

# ESPECTROSCOPIA DINÂMICO MECÂNICA APLICADA AO ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA E FOTOQUÍMICA DE BLENDA PPO/HIPS

C. Saron e M. I. Felisberti

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154.

13083-970 - Campinas – SP, Brasil – e-mail: misabel@iqm.unicamp.br

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é o estudo da degradação termo e foto-oxidativa do poliestireno de alto impacto (HIPS) e de suas blendas com o poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPO). O HIPS e suas blendas contendo 40, 50 e 60% de PPO, foram submetidos ao envelhecimento térmico (ASTM D5510) e fotoquímico (ASTM G53) e a extensão da degradação foi acompanhada por espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman (FT-Raman) e análise dinâmico mecânica (DMA). As análises por DMA mostraram que a transição vítrea ( $T_g$ ) da fase de polibutadieno da camada externa do HIPS e de suas blendas envelhecidas é deslocada para temperaturas mais altas em comparação com as amostras não degradadas. Para camadas mais internas a  $T_g$  tende a retornar à  $T_g$  do material de referência. Por FTIR foi possível registrar mudanças espectroscópicas apenas na camada mais externa (80  $\mu\text{m}$ ), mostrando que o DMA é mais sensível para modificações ocorridas em virtude da degradação do que o FTIR. O FT-Raman mostrou que as unidades cis e 1,2-vinilideno da fase de polibutadieno são as mais afetadas, o que explica as mudanças de  $T_g$  desta fase.

PALAVRAS-CHAVE: degradação, blendas, espectroscopia dinâmico-mecânica, PPO, HIPS.

## INTRODUÇÃO

Uma prática comum para melhorar as propriedades mecânicas de polímeros rígidos e frágeis é a sua mistura com elastômeros, sendo o poliestireno de alto impacto (HIPS) um dos mais importantes exemplos de material comercial que emprega este conceito <sup>(1)</sup>. Além de suas aplicações tecnológicas, o HIPS também é utilizado em blendas comerciais com o poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPO), conhecidas com o nome Noryl®- GE, as quais são empregadas na indústria automotiva e de eletrodomésticos <sup>(2)</sup>.

A fase polibutadieno do HIPS é constituída por diferentes isômeros 1,4-cis; 1,4-trans e 1,2-vinílico, os quais apresentam estabilidades distintas frente à degradação <sup>(3)</sup>. A degradação do HIPS tem sido atribuída à fase polibutadieno, embora muitos autores tenham demonstrado dificuldade em comprovar esta hipótese <sup>(1, 4, 5)</sup>. A degradação térmica e fotoquímica da fase poliestireno em presença de oxigênio está bem estabelecida na literatura <sup>(6-9)</sup>. O hidrogênio  $\alpha$  é lábil e sua abstração resulta em um macroradical <sup>(6,7)</sup>, o qual sofre subsequentes reações, tais como a despolimerização e a oxidação <sup>(8, 9)</sup>.

A degradação do PPO pode se iniciar por dois caminhos: 1. absorção de energia seguida de cisão de cadeia, resultando em macroradicaís e 2. abstração de hidrogênio do grupo metila formando um macroradical <sup>(10)</sup>. Na ausência de oxigênio a degradação resulta na perda de grupos metilas, despolimerização e abertura do anel. Na presença de oxigênio, os macroradicaís originam quinonas que absorvem na região do visível, acelerando a oxidação <sup>(11)</sup>.

A degradação de blendas é complexa devido às interações entre as diferentes cadeias em um sistema miscível e à morfologia em sistemas imiscíveis <sup>(12)</sup>. O poliestireno (PS) e o poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPO) são miscíveis <sup>(13)</sup> e experimentos de fluorescência mostraram que há

transferência de energia entre os estados excitados do PS e do PPO <sup>(14)</sup>. Desta maneira, no estudo da degradação destas blendas deve ser levado em consideração tanto o comportamento da matriz, fase miscível de PPO e PS, quanto da fase dispersa, o polibutadieno.

A degradação inicia na superfície e se propaga para o interior do material. Verdu et al. <sup>(15)</sup> relatam a importância da difusão do oxigênio na degradação de um polímero e a sua influência juntamente com a da espessura do material sobre o perfil de degradação. Em amostras espessas desenvolve-se uma estrutura do tipo “skin-core”, a qual influencia a difusão de oxigênio e determina a falha mecânica do material.

Um método comum para se determinar o perfil de degradação de polímeros consiste no corte de filmes finos usando um micrótomo, seguido da determinação de suas propriedades físicas e químicas usando técnicas convencionais tais como a espectroscopia na região do infravermelho, no ultravioleta, medidas de densidade, viscosimetria, testes mecânicos, etc. <sup>(15)</sup>. A análise dinâmico-mecânica (DMA), por exemplo, foi usada para estudar a degradação de polietileno de ultra-alta massa molar e poliamida-6,6 submetidos à irradiação <sup>60</sup>Co <sup>(16)</sup>, borracha natural epoxidada e vulcanizada <sup>(17)</sup> e elastômeros de poli(etileno-co-metacrilato) submetidos a envelhecimento térmico <sup>(18-20)</sup>. Neste último caso foi estabelecido o perfil de oxidação das amostras.

Este trabalho tem como objetivo o estudo da degradação termo e foto-oxidativa de HIPS e de suas blendas com PPO sob condições de envelhecimento acelerado. A extensão da degradação é acompanhada por espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman (FT-Raman) e análise dinâmico-mecânica (DMA).

## EXPERIMENTAL

O HIPS e suas blendas contendo 40, 50 e 60% de PPO, denominadas PPO 40, PPO 50 e PPO 60, fornecidos pela GE Plastics South America na forma de corpos de prova com dimensões de 125 mm; 13 mm e 3,2 mm, foram submetidos ao envelhecimento térmico e fotoquímico segundo as normas ASTM-D5510 e ASTM-G53, respectivamente. O envelhecimento térmico foi conduzido em uma estufa com ventilação forçada TECNAL TE 394/1 a 75°C. O envelhecimento fotoquímico foi conduzido em um equipamento <sup>(21)</sup> constituído de lâmpadas de mercúrio PHILIPS modelo CLEO, 80 WR, com emissão na faixa de 315 to 400 nm. O programa de envelhecimento usado foi de ciclos de 24 horas sob irradiação à temperatura ambiente, seguido de condensação de vapor d'água a 40 °C por 2 horas.

As amostras foram cortadas em filmes com espessura de 80 µm em um micrótomo rotatório Leica RM 2155. A superfície original, assim como as superfícies subsequentes obtidas a cada corte foram analisadas por espectroscopia de refletância especular FTIR usando o espectrômetro Nicolet 520 FTIR com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 178 varreduras e por FT-Raman usando o espectrômetro Bomen FT DA8 com detector de InGa, laser a 1064 nm, resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 64 varreduras. Os filmes de 80 µm de espessura foram caracterizados por análise dinâmico mecânica no equipamento DMTA V Rheometric a frequência de 1 Hz e amplitude of 0,1 mm na faixa de temperatura de – 150 a 200 °C.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 estão mostradas as curvas de módulo de perda em função da temperatura ( $E'' \times T$ ) para a camada superficial de amostras não envelhecidas. Os picos nas curvas são atribuídos à transição vítrea das diferentes fases. O pico a mais baixa temperatura é atribuído à transição vítrea da fase polibutadieno e o pico a mais alta temperatura à transição vítrea da matriz. Este último desloca-se sistematicamente com a composição das blendas indicando a miscibilidade do PS e do PPO.

Na figura 2 são mostradas as curvas de módulo de perda para a camada superficial de blendas PPO 40 submetidas ao envelhecimento térmico e ao fotoquímico.

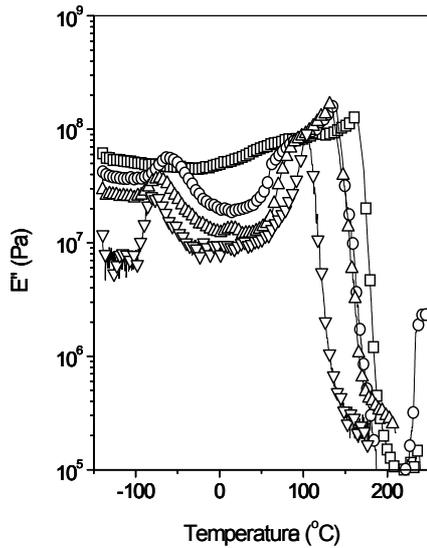


Figura 1: Módulo de perda em função da temperatura para a primeira camada de amostras não envelhecidas: ( $\sigma$ ) HIPS, ( $\rho$ ) PPO 40, ( $\square$ ) PPO 50 e ( $\boxtimes$ ) PPO 60.

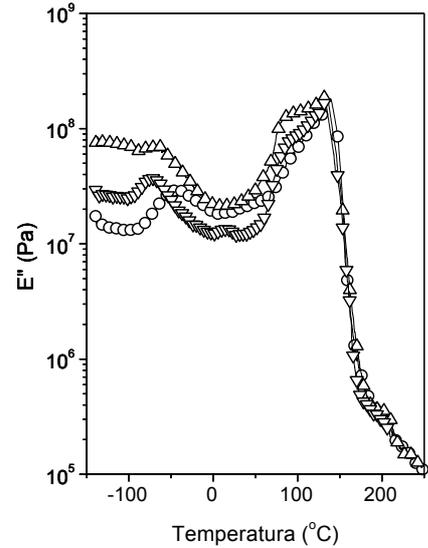


Figura 2: Módulo de perda em função da temperatura para a primeira camada da blenda PPO 40: ( $\sigma$ ) não-envelhecida, ( $\rho$ ) envelhecida termicamente por 6990 h e ( $\square$ ) fotoquimicamente por 2928 h.

A dependência da temperatura de transição vítrea  $T_g$  da camada superficial para amostras não-envelhecidas e envelhecidas em função da composição é mostrada na figura 3. A  $T_g$  é assumida como sendo a temperatura correspondente ao máximo do pico.

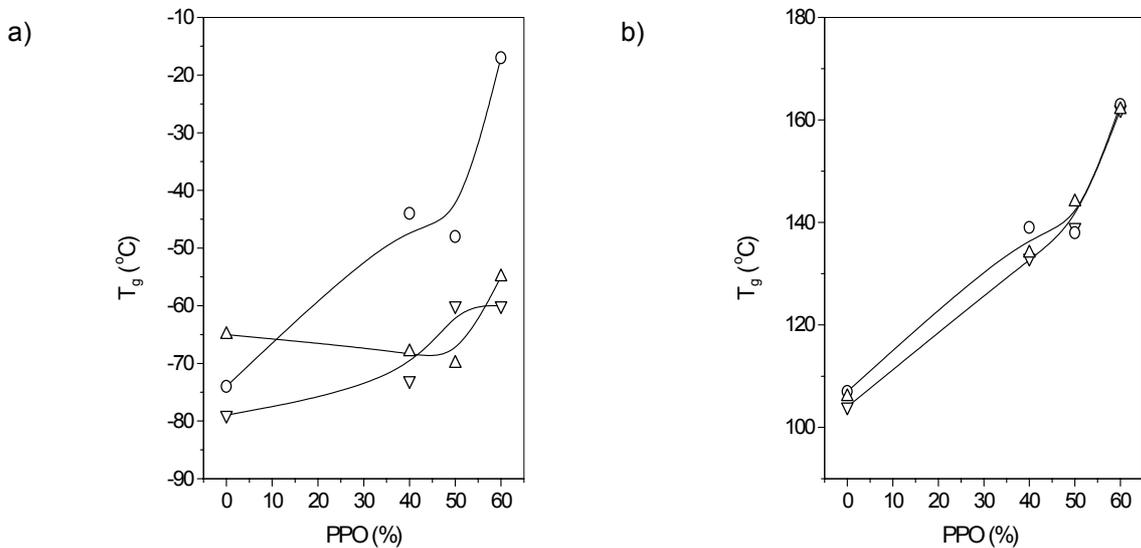


Figura 3: Dependência da  $T_g$  com a composição para as amostras: ( $\sigma$ ) não-envelhecidas, ( $\rho$ ) envelhecidas termicamente por 6990 h e ( $\square$ ) fotoquimicamente por 2928 h. a) fase polibutadieno e b) matriz.

A  $T_g$  da fase polibutadieno para as amostras não envelhecidas aumenta com o teor de PPO, uma vez que a composição e a rigidez da matriz mudam e possivelmente há alterações morfológicas. Para as amostras envelhecidas observa-se a mesma tendência, com a diferença de que a transição vítrea desloca-se para temperaturas mais altas. Este efeito é mais pronunciado para blendas envelhecidas fotoquimicamente (figura 3 a). Já para a matriz praticamente não há mudança da  $T_g$  (figura 3 b).

O espectro de infravermelho da superfície do HIPS submetido ao envelhecimento fotoquímico mostra bandas características de oxidação, como por exemplo, a pronunciada banda de absorção do grupo C=O a  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, para o HIPS submetido ao envelhecimento térmico esta banda é pouco intensa (figura 4) e para as subseqüentes superfícies não é detectável.

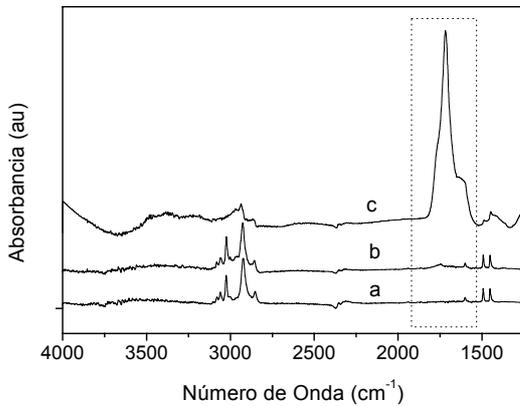


Figura 4: Espectro de infravermelho da superfície do HIPS: a) não-envelhecido, b) envelhecido termicamente por 6990 h e c) fotoquimicamente por 2928 h.

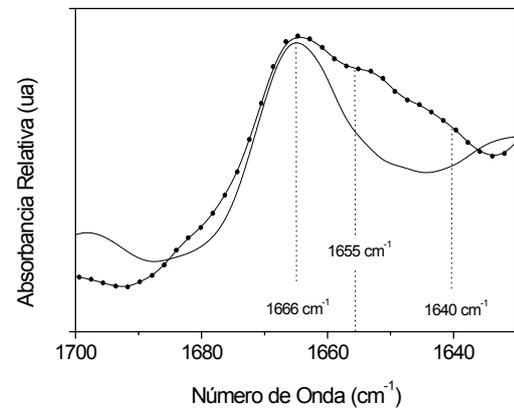


Figura 5: Espectro Raman da superfície do HIPS: (—●—) não-envelhecido e (—) envelhecido fotoquimicamente por 2928 h.

Os espectros normalizados Raman do HIPS envelhecido e não envelhecido (figura 5) mostram que a banda de absorção do grupo C=C sofre algumas alterações. A banda C=C torna-se mais estreita com o envelhecimento e a intensidade na região correspondente à absorção do isômero 1,2-vinílico a  $1640\text{ cm}^{-1}$  e cis-1,4 a  $1655\text{ cm}^{-1}$  diminui<sup>(22)</sup>. Portanto, a degradação afeta preferencialmente estes isômeros, mas somente uma pequena fração das ligações C=C é envolvida. Este resultado está de acordo com o deslocamento observado para a transição vítrea para temperaturas mais altas, pois o isômero trans-1,4 polibutadieno apresenta a maior  $T_g$  comparativamente aos demais isômeros<sup>(23)</sup>.

A figura 6 mostra as curvas de módulo de perda em função das camadas em diferentes profundidades da superfície para o interior para a blenda PPO40 envelhecida.

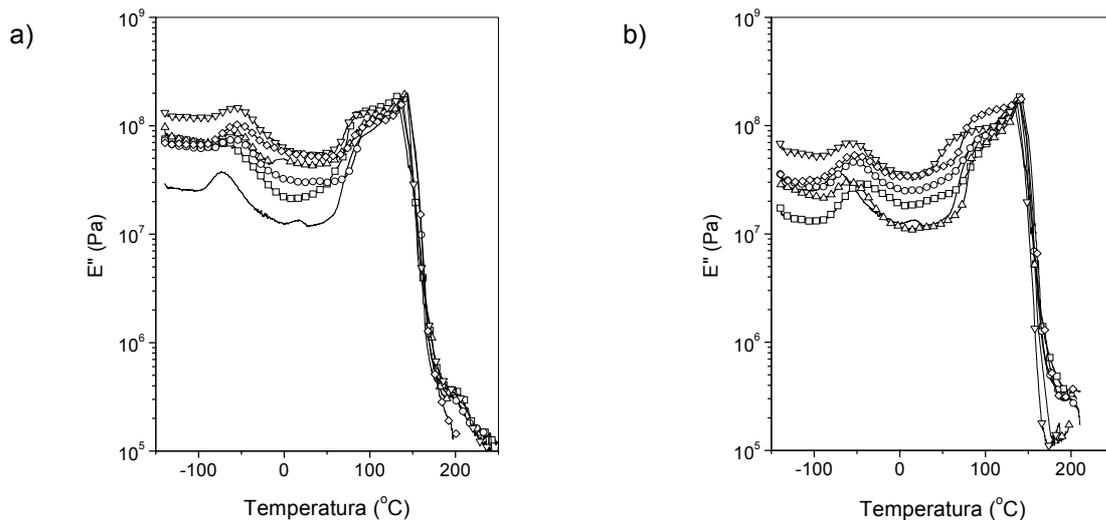


Figura 6: Módulo de perda para PPO 40 (—) não-envelhecido (a) envelhecido termicamente por 6990 h e (b) fotoquimicamente por 2928 h. (□) 1ª; (○) 4ª; (ρ) 8ª; (σ) 12ª e (♯) 25ª camada.

O envelhecimento causa o deslocamento da transição vítrea da primeira camada para temperaturas mais altas, porém as subseqüentes camadas tendem a apresentar  $T_g$  similar à da

correspondente camada de uma amostra não envelhecida. Todas as blendas apresentam este mesmo comportamento. A dependência da  $T_g$  da fase polibutadieno com a camada analisada pode ser melhor visualizada na figura 7.

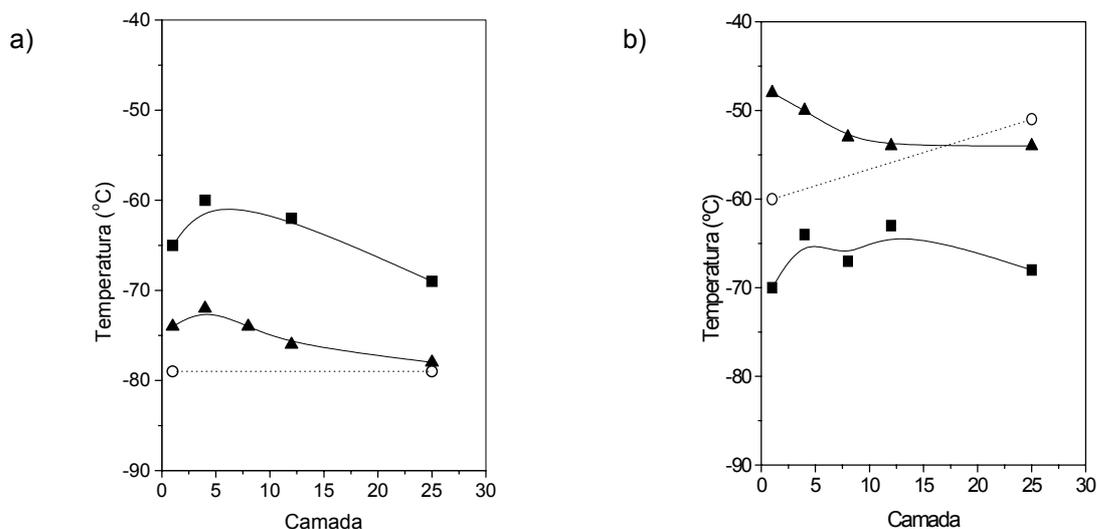


Figure 7: Dependência de  $T_g$  da fase polibutadieno: a) HIPS, b) PPO 50. (■) não-envelhecida; (□) envelhecida termicamente por 6990 h e (▲) fotoquimicamente por 2928 h.

A dependência da  $T_g$  com a profundidade da camada analisada reflete tanto o envelhecimento físico como o químico e permite a determinação do perfil de degradação. É interessante notar que a espectroscopia de infravermelho foi capaz de detectar mudanças químicas somente para a superfície. Já por DMA foi possível monitorar alterações de ordem física e química até cerca de 800  $\mu\text{m}$  de profundidade.

## CONCLUSÕES

O envelhecimento térmico e fotoquímico provoca o deslocamento da transição vítrea da fase polibutadieno para temperaturas mais altas devido ao consumo dos isômeros cis 1,4 e 1,2 vinilideno. Entretanto, a transição vítrea de camadas internas de blendas envelhecidas tende a deslocar no sentido das correspondentes camadas de amostras não envelhecidas. DMA mostrou-se uma técnica sensível para monitorar mudanças físicas e químicas decorrentes do envelhecimento.

## AGRADECIMENTOS

FAPESP (Proc. nº 98/15445-6 and 99/03642-4) e GE Plastics South America.

## REFERÊNCIAS

1. A. V. Prasad, R. P. Singh, J. Appl. Polym. Sci. **70** (1998) 637-645.
2. D. Aycok, V. Abolins, D. M. White em H.F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz (Eds.), Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York, 2ª ed., 1988, vol. 13, 1. D. R. Paul, J. W. Barlow, H. Keskkula White em H.F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz (Eds.), Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York, 2ª ed., 1988, vol. 12, 436.
3. M. Piton, A. Rivaton, Polym. Degrad. Stab. **53** (1996) 343-359.
4. B. Mailhot, J. L. Gardete, Macromolecules **25** (1992) 4127-4133.
5. C. C. Chen, M. Habibullah, J. A. Sauer, J. Appl. Polym. Sci. (1983) 391-409.

6. I. C. McNeill, L. P. Razumovskii, V. M. Gol'dberg, G. E. Zaikov, *Polym. Degrad. Stab.* **45** (1994) 47-55.
7. A. Rivaton, J. L. Gardette, *Angew. Makromol. Chem.* **261** (1998) 173-188.
8. B. Mailhot, J. L. Gardette, *Macromolecules* **25** (1996) 343-347.
9. J. Lemaire, J. L. Gardette, B. Mailhot, X. Jouan em: N. S. Allen, M. Edge, I. R. Bellobono, E. Lelli (Eds.), *Current Trends in Polymers Photochemistry*, Ellis Horwood Limited, 1995, 175-198.
10. M. Scoponi, C. Gliglioni, *Angew. Makromol. Chem.* **252** (1997) 237-256.
11. M. Scoponi, F. Pradella, H. Kaczmarek, R. Amadelli, V. Carassiti, *Polymer* **37** (1996) 903-916
12. J. Pospíšil, Z. Horák, Z. Kruliš, S. Nešpůrek and S. Kuroda, *Polym. Degrad. Stab.* **65** (1999) 405-414.
13. H. Q. Feng, Z. L. Feng, H. Z. Ruan, *Macromolecules* **25** (1992) 5981; J. M. G. Cowie, S. Harris, J. L. G. Ribelles, J. M. Meseguer, F. Romero, C. Torregrosa, *Macromolecules* **32** (1999) 4430-4437.
14. M. Kryszewski, M. Wandelt, D. J. S. Birch, R. E. Imhof, A. M. North, R. A. Pethrich, *Polym. Commun.* **24** (1982) 73-75.
15. L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu and J. C. M. de Bruijn, *J. Mat. Sci.* **29** (1994) 369-383.
16. C. Birkinshaw, M. Buggy, S. Daly and M. O'Neill, *Polym. Degrad. Stab.* **22** (1988) 285-291.
17. S. Varughese and D. K. Tripathy, *Polym. Degrad. Stab.* **38** (1992) 7-15.
18. P. Dole and J. Chauchard, *Polym. Degrad. Stab.* **47** (1995) 441-448.
19. P. Dole and J. Chauchard, *Polym. Degrad. Stab.* **47** (1995) 449-459.
20. P. Dole and J. Chauchard, *Macromol. Chem. Phys.* **195** (1994) 3949-3955.
21. C. Saron, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
22. J. Lacoste, F. Delor, J. F. Pilichowski, R. P. Ssingh, A. V. Prasad and S. Sivaram, *J. Appl. Polym. Sci.* **59** (1996) 953-959.
23. U.T. Kreibich, R. Richard em: H. Batzer (Ed.), *Polymere Werkstoffe*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1985, vol. 1, 303.

## **DYNAMIC MECHANICAL SPECTROSCOPY APPLIED TO THE STUDY OF THERMAL AND PHOTODEGRADATION OF PPO/HIPS BLENDS**

*C. Saron e M. I. Felisberti*

*Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154.*

*13083-970 - Campinas – SP, Brasil – e-mail:misabel@iqm.unicamp.br*

### ABSTRACT

This work aims the study of the thermal and photo oxidative degradation of HIPS and its blends with PPO under accelerated conditions. HIPS and its blends containing 40, 50 and 60% of PPO, called PPO 40, PPO 50 and PPO 60, were submitted to thermal (ASTM-D5510) and photochemical (ASTM-G53) aging. The extension of degradation was accompanied by infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy (FT-Raman) and dynamic mechanical analysis (DMA). DMA showed that the glass transition of the polybutadiene phase of the external layers of aged HIPS and its blends is shifted to higher temperature in comparison to non-aged reference samples. The deeper the analysed layer more the  $T_g$  is shifted to the  $T_g$  of the reference material. By FTIR analysis, it was possible to register spectroscopic changes only in the most external layer (80  $\mu\text{m}$ ), while by DMA, it was possible to detect change at least 800  $\mu\text{m}$  depth, showing that DMA is more sensitive to the modifications than FTIR in the degradation studies. The FT-Raman showed that the cis and 1,2-vinyl units are foreground degraded, what explains the shift of  $T_g$  of the polybutadiene phase.

**KEYWORDS:** degradation, blends, dynamic mechanical spectroscopy, PPO, HIPS