

Fotodegradação de Compósitos de Poliestireno/Argila Montmorilonita: Efeito do Tipo de Argila e Presença de Sal

Camila F. de P. Oliveira, Nicole R. Demarquette
Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, USP

Danilo J. Carastan
Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, UFABC

Guilhermino J. M. Fechine
Departamento de Engenharia de Materiais, Mackenzie

Resumo: Compósitos de poliestireno/montmorilonita (PS/MMT) contendo 2,5% em peso de argila foram preparados com dois tipos de argila modificada com sais quaternários de amônio. Também foram preparadas amostras do PS + sal quaternário de amônio, utilizando-se proporção de sal semelhante à usada na modificação da argila. Todas as amostras foram expostas à radiação UV por períodos de até 12 semanas, e em seguida foram realizados testes para avaliar as modificações em massa molar, propriedades mecânicas (tração e impacto), estrutura química (FTIR) e superfície de fratura (MEV) dessas amostras. Os resultados mostraram que compostos metálicos existentes na argila catalisam o processo fotodegradativo do PS e a presença isolada do sal não altera significativamente o comportamento do PS frente à radiação UV.

Palavras-chave: *Poliestireno, montmorilonita, nanocompósito, fotodegradação.*

Photodegradation of Polystyrene/Montmorillonite Clay: The Effect of the Type of Clay and Presence of Salt

Abstract: Composites of polystyrene/montmorillonite (PS/MMT) containing 2.5 wt. (%) clay were prepared with two types of clays modified with quaternary ammonium salts. Were also prepared samples of PS + quaternary ammonium salt, using the same amount employed in modifying the clay. All samples were exposed to UV radiation for up to 12 weeks, and then tests were conducted to evaluate the changes in molecular weight, mechanical properties (tensile and impact), chemical structure (FTIR) and fracture surface (SEM) of these samples. The results showed that metal compounds existing in clay catalyzes the photodegradation process of PS and the presence of salt alone does not significantly alter the behavior of PS under UV.

Keywords: *Polystyrene, montmorillonite, nanocomposite, photodegradation.*

Introdução

Sob ação da radiação solar, os materiais poliméricos sofrem uma série de reações químicas oxidativas que levam à degradação do material, com consequências como: fragilização mecânica, perda de brilho, alteração na cor, formação de fissuras e perda de transparência. Além da redução na massa molar, várias mudanças químicas ocorrem nas moléculas durante a exposição à radiação UV, levando à formação de novos grupos químicos^[1,2]. A durabilidade de materiais poliméricos depende não apenas da quantidade de degradação química presente, mas também de aspectos como a profundidade da degradação, deterioração superficial e presença de estabilizantes^[3-6].

Apesar de os mecanismos de fotodegradação da maioria dos polímeros serem bem estabelecidos, o comportamento dos compósitos poliméricos frente à radiação UV ainda é um campo a ser explorado. A principal razão para isso é a grande complexidade das interações entre os componentes e seus respectivos produtos oriundos da degradação. Estudos de fotodegradação de compósitos poliméricos mostram que alguns componentes retardam, mas também podem acelerar o processo degradativo do outro componente. Um exemplo é o efeito fotodeteriorativo ao se inserir fibra ou pó de madeira em uma matriz de PVC rígido^[7,8]. Contudo, esse mesmo tipo de aditivo impediu a formação de reticulações em estágios iniciais de fotodegradação quando inserido em matriz de PEAD, neste caso através de um impedimento físico^[9]. Já tem

sido mostrado também que a introdução de cargas minerais retarda o processo fotodegradativo do compósito, como o da mistura de talco e carbonato de cálcio numa matriz de polipropileno (PP)^[10].

Poucos são os artigos publicados nacional e internacionalmente que se dedicam a estudar o comportamento fotodegradativo dos compósitos poliméricos. Dentre eles encontram-se artigos sobre a fotodegradação dos nanocompósitos PP/MMT e PS/MMT^[11-13]. Um número maior de artigos é dedicado ao estudo da degradação térmica desses compósitos^[14,15]. Porém, esses trabalhos se detêm a uma análise apenas das variações em estrutura química destes materiais quando submetidos à degradação. Existe um grande campo a ser explorado no que diz respeito à análise das propriedades mecânicas, térmicas, variações em massa molar, efeito do tipo de argila e do sal no mecanismo de fotodegradação do nanocompósito.

Recentemente, Fechine e colaboradores iniciaram um estudo sobre a fotodegradação de nanocompósitos de poliestireno/montmorilonita^[16,17]. Nestas publicações utilizou-se uma argila do tipo montmorilonita previamente modificada com dioctadecil dimetil amônio, conhecida comercialmente como Cloisite 15 A. Foi avaliada a influência do teor de argila na morfologia e no mecanismo de fotodegradação do nanocompósito através de análises de difração de raios X, propriedades mecânicas (tração e impacto), variação de massa molar, estrutura química

(espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR) e superfície de fratura (microscopia eletrônica de varredura e de transmissão – MEV e MET). Os resultados apresentados mostraram que a presença das partículas de argila agiu como uma barreira física para penetração da radiação UV e difusão do oxigênio. Os resultados obtidos conduziram a novos questionamentos sobre o efeito de outras variáveis na fotodegradação deste nanocompósito, como o efeito de íons metálicos no processo de fotodegradação, já que argilas, geralmente, possuem uma grande quantidade desses íons. No presente trabalho será avaliado o efeito do tipo de argila e da presença do sal no processo fotodegradativo do nanocompósito PS/MMT. Para essa verificação fixou-se a concentração da argila em 2,5%, uma vez que esta foi a que conduziu ao maior aumento do espaçamento lamelar e apresentou uma morfologia de nanocompósito intercalado. Foram comparados os dados obtidos pela análise do nanocompósito contendo a argila comercial Cloisite 15 A e de outro nanocompósito obtido a partir de uma argila montmorilonita originária do estado do Paraíba modificada ou não com diestearil dimetil amônio que possui uma estrutura muito similar ao sal utilizado na modificação da Cloisite 15 A. Também foram preparadas amostras de PS com apenas sal orgânico na mesma concentração de sal usado na obtenção do nanocompósito. As amostras foram expostas à radiação UV em uma câmara de envelhecimento acelerado por até 12 semanas, e foram monitoradas modificações em propriedades mecânicas (tração e impacto), massa molar, estrutura química (FTIR) e superfície de fratura (MEV).

Experimental

Materiais

Neste trabalho utilizou-se o poliestireno da Perez Compac – Innova com massa molar numérica média (\overline{M}_n) igual a 98.000 g.mol⁻¹. Duas argilas montmorilonita foram usadas: a Cloisite 15 A, modificada com dioctadecil dimetil amônio em uma concentração de 125 meq.100 g⁻¹ de argila, e outra sódica originária da Cidade de Boa Vista, Paraíba (coordenadas geográficas: latitude -7,18°, longitude -36,15°), com capacidade de troca catiônica igual a 69 meq.100 g⁻¹, de nome comercial Brasgel PPS-50, cedida pela Bentonita União do Nordeste. A MMT sódica foi modificada com o sal diestearil dimetil amônio de nome comercial Praepagen WB Ergo-Tech Pro 35-115 cedido pela Clariant. Daqui em diante para melhor compreensão do texto, as argilas serão denominadas Cloisite 15 A, argila sódica e argila modificada. A Figura 1 apresenta a estrutura de ambos os sais utilizados. Pode ser visto que os dois sais utilizados para modificar as duas argilas possuem uma estrutura similar. Também foram preparadas amostras de PS + sal Praepagen e PS + argila nacional sem prévia modificação.

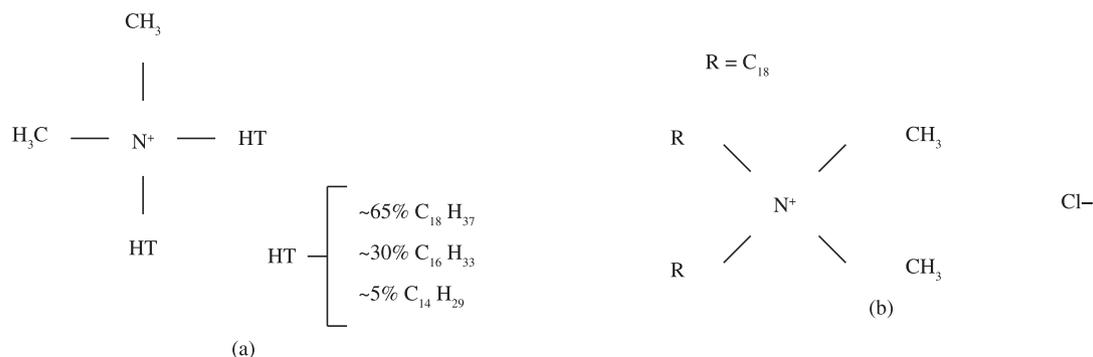


Figura 1. Estrutura do sal usado na argila Cloisite 15 A, di(alquil de sebo hidrogenado) dimetil amônio (a), e do sal Praepagen (b).

Metodologia

Preparação das amostras

A modificação da argila sódica foi feita com base na metodologia descrita por Diaz^[18]. A preparação dos compósitos, PS + Cloisite, PS + argila modificada, PS + argila sódica e PS + diestearil dimetil amônio foi realizada no estado fundido utilizando-se uma câmara misturadora acoplada a um reômetro de torque modelo Haake PolyLab 900/Rheomix 600 p da Haake Termo. Utilizou-se uma temperatura de 200 °C e uma velocidade de rotação de 50 rpm por 7 minutos. Vale lembrar que nas amostras de PS + argila sódica e PS + sal a concentração utilizada foi equivalente à porcentagem desses materiais na mistura de PS + 2,5% argila modificada.

A confecção dos corpos de prova de tração e impacto foi feita através de moldagens por injeção em uma máquina da Demag Ergotech, usando as temperaturas de 180, 185, 190 e 195 °C nas zonas de aquecimento, e 25 °C a temperatura do molde. As dimensões dos corpos-de-prova seguiram as normas da ASTM, D638 e D256, para tração e impacto, respectivamente.

Exposição à radiação UV

A exposição artificial das amostras foi feita numa câmara de envelhecimento da marca Q-Lab que utiliza lâmpadas fluorescentes UVA, com controle de radiação, temperatura e ambiente de condensação. O ciclo definido da câmara foi de: 8 horas sob luz UV em 60 °C e 4 horas sem luz em condensação a 50 °C. A intensidade de radiação que alcança a superfície das amostras é de 0,89 Wm⁻². Sendo assim, a exposição seguiu a norma ASTM G-154. As amostras foram expostas por tempos de até 12 semanas.

Caracterização

Foram feitas análises químicas da argila sódica, sódica modificada e Cloisite 15 A, por meio de espectroscopia de fluorescência de raios X. As medidas de massa molar do poliestireno foram realizadas num cromatógrafo Shimadzu, modelo CLASS-LC10, à temperatura ambiente (22 °C) e detector UV-visível operando com $\lambda = 254$ nm. Foram utilizados 5 mg de cada amostra que foram dissolvidos em 1 mL de clorofórmio. Foram injetados 50 μ L da solução e utilizou-se uma taxa de 1,0 mL/min de THF injetado na coluna. As amostras foram coletadas da superfície dos corpos de prova diretamente exposta à radiação UV numa profundidade de aproximadamente 0,5 mm. Os espectros de infravermelho foram obtidos num espectrofotômetro NICOLET modelo Magna IR-560, utilizando o acessório de refletância difusa (DRIFT) com resolução igual a 2 cm⁻¹, num total de 128 varreduras para cada espectro. A profundidade da penetração do feixe depende do comprimento

Tabela 1. Resultado das análises químicas das argilas Cloisite sódica, Cloisite 15 A, argila sódica e argila modificada. Valores dados em porcentagem.

	Cloisite sódica	Cloisite 15 A	Argila sódica	Argila modificada
Na ₂ O	3,37	0,25	2,39	0,38
MgO	1,94	1,89	2,82	1,91
Al ₂ O ₃	18,1	15,21	17,04	11,8
SiO ₂	63,6	45,23	52,62	36,7
P ₂ O ₅	0,02	0,02	0,06	0,07
SO ₃	0,84	0,11	0,03	0,03
K ₂ O	0,07	0,02	1,20	0,85
CaO	0,42	0,03	0,91	0,41
TiO ₂	0,12	0,07	1,04	0,61
Fe ₂ O ₃	4,01	2,13	9,62	4,73
CuO	Nd	0,01	0,01	<<
ZnO	0,01	<<0,01	0,01	0,01
SrO	0,01	<<0,01	0,01	<<
ZrO ₂	0,01	0,01	0,01	0,01
PbO	<<	0,01	0,01	Nd
PF	7,21	34,82	12,23	42,5

Tabela 2. Diminuição da massa molar (%) e número de cisão de cadeias após 12 semanas de exposição à radiação UV.

Amostra	\overline{M}_n^0	\overline{M}_n^{12}	Diminuição em \overline{M}_n (%)	Nº de cisão de cadeias
PS puro	97.400	14.800	85	5,6
PS + sal	97.200	14.600	85	5,6
PS + 2,5% argila sódica	95.100	11.400	88	7,6
PS + 2,5% argila modificada	96.800	15.500	84	5,4
PS + 2,5% Cloisite 15 A	97.300	16.600	83	4,9

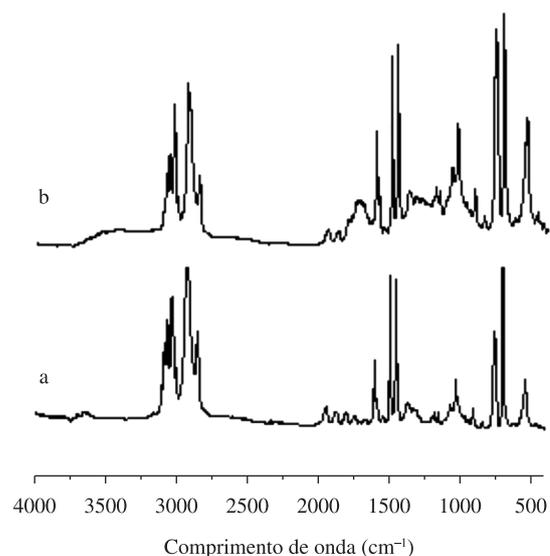
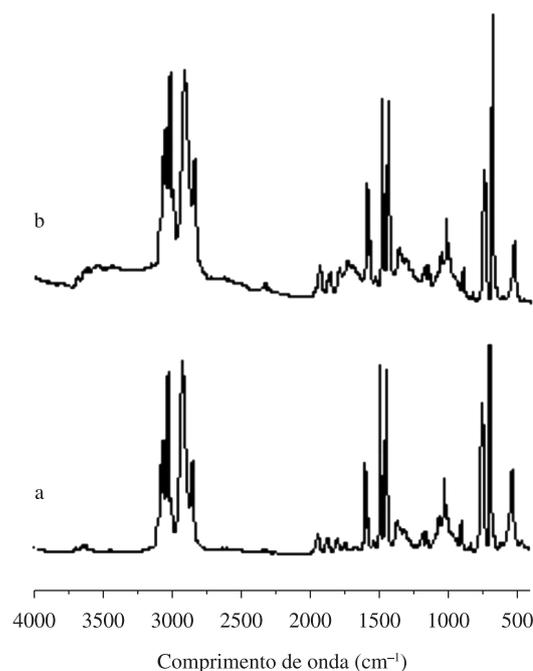
\overline{M}_n^0 : massa molar numérica média da amostra não-exposta. \overline{M}_n^{12} : massa molar numérica média da amostra exposta por 12 semanas.

de onda analisado e do tipo da amostra e características de sua superfície (rugosa, lisa, etc). Contudo, essas análises são altamente superficiais não ultrapassando de 0,5 mm. Os testes de impacto Izod foram feitos em corpos-de-prova sem entalhe, realizados numa máquina Tinius Olsen Model Impact 504 à temperatura ambiente. Os testes de tração foram feitos em máquina Lloyd LR10K, com velocidade de 20 mm/min à temperatura ambiente. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram efetuadas num microscópio Philips, modelo XL 30, com tensão de aceleração de 15-20 kV e imagem formada por elétrons secundários. A preparação das amostras foi feita através de sputtering com ouro na superfície de fratura dos corpos de prova após testes de tração e impacto.

Resultados e Discussão

Análise química

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos na análise química das argilas utilizadas neste trabalho, bem como da Cloisite sódica. Verifica-se que a modificação com sal orgânico em ambas as argilas sódicas conduziu a concentrações inferiores de Na₂O. O decréscimo nos percentuais de MgO, K₂O, CaO e TiO₂ entre as argilas sódicas e modificadas também se origina do tratamento com o sal, já que esses cátions também participam da troca catiônica. Na perda ao fogo

**Figura 2.** Espectro de absorção no infravermelho da amostra PS + argila sódica: a) não-exposto e b) exposto à radiação por 12 semanas.**Figura 3.** Espectro de absorção no infravermelho da amostra PS + 2,5% argila modificada: a) não-exposto e b) exposto à radiação por 12 semanas.

(PF) a 1050 °C verifica-se que a Cloisite 15 A e a argila modificada apresentam um valor bem superior às suas respectivas argilas sódicas. Esse fato está ligado à presença de sal usado no processo de modificação das argilas, o qual se decompõe completamente a esta temperatura. Outro aspecto importante é a presença de metais de transição tais como Fe e Ti. Observa-se que a concentração destes metais segue uma sequência crescente partindo da Cloisite 15 A, Cloisite sódica, argila modificada e argila sódica.

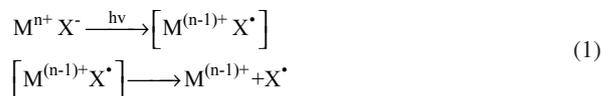
Massa molar

A Tabela 2 apresenta dados sobre a diminuição da massa molar e número de cisões de todas as amostras após 12 semanas de

exposição à radiação UV. Nesta tabela pode-se verificar uma queda da massa molar (M_n) em todas as amostras. Pode ser visto que a redução de massa molar da amostra de PS na qual foi adicionado apenas sal é similar à diminuição de massa molar da amostra de PS puro indicando que o sal não altera o processo fotodegradativo. Quando a argila sódica foi adicionada ao PS obteve-se a maior queda de massa molar e, conseqüentemente, o maior número de cisão de cadeias.

Este fenômeno pode ser devido à diferença de composição química das argilas utilizadas. Sabe-se que compostos metálicos podem absorver radiação UV e produzir radicais livres por um

processo de transferência eletrônica, como mostra o Esquema 1. Esses íons metálicos também são catalisadores na decomposição de hidroperóxidos, como pode ser visto no Esquema 2. Essas reações aceleram a fotodegradação do polímero, devido ao número de reações de cisão molecular ser aumentado devido a uma maior eficiência na decomposição dos hidroperóxidos^[3].



Reação de transferência elétrica envolvendo a transição de íons metálicos (Equação 1).

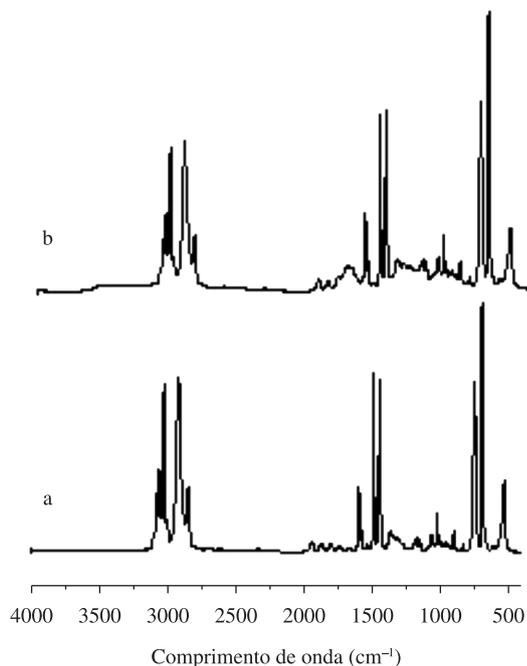


Figura 4. Espectro de absorção no infravermelho da amostra de PS + sal: a) não-exposto e b) exposto à radiação por 12 semanas.

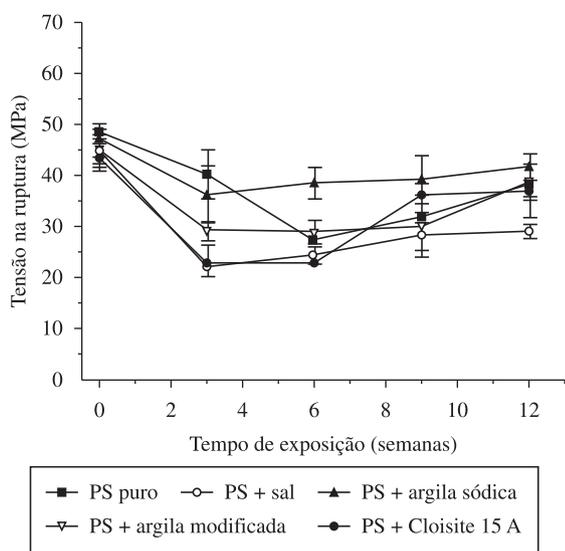


Figura 5. Efeito do tempo de exposição à radiação UV na tensão de ruptura dos corpos-de-prova. Os dados do PS puro e PS + Cloisite 15 A já foram apresentados na referência 15 e são reportados aqui somente para fim de comparação.

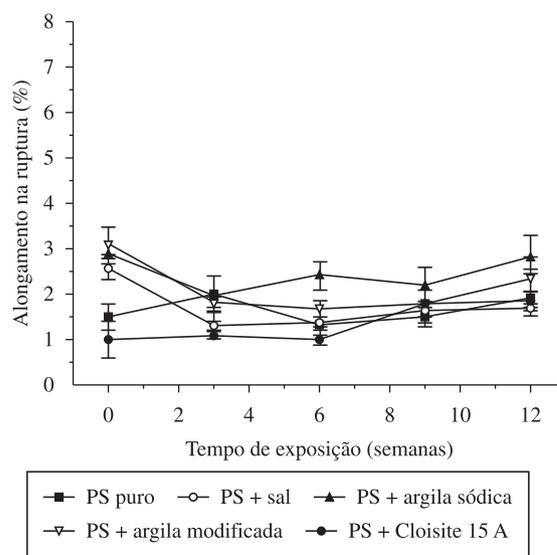


Figura 6. Efeito do tempo de exposição à radiação UV no alongamento na ruptura dos corpos-de-prova. Os dados do PS puro e PS + Cloisite 15 A já foram apresentados na referência 15 e são reportados aqui somente para fim de comparação.

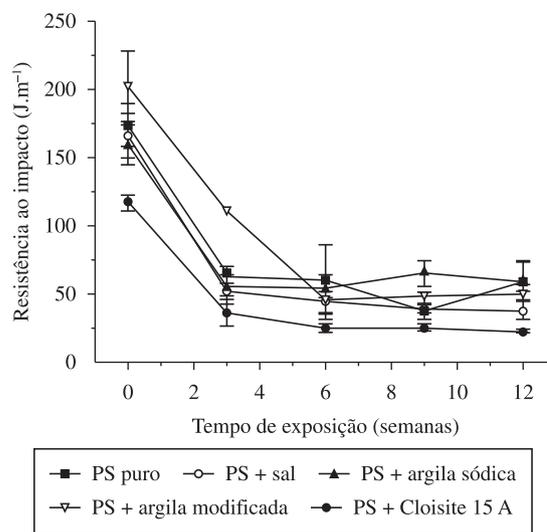
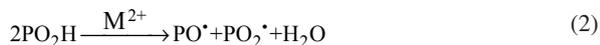


Figura 7. Efeito do tempo de exposição à radiação UV na resistência ao impacto dos corpos-de-prova. Os dados do PS puro e PS + Cloisite 15 A já foram apresentados na referência 15 e são reportados aqui somente para fim de comparação.



Íons metálicos catalisadores na decomposição de hidroperóxidos (Equação 2).

As análises químicas das argilas mostraram que a argila sódica continha mais metais de transição que talvez aceleraram a degradação dos polímeros. Em artigo publicado anteriormente por Fechine e colaboradores^[6] levantou-se a suspeita de que o sal seria um dos principais causadores da fotoinstabilidade do nanocompósito PS/MMT, porém, os dados reportados na Tabela 2 indicam que em termos de diminuição de massa molar não se verifica nenhum tipo de influência isolada do sal.

Modificações químicas

As Figuras 2-4 apresentam os espectros de infravermelho das amostras PS + argila sódica, PS + argila modificada e PS + sal, respectivamente, não expostas e expostas à radiação UV por 12 semanas. Os espectros apresentados nas Figuras 2 e 3 confirmam a presença da argila no compósito devido à absorção de uma banda centrada em 1040 cm⁻¹, referente à ligação Si-O-Si. A análise da fotodegradação do PS puro por FTIR já foi reportada na referência 15, e mostrou que os produtos principais de degradação do PS são os grupos carbonila e hidroperóxidos, que se apresentam em

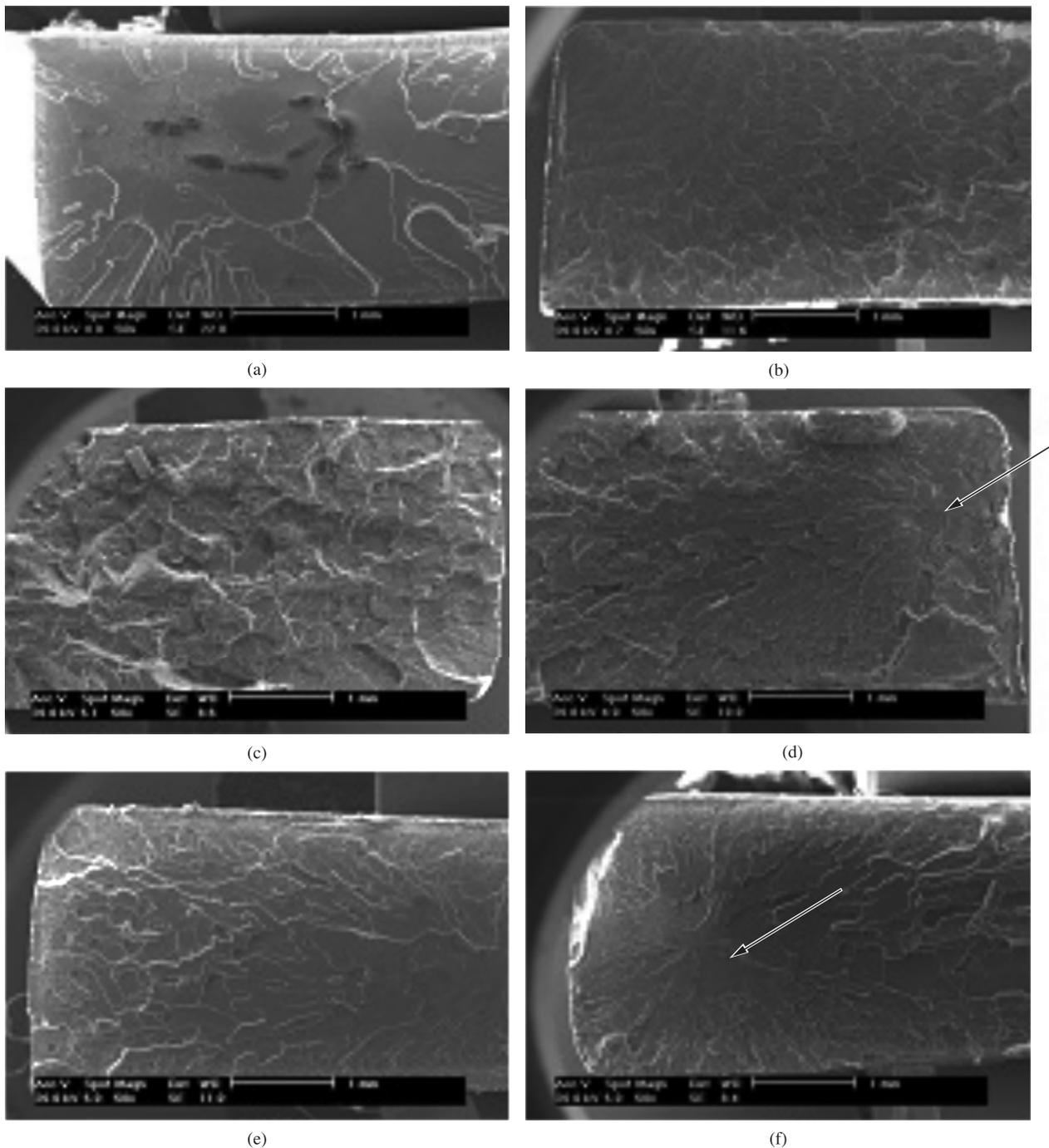


Figura 8. Micrografias das superfícies de fratura de corpos-de-prova de tração das amostras de: a) PS + sal; c) PS + argila sódica; e) PS + argila modificada não expostas à radiação UV, e as respectivas amostras expostas por 12 semanas. b, d e f) Face superior diretamente exposta à radiação UV.

comprimentos de onda de 1724 e 3500 cm^{-1} . No caso da Figura 4, observa-se um comportamento semelhante ao PS puro, ou seja, formação de grupos carbonila e hidroperóxidos após exposição à radiação UV. Esses mesmo grupos aparecem nas amostras com argila sódica e modificada quando expostas à radiação UV. Isto demonstra que o mecanismo de fotodegradação do PS não foi alterado em nenhum dos casos. Na técnica aqui utilizada para obtenção dos espectros de infravermelho (DRIFT), não é possível fazer uma análise quantitativa dessas bandas.

Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas investigadas foram tensão e alongamento na ruptura, e resistência ao impacto. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 5-7. Como pode ser visto na Figura 5, todas as amostras apresentam uma tendência de queda nos valores de tensão na ruptura após 3 semanas de exposição. Essa queda inicial dos valores de tensão na ruptura é, possivelmente, devida a uma frágil camada degradada formada na superfície da amostra que, durante o ensaio mecânico, facilita a propagação de trinca para o interior da amostra. A formação dessa camada degradada é devida às cisões moleculares sofridas pelo poliestireno durante sua degradação^{19,20}. Contudo, após 3 semanas de exposição as amostras apresentam uma estabilização ou uma recuperação nos valores de tensão na ruptura com o aumento do tempo de exposição. No caso da recuperação, este fato já foi observado para o polipropileno e poliestireno quando submetidos a radiação

UV^{15,21} e pode ser atribuído a uma maior deterioração superficial da amostra, onde a camada fortemente degradada é destacada do corpo de prova e não consegue transferir a tensão aplicada às camadas subsequentes. Consequentemente, apenas as camadas internas são analisadas e, devido a essas estarem menos afetadas pela radiação UV, os valores de tensão na ruptura tendem a aumentar. Ao final de 12 semanas de exposição as amostras de PS puro e os compósitos apresentam valores semelhantes de tensão na ruptura. No caso da amostra PS + Sal, esta apresenta um valor inferior às demais amostras.

Comparativamente, a amostra PS + Sal apresenta um valor de tensão na ruptura cerca de 24% inferior em relação à amostra PS puro após 12 semanas de exposição. Este resultado é um indicativo de que a presença do sal não acarretou em uma forte degradação na camada superficial (fato que pode ser confirmado pelas medidas de massa molar), consequentemente, essa camada continuou facilitando a propagação da trinca para o interior da amostra, e com isso não ocorreu o fenômeno de recuperação (essa consideração será confirmada pelas observações da superfície de fratura apresentadas a seguir). Sabe-se que o poliestireno é um material que apresenta pouca deformação antes de sua ruptura e, como pode ser visto na Figura 6, todas as amostras apresentam apenas pequenas variações no alongamento na ruptura com o aumento do tempo de exposição, não apresentando nenhum tipo de tendência. Para os resultados sobre resistência ao impacto, observa-se na Figura 7 um comportamento similar para todas as amostras,

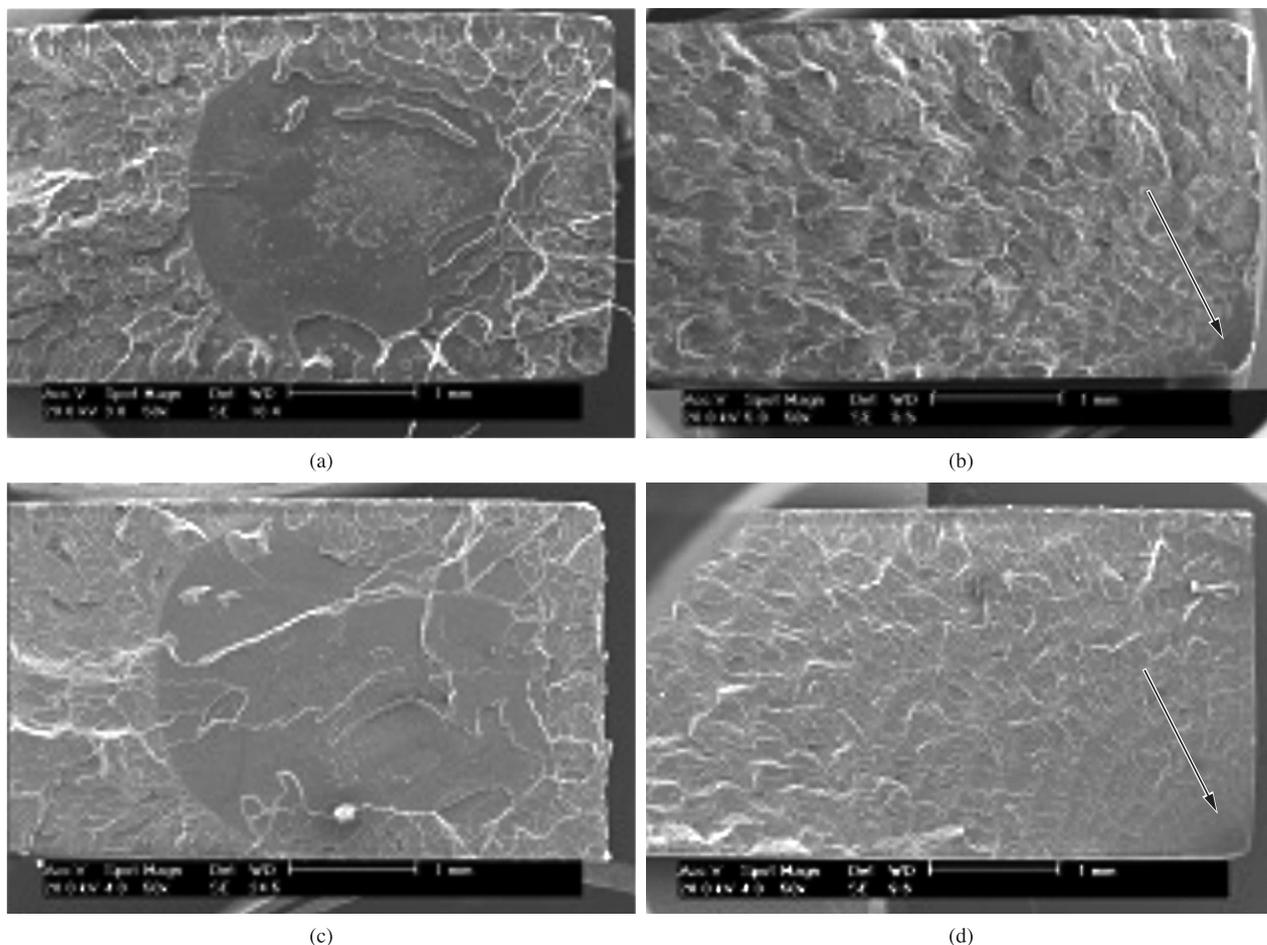


Figura 9. Micrografias das superfícies de fratura de corpos-de-prova de impacto das amostras de: a) PS puro; e c) PS + sal não expostas à radiação UV, e as respectivas amostras expostas por 12 semanas. b e d) Face inferior diretamente exposta à radiação UV.

ou seja, uma forte queda até 3 semanas de exposição seguida de uma queda bem menos acentuada até 12 semanas de exposição. Novamente, a explicação para a queda nos valores de resistência ao impacto é a diminuição da massa molar das amostras. Para esta análise não se verificou uma recuperação nos valores de resistência ao impacto como foi verificado para tensão na ruptura, nem uma maior distinção dos resultados entre as amostras. Este fato pode estar relacionado com a diferença da velocidade de sollicitação de esforço das duas técnicas de análise. No caso do teste de tração a velocidade foi lenta o suficiente para que houvesse transferência

de carga entre camadas da amostra durante o ensaio, já no caso do teste de impacto a sollicitação é muito rápida impossibilitando tal fenômeno.

Superfície de fratura

As micrografias apresentadas na Figura 8 ilustram as superfícies de fratura de corpos-de-prova de tração das amostras de PS + sal, PS + argila sódica, PS + argila modificada. A amostra de PS + sal não exposta à radiação (Figura 8a) apresenta uma topografia

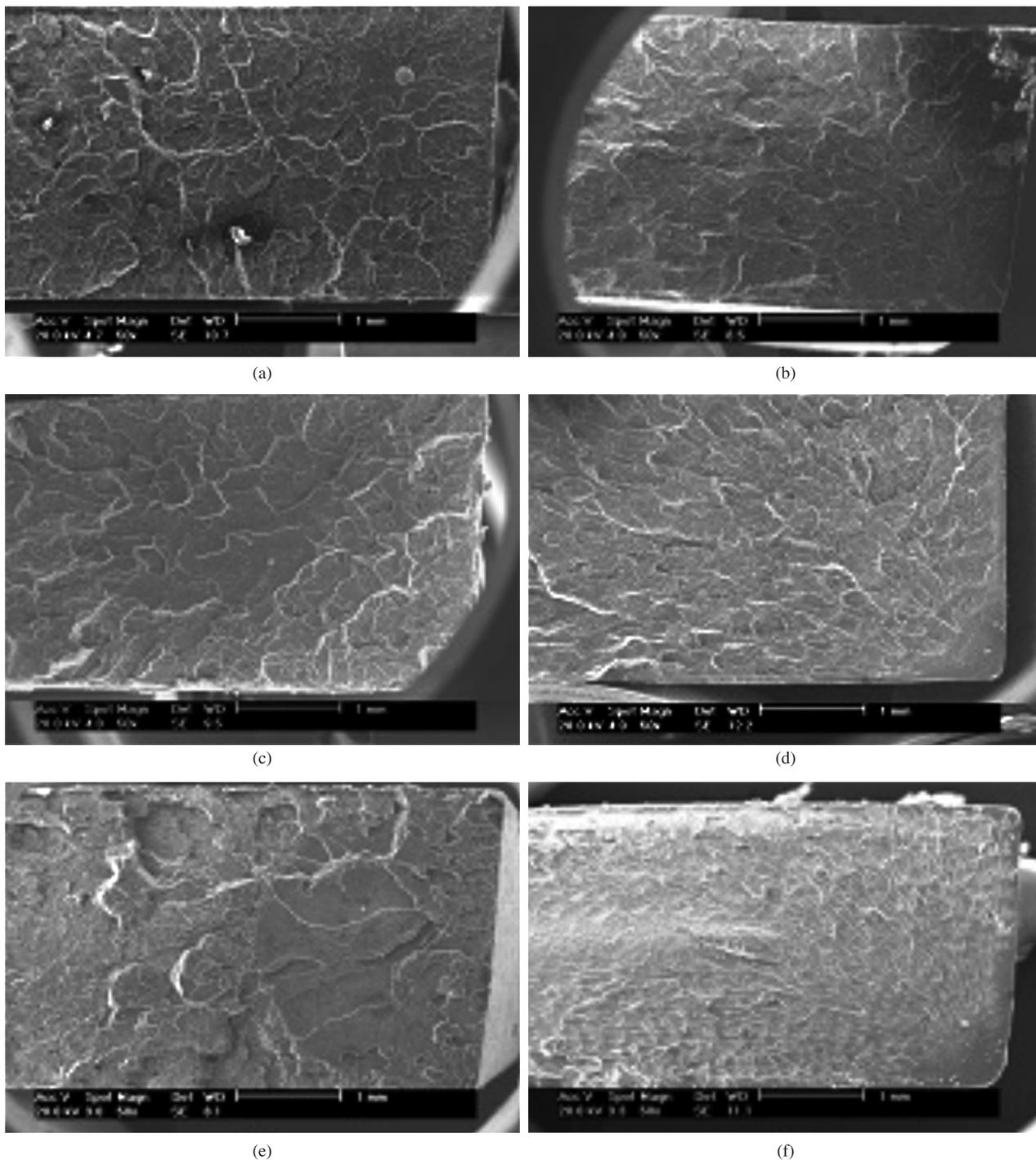


Figura 10. Micrografias das superfícies de fratura de corpos-de-prova de tração das amostras de: a) PS + argila sódica; c) PS + argila modificada; e) PS + Cloisite 15 A não expostas à radiação UV, e as respectivas amostras expostas por 12 semanas, b; d e f).

característica de um material frágil, ou seja, sem indicações de grandes deformações nem um ponto que indique o início da fratura acompanhada de grandes zonas de espelho. No caso da amostra exposta por 12 semanas (Figura 8b), fica clara uma modificação da topografia, evidenciando uma camada superficial degradada. Nas micrografias apresentadas para o PS puro^[15], observou-se uma camada muito mais fortemente degradada após 12 semanas de exposição, sem observação de nenhum ponto de iniciação de fratura a partir desta camada, significando que esta estava suficientemente degradada para não transmitir a tensão aplicada durante o ensaio e por isso apenas a parte interna do corpo-de-prova foi analisada. Como a camada superficial da amostra PS + sal não se apresenta tão fortemente degradada quando comparada com a amostra PS puro, conseqüentemente, ocorreu a transferência da tensão aplicada durante o ensaio e o início da fratura deu-se a partir dela. Uma conseqüência para esse fato é que não houve uma recuperação significativa da tensão na ruptura para a amostra de PS + sal quando comparada com a amostra de PS puro.

No caso das amostras contendo argila não expostas à radiação UV, Figuras 8c,e, verifica-se que o mecanismo de fratura é completamente diferente do PS + sal. As partículas da argila presentes agem como concentradores de tensão, iniciando a formação de trincas e subsequente fratura sem a presença de grandes zonas de espelhos nem ponto único de início de fratura. Após 12 semanas de exposição a amostra PS + argila sódica apresenta uma região de início de fratura com pequena região de espelho próxima à camada superficial degradada (indicada pela seta na Figura 8d). Essa morfologia explica a falta de recuperação significativa da resistência à tração dessa amostra. Neste caso a primeira camada da amostra não foi suficientemente degradada a ponto de impedir a transmissão de tensão. A amostra PS + argila modificada exposta à radiação UV por 12 semanas apresenta região de início de fratura no centro da amostra (indicada pela seta na Figura 8f). Esse fato indica que a camada superficial degradada era frágil o suficiente para não transferir a tensão da carga aplicada ao corpo-de-prova, provocando assim uma recuperação da tensão na ruptura, como explicado anteriormente para a amostra PS puro. Novamente, esse resultado está de acordo com os dados obtidos na Figura 5. Comportamento similar tinha sido observado no caso da amostra PS + Cloisite 15 A^[15].

Após os ensaios de impacto também foram realizadas micrografias das superfícies de fratura das amostras (Figuras 9 e 10). As micrografias foram feitas na região próxima à extremidade do ponto de solitação do esforço. Na Figura 9 pode-se observar as superfícies de fratura das amostras de PS puro e PS + Sal não expostas e expostas por 12 semanas. As superfícies de fratura de ambas as amostras não-expostas são semelhantes e possuem características de material frágil, sem ponto único de início de fratura. Após 12 semanas de exposição, as duas amostras apresentam ponto de início de fratura com pequena zona de espelho posicionada a partir da camada superficial degradada (ver seta nas Figuras 9b e 9d).

As superfícies de fratura dos corpos-de-prova de impacto das amostras contendo argila estão apresentadas na Figura 10. Todas as amostras não expostas à radiação UV apresentam a mesma topografia sem ponto único de início de fratura, conforme pode ser visto nas Figuras 10a,c,e. Após 12 semanas de exposição, todas as amostras apresentam um ponto de início de fratura com pequena zona de espelho próximo a superfície do corpo-de-prova.

Comparando-se as micrografias dos corpos-de-prova de tração e impacto, verifica-se que a camada degradada destacada que é observada nos corpos-de-prova de tração não se apresenta destacada nos corpos-de-prova de impacto. Um exemplo para essa camada destacada, ou fortemente degradada, encontra-se na Figura 11.

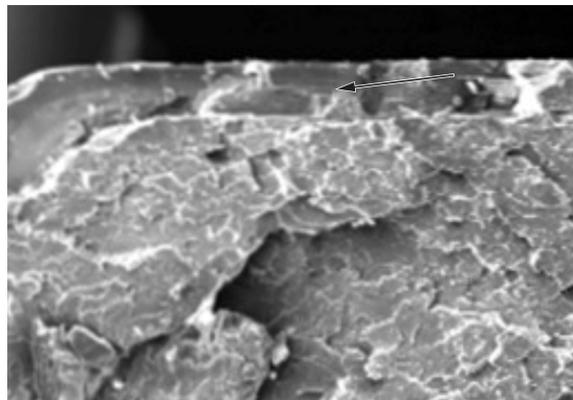


Figura 11. Exemplo de camada fortemente degradada na face diretamente exposta à radiação UV por 12 semanas do corpo-de-prova da amostra de PS.

Esta figura apresenta uma ampliação da amostra PS exposta por 12 semanas à radiação UV. Aqui vale ressaltar que a espessura de ambos os corpos-de-prova são iguais. Provavelmente, a rápida velocidade de solitação do esforço no teste de impacto faz com que a camada altamente degradada absorva, inicie e transmita o esforço para o interior do corpo-de-prova. Um fato que corrobora essa suposição é que não ocorreu recuperação da resistência ao impacto durante o processo fotodegradativo. Uma prova para essa suposição é a presença do ponto único de início de fratura próximo a superfície do corpo-de-prova.

Conclusão

A partir dos resultados de massa molar verificou-se que compostos metálicos existentes na argila podem catalisar as reações fotodegradativas do PS e a presença isolada do sal não altera significativamente o comportamento do PS frente à radiação UV. Aqui vale lembrar que essas medidas foram feitas apenas na superfície diretamente exposta à radiação UV. A presença dos íons metálicos contribuiu para a diminuição da massa molar do PS durante o processo fotodegradativo, contudo, estes não alteraram o mecanismo de degradação, uma vez que os produtos gerados durante a exposição à radiação UV das amostras contendo argila foram os mesmo, grupos carbonila e hidroperóxidos. O reflexo deste efeito também foi pouco visualizado nas propriedades mecânicas. No caso das propriedades mecânicas (tração e impacto), o poder catalisador dos íons metálicos foi sobreposto pelo impedimento físico da penetração da radiação UV nas amostras, já que as camadas internas não foram atingidas pela radiação UV e com isso o poder catalisador dos íons metálicos não é significativo. Essas observações também podem ser baseadas nos resultados obtidos para as micrografias das superfícies de fratura dos corpos-de-prova de tração e impacto.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, ao CNPq e à CAPES.

Referências Bibliográficas

1. Carlsson, D. J. & Wiles, D. M. - J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem., **C14**, p.65 (1976).
2. Rabek, J. F. - "Polymer Photodegradation", Chapman & Hall, London (1995).
3. White, J. R. & Turnbull, A. - J. Mater. Sci., **29**, p.584 (1994).
4. Allen, N. S. - Eng. Plast., **8**, p.247 (1995).
5. Rabello, M. S. & White, J. R. - Polym. Degrad. Stab., **56**, p.55 (1997).

6. Vichessi, R. B. & Ruvolo-Filho, A. C. - Polímeros, **18**, p.326 (2008).
7. Matuana, L. M.; Kamdem, D. P. & Zhang, J. - J. Appl. Polym. Sci., **80**, p.1943 (2001).
8. L. Matuana, L. M. & Kamdem, D. P. - Polym. Eng. Sci., **42**, p.1657 (2002).
9. Stark, N. M. & Matuana, L. M. - Polym. Degrad. Stab., **86**, p.1 (2004).
10. Leong, Y. W.; Abu-Bakar, M. B.; Ishak, Z. A. M. & Ariffin, A. - Polym. Degrad. Stab., **83**, p.411 (2004).
11. Morlat-Therias, S.; Mailhot, B.; Gonzalez, D. & Gardette, J. - Chem. Mater., **17**, p.1072 (2005).
12. Morlat-Therias, S.; Mailhot, B.; Gonzalez, D. & Gardette, J. - Chem. Mater., **16**, p.377 (2004).
13. Mailhot, B.; Leroux, F.; Meddar, L.; Morlat-Therias, S. & Gardette, J. - Polymer, **46**, p.3571 (2005).
14. Jang, B. N. & Wilkie, C. A. - Polymer, **46**, p.2933 (2005).
15. Vyazovkin, S.; Dranca, I.; Fan, X. & Advincula, R. - J. Phys. Chem. B, **108**, p.1672 (2004).
16. Oliveira, C. F. P.; Carastan, D. J.; Demarquette, N. R. & Fechine, G. J.M. - Polym. Eng. Sci., **48**, p.1511 (2008).
17. Oliveira, C. F. P.; Carastan, D. J.; Demarquette, N. R. & Fechine, G. J.M. - "Photooxidative Behavior of the Polystyrene - Montmorillonite Composites", in: Anais do The Polymer Processing Society 23^o Annual Meeting PPS - 23, p.17, Salvador, Brazil (2007).
18. Díaz, F. R. V. - "Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas", Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil (1994).
19. Gardette, J.; Mailhot, B. & Lemaire, J. - Polym. Degrad. Stab., **48**, p.457 (1995).
20. Liu, X. & Hu, K. - Polym. Advanc. Technol., **7**, p.117 (1996).
21. Souza, A. R.; Amorin, K.L.E.; Medeiros, E. S.; Mélo, T.J.A. & Rabello, M. S. - Polym. Degrad. Stab., **91**, p.1504 (2006).

Enviado: 27/08/10

Reenviado: 02/02/11

Aceito: 10/04/11