



International Conference for
Academia and Industry Co-operation

20/11/2023 – 24/11/2023

São Luís - Maranhão - Brasil



International Meeting in Materials
Science and Engineering of Maranhão

LINHA DO TEMPO DA DEGRADAÇÃO DAS PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS SOB O EFEITO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA EM POLIPROPILENO

TIMELINE OF TRIBOLOGICAL PROPERTIES DEGRADATION UNDER THE EFFECT OF ULTRAVIOLET RADIATION IN POLYPROPYLENE

Icaro P. S. Freddo¹, Carlos M.G.S. Cruz², Carlos M. Lepienski³, Carlos H. da Silva¹

1 - Laboratório de Superfícies e Contato (LASC), Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica (DAMEC-CT), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, PR, Brasil.

2 - Departamento Acadêmico de Química e Biologia (GAQBI), UTFPR, Curitiba, PR, Brasil.

3 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais (PPGEM-CT), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, PR, Brasil.

icarofreddo@alunos.utfpr.edu.br

RESUMO

Este trabalho investiga a influência da fotodegradação no comportamento tribológico do polipropileno (PP) submetidos à radiação UV-A conforme ASTM G154 (ciclo 1). Este estudo sistemático abordou a degradação de materiais poliméricos, analisando as alterações nas propriedades mecânicas, químicas e físicas após exposições incrementais de 250, 500 e 1000 horas. A metodologia empregada envolveu extensiva caracterização dos materiais pré e pós-exposição, utilizando técnicas analíticas para discernir fenômenos de degradação macroscópica, como a cisão de cadeias e reticulação. As consequências tribológicas foram particularmente exploradas através de ensaios de microriscamento, permitindo a extração de parâmetros críticos, como o coeficiente de atrito aparente e as características morfológicas dos sulcos de desgaste. Avaliações complementares, utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), forneceram *insights* sobre os micromecanismos de desgaste atuantes, contribuindo para um entendimento holístico do impacto da fotodegradação nas propriedades e no desempenho tribológico do PP. A fotooxidação, com grande formação de carbonila (C=O), foi o mecanismo de degradação microestrutural mais relevante. Somente a melhoria nas propriedades mecânicas não são capazes de proporcionar um melhor desempenho tribológico. As medições mostraram que existe uma correlação muito clara entre grau de cristalinidade do PP e o COFa e por fim, apesar de uma importante melhoria nas propriedades tribológicas do PP para tempos de exposição curtos (até 250h), a medida que os efeitos da fotooxidação se acentuam, tanto o COFa quanto os mecanismos de desgaste são afetados negativamente

Palavras-chave: *degradação, ultravioleta, desgaste, polímero*

ABSTRACT

This work investigates the influence of photodegradation on the tribological behavior of polypropylene (PP) subjected to UV-A radiation according to ASTM G154 (cycle 1). This systematic study addressed the degradation of polymeric materials, analyzing changes in mechanical, chemical and physical properties after incremental exposures of 250, 500 and 1000 hours. The methodology employed involved extensive pre- and post-exposure characterization

of the materials, using analytical techniques to discern macroscopic degradation phenomena, such as chain scission and cross-linking. The tribological consequences were particularly explored through microscratch tests, allowing the extraction of critical parameters, such as the apparent friction coefficient and the morphological characteristics of the wear grooves. Complementary assessments using scanning electron microscopy (SEM) provided insights into the wear micromechanisms at work, contributing to a holistic understanding of the impact of photodegradation on the properties and tribological performance of PP. Photooxidation, with large carbonyl formation ($C=O$), was the most relevant microstructural degradation mechanism. Only the improvement in mechanical properties are not capable of providing better tribological performance. The measurements showed that there is a very clear correlation between the degree of crystallinity of PP and COFa and finally, despite an important improvement in the tribological properties of PP for short exposure times (up to 250h), as the effects of photooxidation are accentuate, both COFa and wear mechanisms are negatively affected.

Keywords: *degradation, ultraviolet, wear, polymer.*

INTRODUÇÃO

O desempenho dos produtos plásticos acabados, seja qual for a aplicação, depende diretamente de um conjunto de fatores, dos quais, pode-se relacionar: (i) o tipo de polímero de base, (ii) os aditivos presentes, (iii) a técnica e as condições de processamento, (iv) os aspectos do projeto, que, ao passo que contemplam os requisitos do produto, também interferem no seu comportamento mecânico e, finalmente, (v) o ambiente de utilização, que altera as propriedades de qualquer material, sendo os polímeros mais sensíveis que os metais e as cerâmicas, devido a sua maior sensibilidade à variação térmica e instabilidade química. Fatores como a temperatura, a radiação ultravioleta ou de alta energia, a presença de umidade e de agentes químicos são aqueles que possuem maior influência sobre as mais diversas propriedades de produtos poliméricos [1].

Desta forma, há grande interesse científico na análise da influência dos fatores mencionados acima sobre os materiais poliméricos, sobretudo, comparando estes com determinadas propriedades de interesse. Assim, o estudo da degradação – ou alteração das propriedades – auxilia na assertividade dos projetos de produtos, fornecendo arcabouço técnico para o levantamento dos requisitos e arquitetura de soluções de engenharia.

Os grupos químicos responsáveis pela absorção da luz são chamados de cromóforos, os quais são divididos em intrínsecos e extrínsecos. Os cromóforos intrínsecos são aqueles que estão presentes na dentro da cadeia polimérica, ou seja, o polímero contém em sua estrutura grupos químicos que sofrem transições eletrônicas ao absorverem luz em determinadas faixas de comprimento de onda. Um dos principais grupos responsáveis pelo início do processo fotoquímico é a carbonila ($C=O$), sendo esta intrínseca à cadeia ou a um contaminante [2].

Um polímero muito utilizado na fabricação de componentes mecânicos e peças diversas é o polipropileno (PP). O PP é criado a partir do monômero propileno, através da polimerização por catalizadores Ziegler-Natta. Suas maiores aplicações são na indústria de fibras (30%), utensílios domésticos e brinquedos (15%) e peças automotivas (15%) [3].

O presente estudo visa avaliar as propriedades tribológicas de um PP, as quais referem-se às relações da interação entre superfícies em movimento relativo, tal como o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste, e a sua relação com o tempo de exposição a radiação ultravioleta no campo espectral dos raios UV-A, os quais representam a maior parcela da luz solar incidente na superfície terrestre.

MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo baseou-se no comportamento de um polipropileno (PP) comercial, fabricado pela empresa FGM Plásticos de Engenharia e as técnicas de caracterização utilizadas foram:

- 1) **Irradiação UltraVioleta (UVA):** Para a realização do envelhecimento acelerado das amostras, utilizou-se a Norma ASTM G154 – 2016: *Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Nonmetallic Materials* [4], que especifica diferentes parâmetros para a reprodução dos efeitos das intempéries sobre materiais expostos à luz solar e umidade ambiente. A irradiação das amostras foi realizada em uma câmara de ultravioleta, modelo Q-UV spray, da marca Q-PANEL. O envelhecimento simulado das amostras foi realizado sob as condições do Ciclo 1 da referida norma, no qual o material é exposto, de forma alternada, à ciclos de radiação ultravioleta e vapor d'água condensado em temperaturas e períodos específicos. Foram realizados 4 tempos envelhecimento por UV das amostras: 0h, 250h, 500h e 1000h.
- 2) **Ensaio de Microriscamento:** Este ensaio tribológico simula a passagem de uma única partícula abrasiva sobre a superfície do polímero estudado. O microriscamento foi conduzido no do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas (LabNANO) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A carga normal aplicada foi de 50 mN e o penetrador de diamante com ângulo de 90° e raio da ponta de 10 µm. Com esta técnica é possível medir forças laterais e normais e então calcular o coeficiente de atrito aparente. O número de repetições foi 5 e a distância de riscamento de 290 µm;
- 3) **Nanodureza:** Também foi utilizado o mesmo equipamento nanodurômetro, modelo Nanoindenter XP, fabricado pela MTS Instrumentos, com, ao menos, 11 medições válidas para cada tempo de irradiação UV-A;
- 4) **Módulo de Elasticidade:** Foram obtidas a partir dos ensaios de nanopenetração controlada no nanodurômetro do LabNANO (UFPR) e utilizando as equações propostas pelo método de Oliver e Pharr (1992);
- 5) **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):** As imagens das superfícies de desgaste das amostras foram obtidas via MEV do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), após o processo de metalização por ouro. As imagens utilizaram detector de Elétrons Secundários (SE1);
- 6) **Calorimetria exploratória diferencial (DSC):** Com o uso desta técnica, foi possível determinar o Grau de Cristalinidade das amostras, antes e após a irradiação. As normas ASTM D3417 [5] e ASTM D3418 [6], foram realizadas triplicata. Estas análises foram feitas no DSC modelo Q20, fabricado pela TA Instruments, do Laboratório de Análise de Materiais (LAML - Londrina) da UTFPR;
- 7) **Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR):** Também no do Laboratório de Análise de Materiais (LAML - Londrina) da UTFPR; foram obtidos os espectros das amostras de polímeros, utilizando A Reflectância Total Atenuada (ATR) foi o método de amostragem utilizado para adquirir as informações estruturais dos compostos e as principais ligações químicas;

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os espectros de FTIR das amostras envelhecidas, comprovando que o material é mesmo um PP. Entretanto, pode-se observar na Figura 1 (a) que por volta de 1714 a 1773 (cm^{-1}) ocorre a formação de um pico para todas amostras envelhecidas. Estes pico está relacionado a formação da carbonila relacionado ao Estiramento de $\text{C}=\text{O}$ de γ -lactonas, ésteres e/ou aldeídos e cetonas, respectivamente. Esta reação ocorre pela cisão da macromolécula e, quando muito acentuada, pode propiciar a reticulação entre cadeias. Estes fenômenos afetam muito as propriedades mecânicas e físicas dos polímeros. A Figura 1 (b) mostra o detalhe da formação deste pico de $\text{C}=\text{O}$ para 250h, 500h e 1000h de envelhecimento.

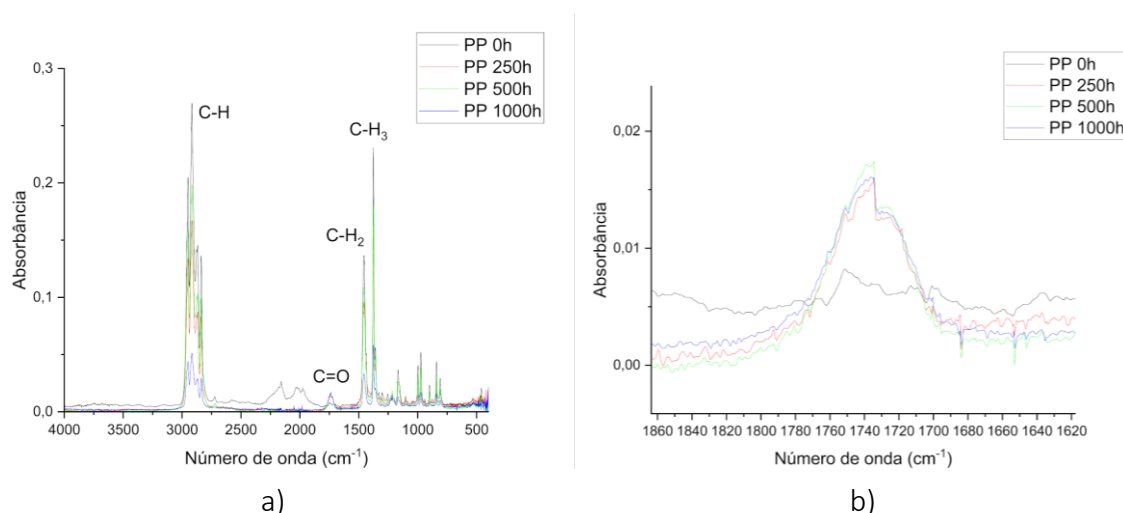


Fig.1 – Espectro de FTIR do PP: (a) Todas as amostras e (b) Detalhe da região da carbonila ($\text{C}=\text{O}$).

Figura 1 (a), para o espectro de PP com 0 horas de envelhecimento, é possível identificar uma formação não habitual de picos entre 1900 e 2400 (cm^{-1}). Este pico não é característico do PP. Entretanto, Akbar e Altan [7] sugerem que esta formação pode estar relacionada a presença de resquícios de CO_2 atmosférico presente na amostra nova (0h).

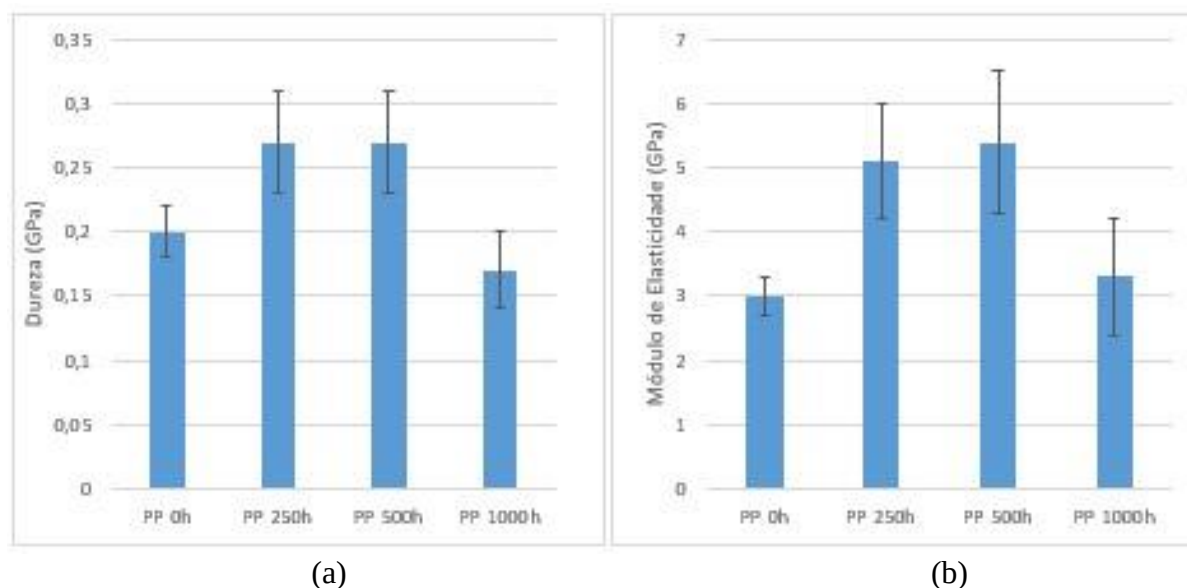


Fig.2 – Propriedades mecânicas: (a) Nanodureza e (b) Módulo de elasticidade.

Na Figura 2 é possível observar como o envelhecimento afeta as propriedades mecânicas do PP. A partir de 250 horas, já é possível identificar um enrijecimento do polímero, identificado pelas quebras de cadeia e consequente reticulação. Entretanto este efeito positivo de ter um material mais rígido é perdido para tempos de exposição mais elevados. Observa-se que tanto para a nanodureza, quanto para o módulo de elasticidade, ocorre uma queda na capacidade de absorver deformações elásticas e plásticas. Tornando sua superfície extremamente frágil e afetando significativamente suas propriedades tribológicas.

A Figura 3 apresenta um exemplo de curvas de Coeficiente de atrito aparente (COFa) em função da distância de riscamento para os 4 estados de envelhecimento. Observa-se que para os níveis de menor tempo de exposição ao UV, as curvas de atrito apresentam uma estabilização (*steady-state*) após os primeiros 50 μm , com um melhor desempenho para o PP envelhecido por 250h. Já os resultados da amostra de 1000h, além dos valores serem muito mais elevados na maioria do percurso do penetrador, também apresentou uma maior instabilidade, conduzindo á uma maior dispersão e a uma não efetiva estabilização, quando comparado aos demais materiais.

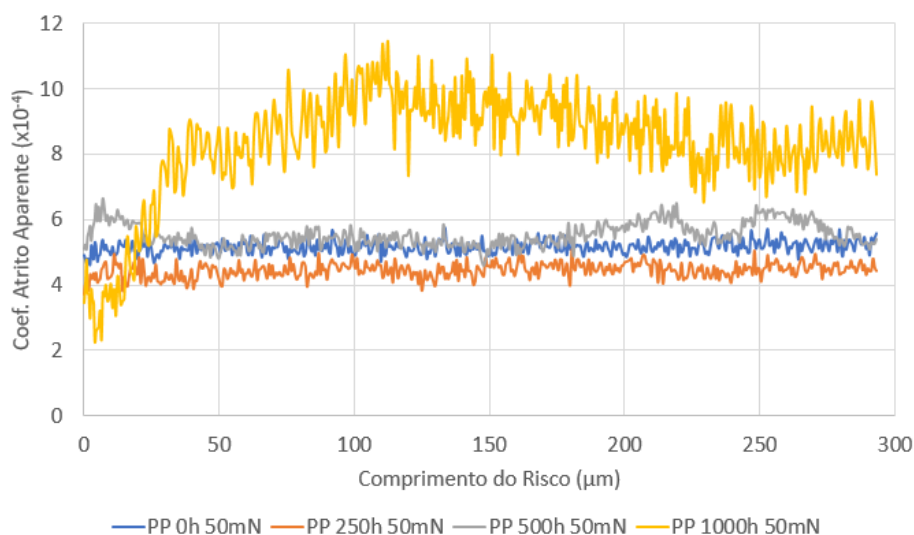


Fig.3 – Curvas de COFa em função da distância de riscamento para os 4 níveis de envelhecimento.

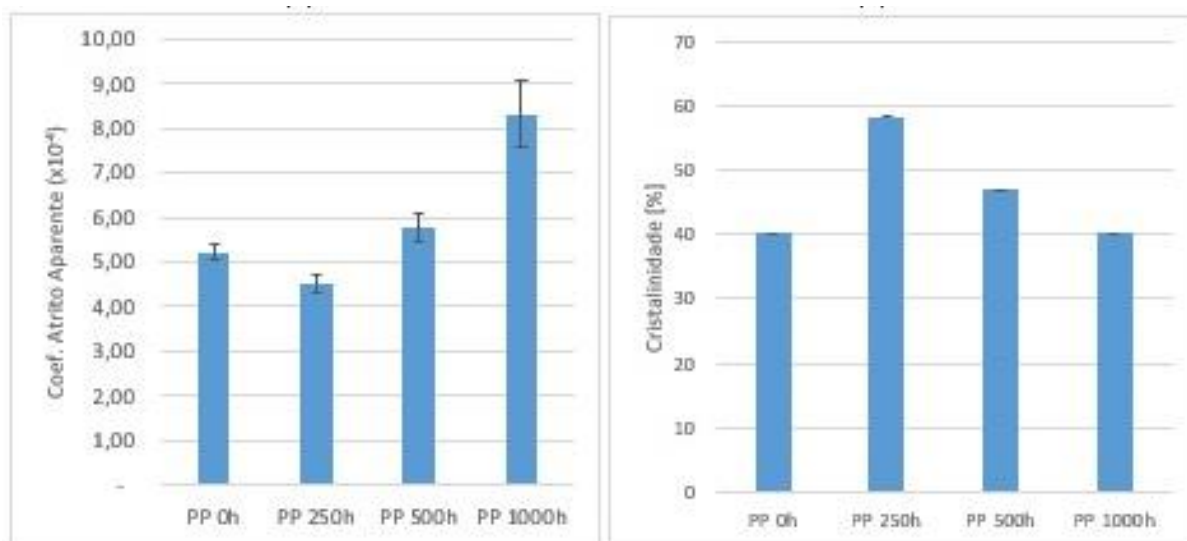


Fig.4 – (a) Coeficiente de Atrito Aparente e (b) Grau de Cristalinidade, para o PP envelhecido.

A Figura 4 (a) apresenta os valores médios e os desvios-padrão do coeficiente de atrito aparente (COFa) para os 4 níveis de envelhecimento do PP, nos últimos 100 μm . Fica claro que já nas primeiras horas de exposição aos raios UV, ocorrem mudanças significativas nas propriedades tribológicas destes materiais, neste caso, a resistência ao riscamento expressa pelo cálculo do COFa. De acordo com a norma ASTM G154-2016 [4], as primeiras 250 horas equivalem a 3 meses de exposição a luz solar.

Esta queda no COFa também se relaciona com um maior grau de cristalinidade que a amostra de 250h apresenta em relação a amostra nova (0h) e pode ser observado na Figura 4 (b). Quanto maior o grau de cristalinidade, menor será a perda de energia decorrente da deformação das regiões amorfas dos materiais termoplásticos [8], consequentemente menores serão as forças de atrito resistentes a passagem do penetrador.

Esta interdependência dos valores de atrito com o grau de cristalinidade dos materiais viscoelásticos, em especial os termoplásticos, fica bem expressa na comparação de valores destas características do tribossistema presentes nos gráficos da Figura 4 (a) e (b).

A relação propriedades tribológica e tempo de exposição aos raios UV também podem ser observadas na Figura 5, a qual apresenta a morfologia das superfícies de desgaste das amostras após serem sulcadas pelo micropenetrador. Ficam claros que ocorreram mudanças substanciais nos mecanismos de desgaste presente. Na amostra a 0h, percebe-se grande deformação plástica tanto nas bordas dos sulcos quanto no fundo, clara presença de pile-ups laterais e formação de proa a frente do sulco. Ou seja, um tradicional aspecto de um material dúctil. Em contrapartida, no extrema de exposição ao UV (1000h) não foi nem possível identificar o sulco com clareza, devido á extensa formação de trincas frágeis na superfície.

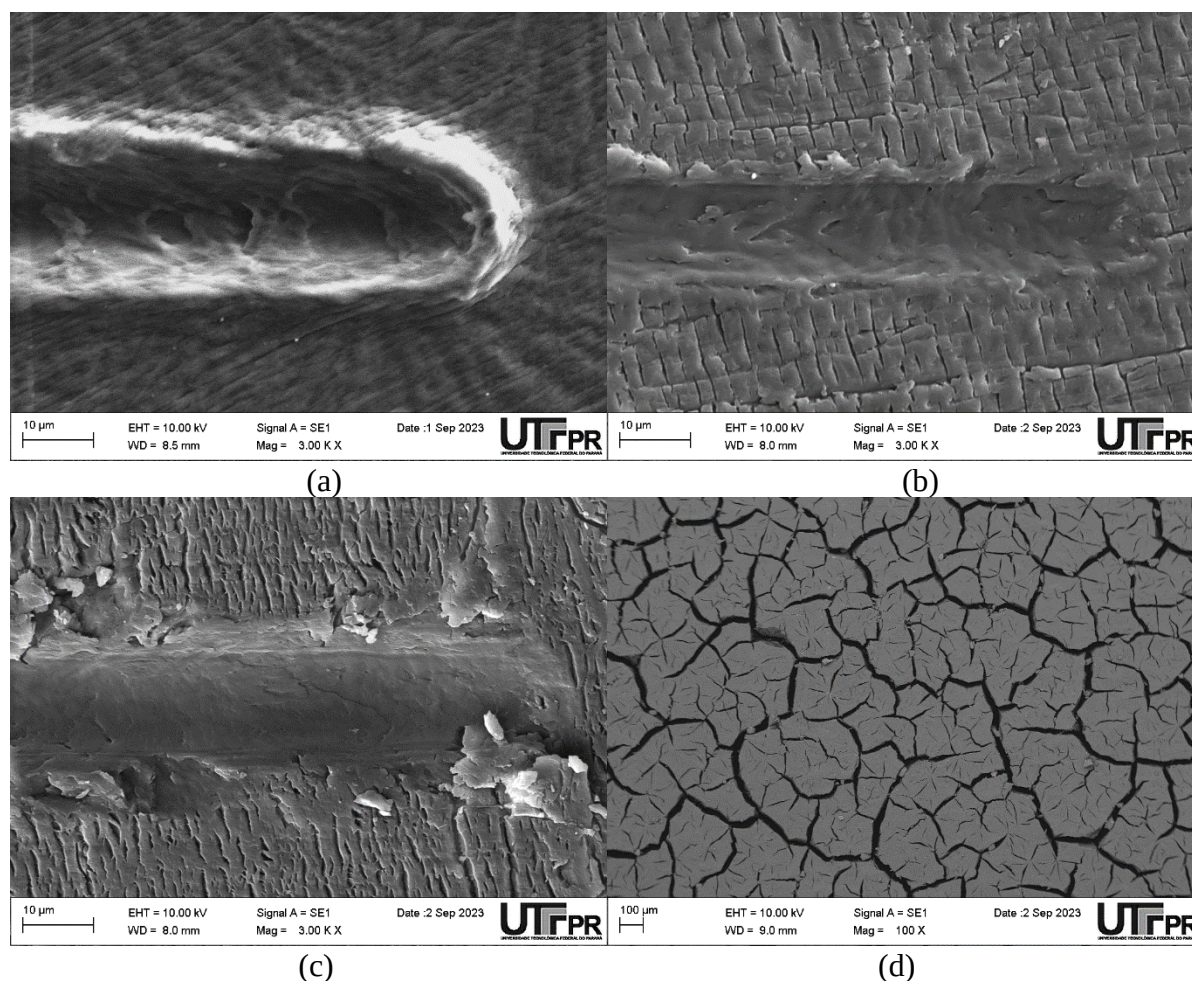


Fig.5 – Imagens obtidas por MEV: a) PP 0h ; b) PP 250h ; c) PP 500h ; d) PP 1000h (100x).

Apesar dos valores de nanodureza e de módulo de elasticidade estatisticamente iguais, percebe-se que os mecanismos e a intensidade do desgaste foram claramente diferentes para o PP exposto a 250h e a 500h. Apesar de ser visível que uma rede de microtrincas já estavam presentes a partir das 250h, o aspecto do sulco de PP envelhecido por 500h é muito mais frágil que o de 250h. Com muito menos deformação plástica e um claro aspecto de fratura frágil nas bordas. O sulco da amostra de PP 250h apresenta como micromecanismo de desgaste atuante o microssulcamento, com pouquíssima formação de *pile-up*, e claramente com uma largura de sulco inferior ao da amostra de 500h.

Ao analisar em conjunto as Figuras 4 (a) e 5, pode-se afirmar que existe uma correlação direta entre as principais propriedades tribológicas discutidas neste trabalho que são o coeficiente de atrito aparente e o desgaste do PP, quando submetido a ensaio de riscamento.

CONCLUSÕES

Considerando o que foi apresentado anteriormente neste artigo, é possível fazer as seguintes conclusões quanto à exposição do PP a irradiação UVA:

- A fotooxidação, com grande formação de carbonila (C=O), foi o mecanismo de degradação microestrutural mais relevante;
- Somente a melhoria nas propriedades mecânicas (Dureza e Módulo de Elasticidade) não são capazes de proporcionar um melhor desempenho tribológico;
- Existe uma correlação muito clara entre grau de cristalinidade do PP e o COFa;
- Apesar de uma importante melhoria nas propriedades tribológicas do PP para tempos de exposição curtos (até 250h), a medida que os efeitos da fotooxidação se acentuam, tanto o COFa quanto os mecanismos de desgaste são afetados negativamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CMCM- Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (UTFPR/Curitiba) pelas imagens de MEV, ao LAML- Laboratório de Análise de Materiais (UTFPR/Londrina) pelas análises de FTIR e de DSC, ao Laboratório de Propriedades Nanomecânicas (LabNANO) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e ao PPGEM- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais (UTFPR/Curitiba), além da FGM Plásticos de Engenharia por fornecer o polipropileno, material alvo desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] RABELLO, M. S. Estrutura e propriedades de polímeros (livro eletrônico). 1ª edição, Editora do Autor, Campina Grande, 2021.
- [2] DE PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros, V.2, Chemkeys, 2008.
- [3] CHANDA, M.; ROY, S. K. Industrial polymers, specialty polymers, and their applications. CRC Press, 2008.
- [4] ASTM INTERNATIONAL. ASTM G154-17 – Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials.
- [5] ASTM INTERNATIONAL. ASTM D3417 – 99 Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC)
- [6] ASTM INTERNATIONAL. ASTM D3418 - 12 Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry.
- [7] AKBAR, D.; ALTAN, H. Characterization of polypropylene treated under dual-RF plasma using terahertz time-domain spectroscopy, Journal of Materials Science · August 2013
- [8] YAMAGUSHI, Y. Tribology of plastic materials – Their characteristics and applications to sliding components. Tribology series, nº16, Elsevier Science Publishers, 1990