia: cristalinidade

A degradação térmica ocorre após amolecimento e fusão do polímero. A estabilidade é maior, quanto maior a cristalinidade, maior a coesão molecular, e maior a rigidez da cadeia.

As reações ocorrem preferencialmente na fase amorfa; degradação oxidativa, hidrólise e outras, e são geralmente acompanhadas por um aumento aparente da cristalinidade.

PMT5862

Prof^o Dr^o Wang Shu Hui

Estrutura da cadeia e Degradação

★ Rigidez do esqueleto

- polímeros aromáticos, estruturas aromáticas apresentam baixa resistência a UV. Os grupos carbonila e fenila sofrem degradação fotoquímica; poliaramidas apresentam alta estabilidade térmica
- estruturas cíclicas apresentam maior resistência a deformação e T_g maiores e T_m maiores

★ Linear x ramificado

- A ramificação reduz a estabilidade térmica.
- Ocorre aumento de reação de transferência intermolecular e aumento de segmentos curtos voláteis na degradação. Quanto maior a ramificação, mais facilmente ocorre a oxidação.

PMT5862

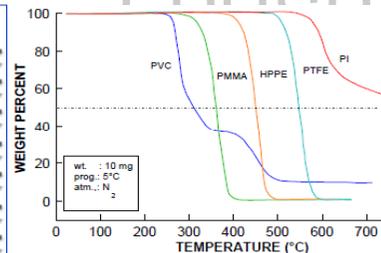
Prof^o Dr^o Wang Shu Hui

ESTABILIDADE TÉRMICA

◆ Muitas vezes, a estabilidade térmica de um polímero é caracterizada através da sua temperatura de decomposição, quando é atingido valor pré-estabelecido de perda de massa, por exemplo $T_{d,50}$ para 50% de perda:

$T_{d,50}$ de alguns polímeros

Polimetileno	415 °C
Polietileno	406 °C
Polipropileno	387 °C
Poliisopreno	348 °C
PTFE	509 °C
PFPP	297 °C
Poli(perflúor-hepteno)	248 °C



★ Pode ser verificado pela tabela, a influência da presença de ramificação na série de poliolefinas, assim como a maior estabilidade da ligação carbono-flúor.

PMT5862

Prof^o Dr^o Wang Shu Hui

FATORES ESTRUTURAIS E DEDAGRAÇÃO

★ Reticulação

A cadeia reticulada é menos flexível e mais rígida. Copolímeros PS-DVB com composição de DVB de 0 a 56%, apresentam uma variação de temperatura de decomposição de 364°C para 401 °C.

★ Copolimerização

Afeta a regularidade e reduz a temperatura de fusão.

Afeta a quebra das ligações durante a degradação térmica.

PMT5862

Prof^o Dr^o Wang Shu Hui

FATORES ESTRUTURAIS E DEDAGRAÇÃO

★ Ordem estrutural, orientação e tacticidade

Maior ordem estrutural, maior a estabilidade térmica, oxidativa e química.

PVC (*cabeça-cauda x cabeça-cabeça*): a estrutura cabeça cauda propicia maior perda dos grupos laterais.

PB (*cis, trans e 1,2*): a estrutura *trans* propicia maior cristalinidade, e o isômero *1,2* possui a menor estabilidade por apresentar adicionalmente cadeia lateral.

★ Estrutura de anéis x unidade alifáticas

A estrutura de anéis aumenta a coesão da cadeia, dificultando a difusão após o rompimento de ligação covalente.

★ Isomeria e estereo-efeito (meta x para)

As estruturas com maior simetria são termicamente mais estáveis por favorecer coesão molecular, em princípio, e eventualmente por aumentar a cristalinidade.

PMT5862

Prof^o Dr^o Wang Shu Hui

EFEITOS AMBIENTAIS SOBRE A DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS

★ Degradação durante o processamento

★ Processamento em fusão ocasiona:

- Oxidação
- Aquecimento
- Fratura por tensão (stress cracking)

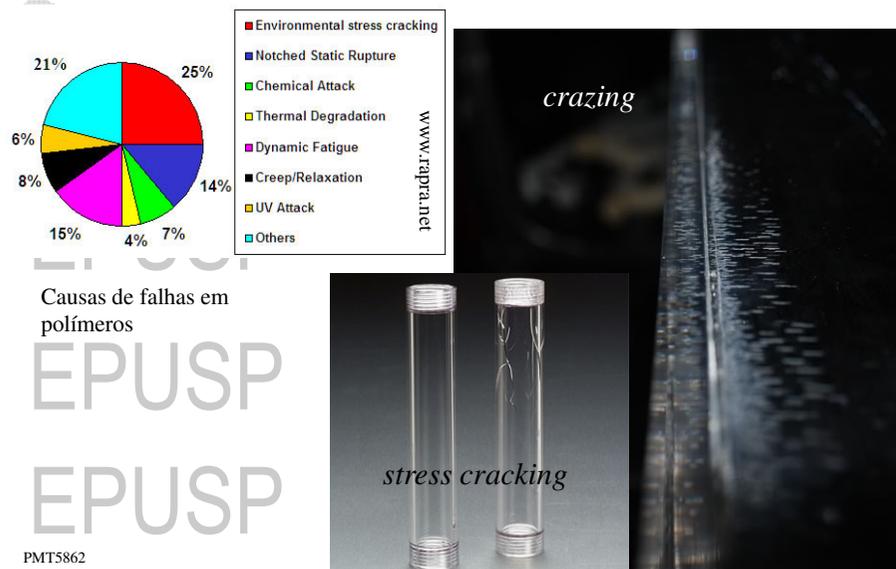
Em período curto, em fusão, as condições são extremas em relação a temperatura elevada, alto coeficiente de difusão de O₂ e alta tensão mecânica.

Os aditivos aumentam a estabilidade da estrutura química e da MM.

PMT5862

Prof^o Dr^o Wang Shu Hui

EFEITOS AMBIENTAIS SOBRE A DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS



PMT5862

EFEITOS AMBIENTAIS SOBRE A DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS

★ Degradação durante o serviço

- Oxidação
- Aquecimento
- Irradiação
- Fratura por tensão e contato com fluidos químicos (*environmental stress cracking - ESC, crazing*)

Testes acelerados permitem previsão do tempo de vida útil do polímero.

Os polímeros são expostos em câmaras de simulação de condições ambientais (UV, chuva, temperatura).

PMT5862

Prof^o Dr^o Wang Shu Hui



EFEITOS AMBIENTAIS SOBRE A DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS

★ Reações de oxidação

★ É uma das principais reações de degradação, ocorre durante o processamento do polímero no estado fundido, assim como na superfície do polímero sólido durante a sua utilização.

★ Em presença de oxigênio forma-se radical peróxido.



★ O radical peróxido abstrai H da cadeia polimérica formando hidroperóxido.



★ A propagação da cisão da cadeia ocorre a partir dos radicais formados.

◆ Processos envolvidos:

Formação de radicais por processo térmico ou fotolítico
Formação de peróxidos e hidroperóxidos
Quebra da cadeia e reticulação

- ◆ PS – degradação fotooxidativa
- ◆ PI, PB – polímeros insaturados, ataque por O₂ e O₃

◆ ESTABILIZANTES:

Desativadores de peróxidos
Inibidores de radicais
Absorvedores de UV
Desativadores de traços de metais

quelantes



CINÉTICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO

- ★ O oxigênio acelera a maior parte dos processos degradativos de polímero.
- ★ A difusão de gases em polímeros em uma dimensão é dada pela equação abaixo (derivada da eq. de Fick)

onde $x = 0,94\sqrt{Dt}$
 x – é distância da superfície
 D – é o coeficiente de difusão
 t – é o tempo após o qual a concentração de oxigênio em x será maior que 50% da existente na superfície ($C_x = 0,5 C_0$)

- ★ De acordo com a equação em 6,8 horas a concentração de O₂ a 1 mm da superfície do polímero LDPE deve atingir 50 % da concentração da superfície. ($D = 4,6 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ a 25 °C)

◆ A oxidação em poliolefinas é autocatalítica; um período de indução é observada e uma vez iniciada a velocidade tende a acelerar. A presença de A.O. aumenta o tempo de indução, e corresponde ao tempo em que a poliolefina torna-se quebradiça. A partir daí, a concentração do oxigênio é determinada pela difusão e pelo consumo na oxidação:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} - kC$$

onde C – é a concentração de O₂
 k – é a constante de velocidade de oxidação

◆ No estado estacionário, a difusão é igual ao consumo por oxidação e ocorre a redução exponencial da concentração de oxigênio a partir da superfície. A cada distância y a concentração reduz-se de fator e ($=2,718$).

$$y = \sqrt{\frac{D}{k}}$$



DEGRADAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS

Poucos polímeros são adequados para uso prolongado em temperaturas de 150 a 200 °C. Área bastante ocupada por metais e cerâmicas, apesar do custo.

★ Comparados com compostos de baixa MM:

- 1-Degradação para MM inferior é favorecido em altas temperaturas por fatores entrópicos
- 2-Ligações C-C são relativamente mais instáveis
- 3-Sítios catalíticos terminais podem iniciar despolimerização
- 4-Anormalidades estruturais, como ramificações na cadeia favorecem a degradação
- 5-Uma cadeia longa de átomos facilita reação de decomposição em cadeia, como processo "unzipping"

◆ Estratégias para melhorar a resistência térmica:

- 1-Elemento inorgânico na cadeia
- 2-Inibição de mecanismos de decomposição

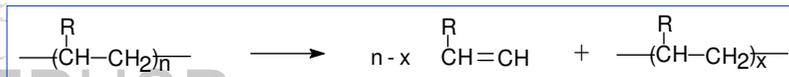
◆ Tipos principais de mecanismo:

- 1-Despolimerização de polímero vinílico
- 2-Reação de quebra de cadeia com formação de fragmentos
- 3-Reações de degradação iniciadas por decomposição de estruturas dos grupos laterais

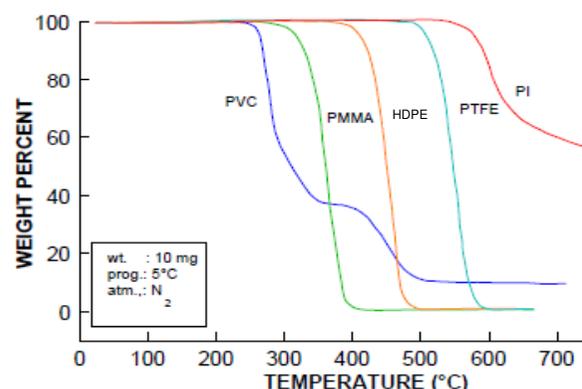
◆ Os tipos 1 e 2 predominam nos processos de degradação.



FRAGMENTAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS

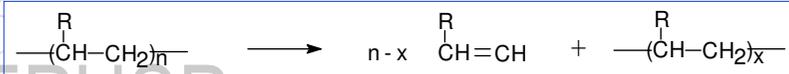


Degradação térmica de alguns polímeros em condições controladas



TA Instruments
Análise termogravimétrica de polímeros

FRAGMENTAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS



Δ
 α -MePS \rightarrow 100% de monômero

PTFE e PMMA também podem ser degradados com recuperação de 100% de monômero.

PMMA – inicia-se no final da cadeia “unzip”

220 °C - 50%

350 °C ~100%

PTFE – baixas pressões e altas temperaturas, em outras condições são obtidos dímeros e espécies maiores

PE a 300 °C

Formam-se hidrocarbonetos insaturados C1 a C70

PS a 350 °C

Formam-se monômero, dímero, trímero e tetrâmero (40:10:8:1)

Poliamidas

Decompõe-se no processamento por hidrólise com liberação de H₂O, CO₂ e formação de reticulação

PET a 300 °C

Decompõe-se com formação de CO₂, acetaldeído, ácido tereftálico, água, metano, etc

PMT5862

Prof^o Dr^o Wang Shu Hui

DEGRADAÇÃO POR UV

A fotooxidação ocorre na superfície

$$E = hv = hc/\lambda$$

Polímero	E, kJ/mol	λ , nm
PE	400	300
PP	384	310
PS	376	318
PVC	372	320
PC	405, 347	293, 345
SAN	414, 368	290, 325

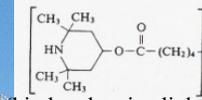
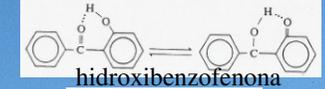
Estabilização
 Negro de fumo – espalhamento e absorção de radiação UV

TiO₂ e ZnO – espalhamento de UV

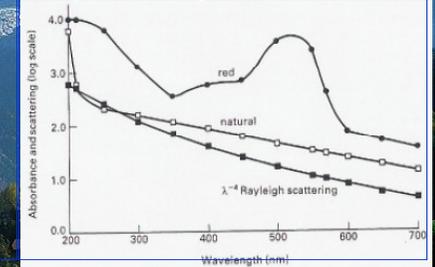
Cristalitos em PE – espalhamento de UV

Aditivos orgânicos – absorvem UV e convertem em calor ou estabilizam radicais livres (NO[•])

Estabilizantes



PEAD natural e com pigmento vermelho comparado com espalhamento atmosférico



FRATURA E MICROFRATURA DEVIDO A LÍQUIDOS (ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING- ESC, CRAZING)

- Um líquido entra em contato com a superfície do plástico e
- O plástico está sob tensão ou apresenta tensão residual do processamento
 - Aparecem crazes (10 s) (em planos perpendiculares à direção da tensão) e os espaços vazios sugam por capilaridade o líquido
 - Acentua-se a propagação de crazes e formam-se cracks e propagam-se rapidamente (0,1 mm/s)
 - Os cracks crescem perpendiculares à tensão

PMMA em equilíbrio no meio indicado

meio	Fração de líquido, em vol	Tg, °C	Tensão de crazing, MPa
Ar	0	115	100
Metanol	0,23	36	70
Etanol	0,24	30	52
n-propanol	0,24	32	53



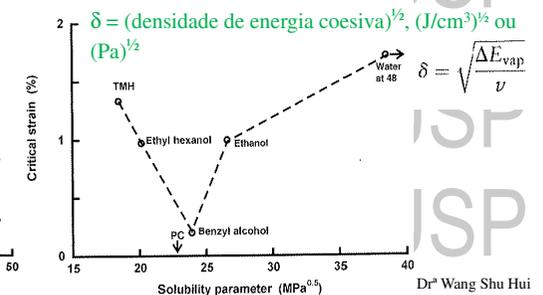
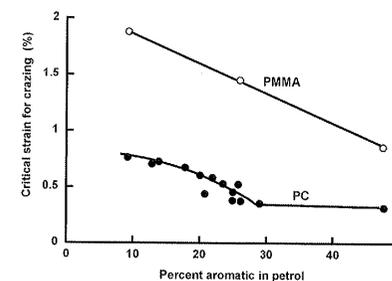
Diferença em índice de refração
 $n_{\text{PMMA}} = 1,5$
 $n_{\text{craze}} = 1-1,5$ (contém ~50% de ar - $n_{\text{ar}} = 1$)

PMT5862

Prof^o Dr^o Wang Shu Hui

FRATURA E MICROFRATURA DEVIDO A LÍQUIDOS (ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING- ESC, CRAZING)

- Ensaio de resistência a fluidos de plásticos rígidos (PEAD, PC, PMMA, PS etc)
 - Um corpo de prova é flexionado sobre uma superfície elíptica resultando em deformação típica de 0,3 a 3 %.
 - Após um tempo pré-determinado, o corpo de prova é examinado no microscópio para observação de crazing, e a deformação mínima em que ocorre é a **deformação crítica para crazing**.
 - A deformação crítica depende da diferença entre os **parâmetros de solubilidade δ** do solvente e do polímero



Dr^o Wang Shu Hui

PREVISÃO DE TEMPO E TEMPERATURA DE VIDA ÚTIL

A previsão do tempo de vida útil de um material polimérico é muito importante. Uma das formas mais simples é através da aplicação da lei de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{ou} \quad \ln(k) = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln(A)$$

Ensaio: 4 temperaturas para obtenção de falha em 1, 3, 6 e 12 meses e extrapolação dos resultados em gráfico de $\log t \times 1/T$. Por exemplo, o valor de temperatura para 60000 horas indica a temperatura máxima de uso.

Temperatura máxima de uso (Classe térmica)

Materiais eletro-eletrônicos usualmente seguem recomendação da UL (Underwriter Laboratories), para tempo de uso de 10 anos com redução de 50% do valor da propriedade medida.

(propriedades: resistência a tração, resistência a flexão, resistência a impacto, resistência dielétrica e outras propriedades elétricas)

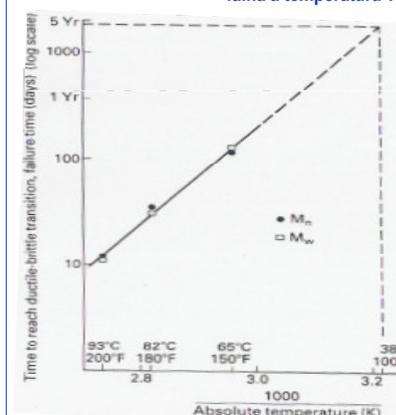
PMT5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

PREVISÃO DE TEMPO E TEMPERATURA DE VIDA ÚTIL

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad V_0 \propto \exp(-E/RT)$$

$t = A \exp(E/RT)$
 A – constante
 t – tempo para falha a temperatura T

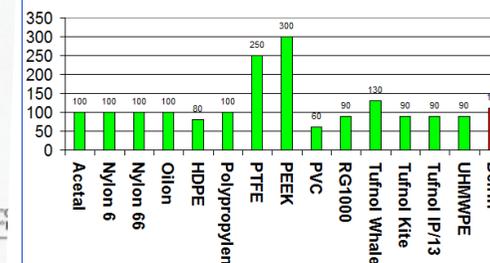


PMT5862

Tmáx em ar seco

Plástico	T, oC
ABS	67
POM	87
PPO/PS	96
Nylon 6,6	96
PBTP	116
PC	120
PSO	145
PPS	165

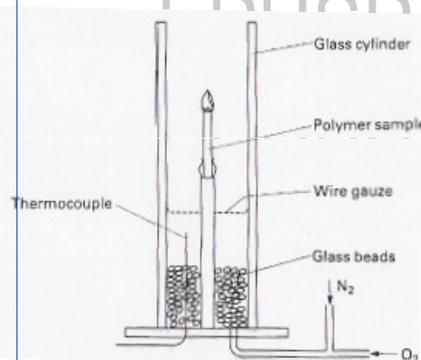
Long Term Service Temperature (°C)



www.directplasticsonline.co.uk

ENSAIO DE INFLAMABILIDADE E RESISTÊNCIA A CHAMA

- ★ Gases tóxicos liberados: CO, HCN, HCl
- ★ Inflamabilidade de polímeros – ensaio LOI (limiting oxygen index)
- ★ % de O₂ em mistura O₂/N₂ que mantém a combustão por 3 minutos em equipamento padronizado.
- ★ Um valor mínimo de 27% é requisito para material retardante de chama (não propaga chama).
- ★ Halogenados apresentam alto LOI.
- ★ A formação de estrutura carbonizada (char) também aumenta o LOI.



PMT5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

DEGRADAÇÃO DE ALGUNS POLÍMEROS

PMT5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

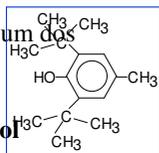
DEGRADAÇÃO DE POLIOLEFINAS

- ★ PP é mais sensível que PE devido a presença do carbono terciário



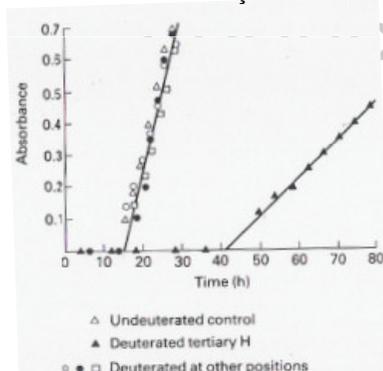
- ★ Fenóis protegidos são estabilizantes altamente reativos em relação a radicais alquila e os estabilizam prevenindo a cisão da cadeia. Concentrações usuais são inferiores a 1% e aumentam o período de estabilidade do fundido em uma ordem de grandeza.

- ★ O antioxidante BHT é um dos mais utilizados.



4-metil-2,6-di-*t*-butil-fenol (butylated hidroxy toluene)

Absorção da carbonila em PP submetido a oxidação a 100 °C

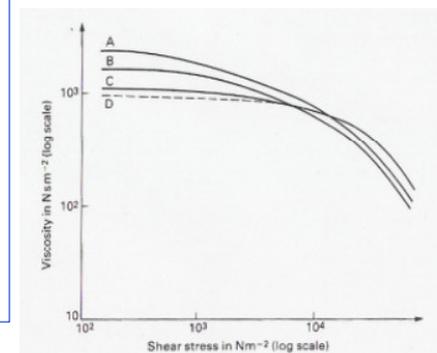


DEGRADAÇÃO DO PP

- ★ A degradação no estado fundido de PP é utilizada para reduzir o MWD (M_w/M_n), com o objetivo de melhorar os processos de produção de fibra e de moldagem por sopro.

- ★ Valores altos de MFI por degradação podem resultar em: (1) rigidez inadequada, (2) propriedades físicas inadequadas e (3) presenças de C=O e de peróxido, que posteriormente aceleram a fotooxidação.

PPs com diferentes PD e MFI = 200
PD maiores, comportamento mais não-newtoniano.
Polidispersividade PD = M_w/M_n
A=12,5; B=9,5; C=5,0; D=4,5



PMT5862

Prof Dr Wang Shu Hui

DEGRADAÇÃO DO PVC

Em processo de degradação em fusão ocorre aumento da MM. $T_{\text{processo}} = 220-230\text{ °C}$ – fusão cristalina (10%) e ocorre eliminação do cloro.



E eliminações sucessivas levam a formação de **polieno** com estrutura com ligações duplas conjugadas.

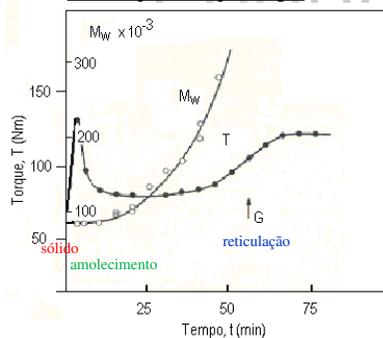


A extensão da conjugação é responsável pelas colorações amarelo, marrom, preto do material degradado.

Estas estruturas insaturadas podem reagir formando ligações cruzadas, com aumento da MM e formação de gel.

Variação de Torque x tempo de mistura em misturador a 190 °C.

T = torque, G = ponto gel

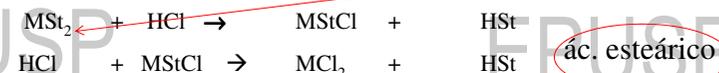


PMT5862

DEGRADAÇÃO DO PVC

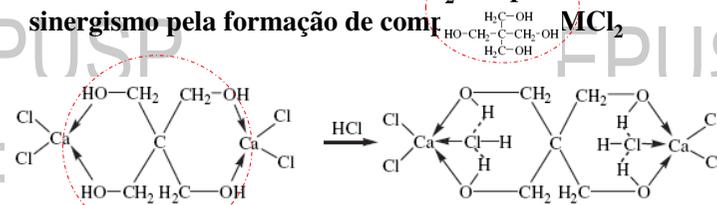
- ★ Em presença de oxigênio a degradação é muito mais rápida. Os polienos oxidam formando peróxidos que se decompõe e liberam mais HCl.

– Estabilizantes são misturas de sais de ácidos graxos, e compostos organo-estanho, organo-cálcio ou organo-zinco etc (ex.: estearato de bário, estearato de magnésio – MSt_2)



ác. esteárico

– Sistemas estabilizantes Ca/ZnSt_2 e pentaeritritol. Ocorre sinergismo pela formação de comp.



PMT5862

Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 2101–2109

DEGRADAÇÃO DO PET

- ★ A 25 °C e 50 % de umidade relativa do ar, o PET apresenta 0,3% de água,
- ★ PET para garrafas apresenta $[\eta]$ de 0,81 dl g⁻¹,
 $M_w = 49000$ g/mol
- ★ A moldagem por injeção para pré-formas de garrafa requer secagem (p. ex. 140°C/24h) de PET até < 0,003% de água
 - Com esta umidade ocorre uma variação de $[\eta]$ de 0,73 dl g⁻¹ para 0,71 dl g⁻¹; redução de ~5% na M_w .
- ★ Todos os polímeros que sofrem hidrólise devem ser secos antes do processamento.

PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui

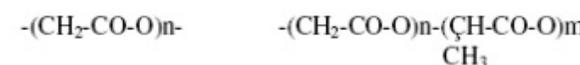
DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

★ Aplicações médicas e na agricultura

- Sutura cirúrgica
- Material p/ crescimento tecidual invasivo
- Dispositivo p/ liberação controlada de droga

★ Sutura cirúrgica

Poli(ácido glicólico) e copolímeros poli(ácido glicólico-ácido lático)



Os polímero são absorvidos em 15 dias.

PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui

Polímero para crescimento tecidual invasivo

Os polímeros são absorvidos em períodos de meses a ano.

- tecido com função estrutural
- o polímero degrada vagarosamente e é paulatinamente substituído por células vivas do hospedeiro

Poliuretanos

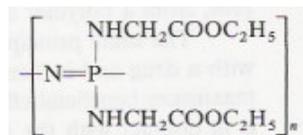
Copolímeros poli(ácido glicólico-ácido lático)

Poliamidas

Poliésteres

Poli(anidridos)

Poli(fosfazenos) substituídos com ésteres de amino ácidos



PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui

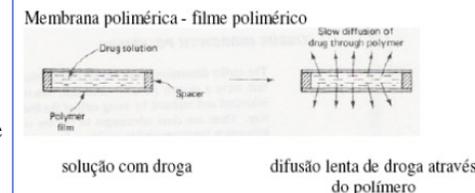
Liberação controlada de drogas

Tratamento de:

- Diabete – liberação controlada de insulina
- Câncer – liberação controlada de agente anticâncer
- Controle de fertilidade – agente anticoncepcional

Procedimentos:

- (1)Uso de membranas poliméricas como barreiras para controlar a difusão
- (2)Emprego de sólido polimérico biodegradável para efetuar a liberação controlada de droga encapsulada e
- (3)Uso de droga que está quimicamente ligada a polímero solúvel em água



A velocidade é função da espessura e composição da membrana. Implante subcutâneo de antiglaucoma (pilocarpine) e anticoncepcional.

Matriz sólida biodegradável



PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui



Polímeros para liberação controlada de drogas

- Os produtos de degradação da matriz polimérica não devem ser tóxicos e podem ser excretados imediatamente
- A liberação segue processo pré-determinado: liberação em ciclos repetitivos, liberação constante por período de dias, semanas ou meses (importância do projeto da matriz polimérica e formato dos dispositivos).
- Polímeros: poli(ácido glicólico), poli(éster de amino-ácido-fosfazeno), poli(anidridos) alifáticos, etc
- Componentes hidrofílicos e hidrofóbicos na matriz polimérica
- Polímeros com drogas ligadas solúveis na água

PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui



Polímeros para liberação controlada de drogas

- Pesquisa para **melhorar desempenho dos fármacos**
 - Pesquisa para uso **em sangue sintético** para aumentar viscosidade ou transporte de oxigênio
- Os fármacos apresentam ineficiência devido a rápida diluição por difusão para todo o organismo, deixando o sítio alvo, e são excretados facilmente pelos rins.
- Polímeros solúveis em água difundem vagarosamente através dos tecidos e não podem ser excretados através de membranas semipermeáveis.
- Possibilidades de atuação:
- 1) atividade e entrada em célula podem ser alteradas
 - 2) se o polímero degrada no corpo liberando a droga, a atividade química da droga permanece inalterada
 - 3) o polímero é bioativo (p.ex. poli(éter divinílico-alt-anidrido maleico) estimula a produção de interferon)

PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui



BIBLIOGRAFIA

Reactions of Macromolecules, Chapter 23
MACROMOLECULES 2: Synthesis, Materials and Technology
Hans-Georg Elias
Plenum Press, 1984

Degradation and Environmental Effects, Chapter 10
PLASTICS: Microstructure and engineering applications
Nigel Mills
Elsevier, 2005

Biomedical Applications of Synthetic Polymers, Chapter 24
CONTEMPORARY POLYMER CHEMISTRY
Harry R. Allcock, Frederick W. Lampe, James E. Mark
Pearson Education, 2003

PMT5862

Profª Drª Wang Shu Hui