

AÇÃO DE COLORANTES NA DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS

Clodoaldo Saron e Maria Isabel Felisberti*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas - SP

Recebido em 10/9/04; aceito em 29/4/05; publicado na web em 10/8/05

INFLUENCE OF COLORANTS ON THE DEGRADATION AND STABILIZATION OF POLYMERS. Dyes and pigments are additives used in polymers to improve mainly the aesthetic properties of the material. However, the incorporation of these additives can directly affect polymer stability. The colorants can drastically decrease the lifetime and the performance of the material or can act as a stabilizer, improving significantly the stability of the polymer against degradation. Interaction between colorants and polymers is the cause of the stability changes. Some mechanisms are proposed to explain the action of colorants on polymers. However it is difficult to foresee this action without experiments. This work reviews the main mechanisms involved in the degradation and stabilization of polymers containing colorants.

Keywords: colorants; polymers; degradation

INTRODUÇÃO

Os aditivos utilizados para conferir cor são denominados colorantes, podendo ser classificados como pigmentos e corantes. Existe uma confusão quanto ao uso destes termos, sendo que em muitas situações são considerados sinônimos. A diferença básica entre pigmentos e corantes está no tamanho de partícula e na solubilidade no meio em que é inserido, que no caso específico deste trabalho é uma matriz polimérica. Os pigmentos possuem, no geral, tamanho de partícula maior e são insolúveis no polímero, enquanto que corantes são moléculas solúveis no polímero¹⁻³.

A solubilidade de um determinado colorante pode ser determinada pela presença de certos grupos químicos na estrutura do composto, os quais podem ocasionar as diferenciações entre pigmentos e corantes. Em muitos casos, um colorante pode atuar como pigmento para um determinado polímero e como corante para outro. Isto ocorre porque a solubilidade depende diretamente da interação existente entre as moléculas do colorante e do polímero. Grupos substituintes tais como alquila de cadeia longa, para colorantes utilizados em poliolefinas; alcoxila; grupos alquilamino e carbonamida, para colorantes utilizados em poliésteres e poliamidas, tendem a aumentar a solubilidade do colorante nas respectivas matrizes poliméricas. Grupos substituintes como carbonamida, nitro ou cloro em pigmentos azo, e como heteroátomos, especialmente nitrogênio e em menor extensão cloro e bromo em pigmentos policíclicos, tendem a tornar o pigmento insolúvel em matrizes hidrofóbicas^{4,5}. A Figura 1 apresenta uma sequência de colorantes em ordem crescente de solubilidade em poliamidas, resultante do efeito dos grupos químicos na solubilização.

O contrário também é possível, ou seja, algumas modificações químicas são capazes de transformar corantes em pigmentos. Corantes do tipo azo contendo grupos sulfônicos e carboxílicos resultam em pigmentos através de reações de precipitação com sais de metais alcalinos terrosos, tais como sais de cálcio, de bário, de estrôncio e de magnésio (Figura 2).

No sentido da aplicação, ambos pigmentos e corantes apresen-

tam vantagens e desvantagens. Os corantes não são abrasivos, mostram alta capacidade de absorção luminosa e permitem que polímeros transparentes não percam propriedade. Porém, a mesma solubilidade confere aos corantes a capacidade de migrar para a superfície do material, causando mudanças na coloração do produto e, ainda, podendo sublimar e manifestar toxicidade. O preço dos corantes normalmente é mais alto que os dos pigmentos. Já os pigmentos não migram, não sublimam, são mais baratos e apresentam baixa toxicidade, porém são geralmente abrasivos, difíceis de dispersar e quando incorporados, tornam o material opaco⁴.

Uma outra classificação dos colorantes pode ser feita com relação à estrutura química. Neste caso, os colorantes são subdivididos em orgânicos e inorgânicos⁴.

Para que um composto orgânico apresente cor é preciso que sua estrutura química possibilite ressonâncias eletrônicas, sendo capaz de absorver radiações eletromagnéticas na região do espectro visível. Para o composto orgânico colorido ser utilizado como colorante para polímeros, deve apresentar características como estabilidade térmica, química e mecânica. Enfim, deve ser estável nas condições normalmente empregadas no processamento do

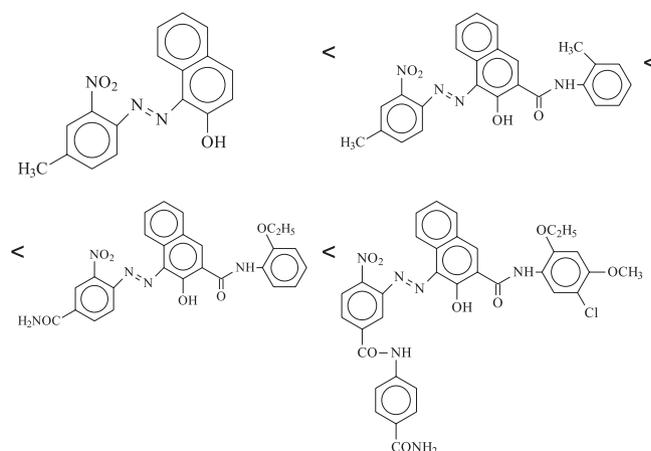


Figura 1. Ordem de solubilidade de alguns colorantes orgânicos em poliamidas

*e-mail: misabel@iqm.unicamp.br

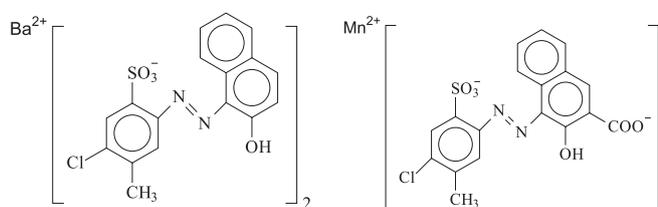


Figura 2. Exemplos de colorantes (sais orgânicos) insolúveis para a maioria dos polímeros orgânicos

polímero. Duas estruturas básicas definem os principais grupos de colorantes orgânicos: os do tipo azo e os policíclicos.

Os colorantes do tipo azo têm em comum o grupo (-N=N-) e são subdivididos em monoazo, diazo, β -naftol, naftol AS, azo toners, benzoimidazol, diazo de condensação, azo complexado com metais e isoindolinona/isoindolina, cujas estruturas estão apresentadas na Figura 3⁵.

Os colorantes policíclicos são caracterizados por sistemas de anéis aromáticos condensados ou heterocíclicos e são subdivididos em ftalocianinas, quinacridonas, perilenos e perilonas, dicetopirróis e pirróis, tioíndico, antrapirimidinas, flavantronas, pirantronas, antrantonas, dioxazinas, triarilcarbonil e quinofalonas⁵. A Figura 4 apresenta as estruturas destes grupos.

Os colorantes inorgânicos possuem uma aplicação muito extensa e freqüentemente são combinados com colorantes orgânicos. A alta estabilidade química e o alto poder de tingimento são propriedades comuns entre os colorantes inorgânicos. As características reológicas do polímero normalmente são pouco afetadas por um colorante inorgânico, sendo uma vantagem em relação à maioria dos colorantes orgânicos nas mesmas condições de processamento. Uma das desvantagens dos colorantes inorgânicos é a limitação de tonalidades. A gama de cores conseguida apenas com colorantes inorgânicos é muito limitada⁶.

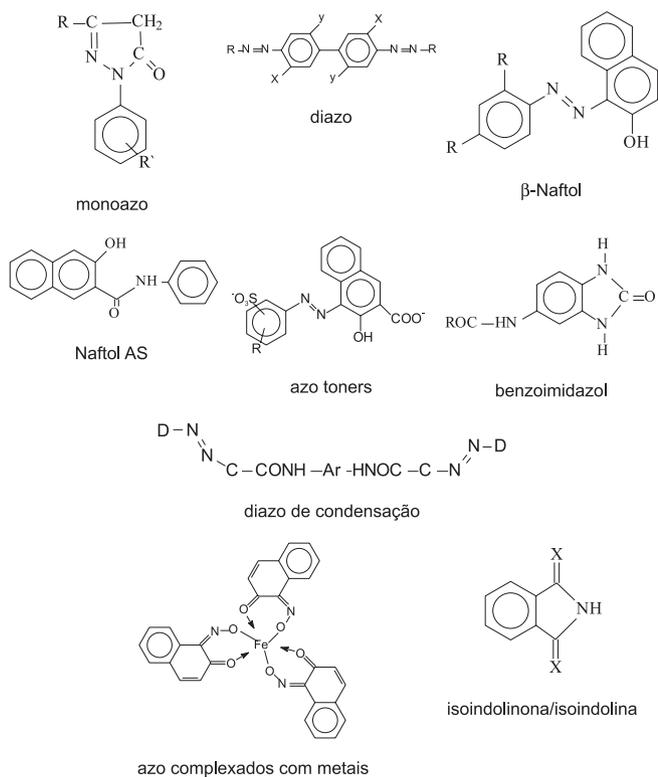


Figura 3. Colorantes orgânicos do tipo azo

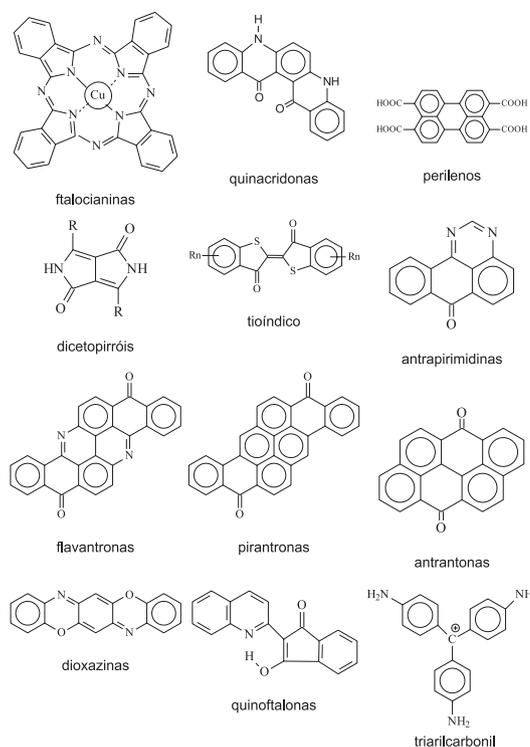


Figura 4. Colorantes orgânicos do tipo policíclicos

Os colorantes inorgânicos são representados principalmente por complexos de metais de transição. Apesar de quase todos os metais de transição serem capazes de formar substâncias coloridas, nem todas podem ser utilizadas como colorantes. Mesmo os tradicionalmente utilizados podem apresentar problemas de aplicação em determinadas situações. Como representantes dos pigmentos coloridos podemos citar compostos contendo molibdênio, cádmio, ferro, cromo, cobalto e níquel⁶.

Uma nova classe de materiais, denominados colorantes poliméricos, também tem sido recentemente produzida e com reconhecida aplicabilidade como uma alternativa para os métodos clássicos de coloração. Os colorantes poliméricos são polímeros que possuem grupos cromogênicos incorporados na cadeia. O motivo de se desenvolver colorantes poliméricos é cobrir deficiências particulares dos corantes e pigmentos, como

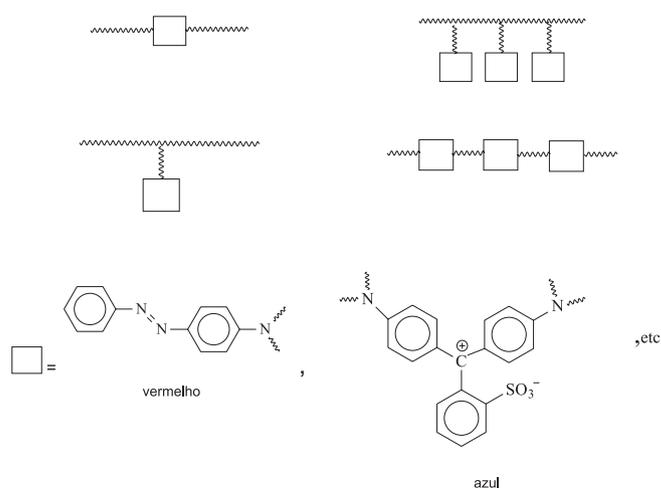


Figura 5. Configurações típicas de grupos cromogênicos em colorantes poliméricos

migração, sublimação, natureza sólida, custo e toxicidade⁷. A Figura 5 ilustra algumas configurações de grupos cromogênicos na cadeia do polímero.

Mecanismos de interação entre colorantes e polímeros

Pelo fato de interagir diretamente com a radiação luminosa que incide sobre o material, os colorantes podem influenciar diretamente na fotodegradação dos polímeros, estabilizando ou acelerando o processo. A estabilização ocorre com a utilização de pigmentos que funcionam como filtros que ocultam o interior do polímero (agentes de ocultação), reduzindo os processos fotodegradativos, normalmente com boa eficiência⁸. Os colorantes também podem atuar como catalisadores do processo degradativo em processos térmicos⁹.

A fotodescoloração e a fotoestabilidade de polímeros corados e pigmentados é um problema comercial que envolve um conjunto complexo de fenômenos e mecanismos, dos quais muitos permanecem sem solução. Muitos destes fenômenos estão relacionados

Tabela 1. Sistemas compatíveis de colorantes inorgânicos e polímeros

Colorante	Polímero
Óxido de cromo (verde ou azul)	Celulose, polietileno e polímeros vinílicos
Óxido de cromo hidratado (verde)	Celulose e seus derivados
Cromo (verde)	Poliésteres
Ultramarinho (azul)	Celulose, poliamidas, polietileno, polipropileno, policarbonato e todos os polímeros termofixos
Ferro (azul)	Polietileno (baixa densidade)
Aluminato de cobalto	Todos os polímeros (azul e turquesa)
Titânio (amarelo)	Todos os polímeros, exceto poliamidas e policarbonato
Cromato de zinco (amarelo)	Celulose e poliestireno
Molibdatos e cromo (laranja)	Todos os termofixos
Sulfito de cádmio (amarelo)	Todos termoplásticos e poliuretanas termofixas
Manganês (violeta)	Polipropileno e todos os termofixos, exceto polímero de fenolformaldeído e siliconas
Cromo (rosa)	Todos termoplásticos, exceto acrílicos e derivados de celulose; todos os termofixos, exceto polímeros de fenolformaldeído
Cádmio (marron, vermelho, laranja)	Todos os polímeros, exceto acrílicos e polímeros de fenolformaldeído
Sulfosselenito de cádmio (marron, vermelho, laranja)	Todos os polímeros, exceto polímeros de fenolformaldeído
Óxido de ferro	Celulose e derivados, polímeros de fenolformaldeídos, polietileno (baixa densidade), polipropileno, poliestireno e todos os termofixos

não apenas ao colorante ou ao pigmento isoladamente, mas às interações polímero-colorante^{1,10,11}.

Existem quatro fatores principais que podem influenciar a fotoestabilidade de sistemas poliméricos coloridos: a natureza física e química intrínseca do polímero, o ambiente no qual o sistema está exposto, a natureza física e química do colorante e a presença de antioxidantes e estabilizantes à luz¹.

Pelos dados da literatura é difícil prever se um determinado colorante será ou não fotoativo. Alguns colorantes inorgânicos, como o cádmio amarelo e o azul ultramarinho (aluminossilicato contendo enxofre e sódio)¹², e orgânicos como o vermelho 2B (monoazo sulfurado)¹³, freqüentemente apresentam problemas de estabilidade à luz em certas aplicações¹. As Tabelas 1 e 2 apresentam a relação de polímeros compatíveis com alguns tipos de colorantes¹³.

Para compreender a ação dos colorantes na degradação dos polímeros é necessário conhecer os mecanismos envolvidos na degradação dos polímeros. O mecanismo mais aceito é a propagação de reações via radical livre. Em presença de oxigênio, estas reações ocorrem em ciclos auto-catalíticos que uma vez iniciados, progredem a uma velocidade cada vez maior até a completa decomposição do material¹⁴. O Esquema 1 ilustra o mecanismo geral de oxidação dos polímeros após a formação de macrorradicais P•.

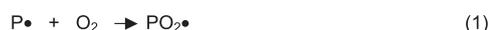
O oxigênio e a água presentes no sistema polimérico contendo corantes ou pigmentos podem formar espécies iniciadoras dos processos fotodegradativos, através da participação direta dos colorantes como cromofóros. Ainda hoje, existe muita controvérsia sobre os mecanismos envolvidos nestes processos degradativos, porém alguns destes mecanismos são bem aceitos no meio científico¹.

Em um mecanismo proposto por Egerton¹⁵, o estado excitado fotoativo do colorante (D), normalmente o triplete, é suprimido pelo estado fundamental da molécula de oxigênio para produzir um oxigênio singlete excitado ativo. O oxigênio singlete reage em seguida com o polímero ou a água para formar hidroperóxidos ou peróxido de hidrogênio e ambos induzem a oxidação do polímero¹⁵ (Esquema 2).

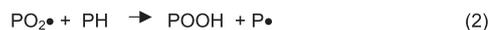
Tabela 2. Sistemas compatíveis de colorantes orgânicos e polímeros

Colorante	Polímero
Ftalocianinas (azul e verde)	Todos os polímeros, exceto fluorocarbonos e compostos de silicone
Indantronas (azul)	Todos os polímeros, exceto sob condições redutoras
Níquel-azo (verde e amarelo)	Celulose e derivados, fluorocarbonos e poliestireno
Tetracloroisoidolinonas	Todos os polímeros, exceto poliamidas
Diazo de condensação	Todos os polímeros
Benzimidazolonas	Todos os polímeros
Flavantronas (amarelo)	Todos os polímeros (exceto sob condições redutoras)
Quinacridonas	Todos os polímeros, exceto poliamidas e poliestireno
Perinonas laranjas	Todos os polímeros
Vermelho permanente 2B	Celulose e derivados
Perilenos	Todos os polímeros
Dioxazinas violetas	Todos os polímeros

1- Conversão de radicais



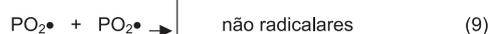
2- Propagação



3- Decomposição dos hidroperóxidos em radicais, seguida de outras reações de propagação

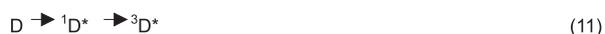


4- Terminação



produtos estáveis,
não radicalares

Esquema 1. Mecanismo de degradação oxidativa de polímeros



Esquema 2. Mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada por colorantes em presença de O_2 e H_2O , segundo Egerton

A reação (13) ocorrem principalmente na ausência de umidade e as reações (14) e (15), em condições de umidade¹⁵.

O colorante pode não apenas fotossensibilizar a degradação de polímeros através da formação de iniciadores, mas também participar das etapas de propagação das reações em meio alcalino. O mecanismo destas reações foi proposto em 1949 por Bamford e Dewar¹⁶, que postularam uma interação inicial entre o colorante fotoativo e o polímero pela abstração de um átomo de hidrogênio do polímero, gerando um macrorradical $P\bullet$, o qual se combina com o oxigênio em reações subsequentes. O meio alcalino provoca a aceleração do processo, pelo fato do colorante fotoativo abstrair um elétron do ânion hidroxílico para produzir um radical hidroxílico ativo ($HO\bullet$) e o radical aniônico ($D^{\bullet-}$)¹⁶ (Esquema 3).

Existe ainda um outro mecanismo proposto¹⁷, o qual prevê que as etapas de iniciação do processo fotodegradativo ocorrem com abstração de um átomo de hidrogênio da molécula de água pelo colorante fotoativo, gerando dois radicais livres. Este mecanismo explica a aceleração do processo degradativo em presença de umidade, bem como a desativação do colorante durante o processo¹⁷ (Esquema 4).

Como proposto pelos mecanismos da fotodegradação de polímeros, o oxigênio e os colorantes fotoativos participam efetivamente em várias etapas do processo.

Os colorantes não apenas podem sensibilizar a degradação dos polímeros mas, em muitas situações, a incorporação de colorantes ao polímero pode ocasionar significativa estabilização ao material^{2,3,8,18,19}.



Esquema 3. Mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada por colorantes em presença de O_2 e H_2O , segundo Bamford e Dewar



Esquema 4. Mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada por colorantes em presença de O_2 e H_2O , segundo Moran e Stonehill

Os pigmentos que atuam na estabilização de polímeros também são conhecidos como agentes de ocultação. O mecanismo de ação destes pigmentos depende de suas características espectrais. Os pigmentos escuros atuam como um corpo negro, absorvendo radiações energéticas (UV) que provocam a degradação do material, emitindo radiações menos energéticas e não alterando a estrutura do polímero. Pigmentos brancos refletem a luz incidente no polímero, a qual é capaz de provocar degradação e, por isso, também podem atuar como agentes de ocultação. Frequentemente, os pigmentos de cores escuras são mais eficazes para a estabilização de polímeros que os de cores claras⁸.

Dentre os pigmentos inorgânicos não coloridos mais utilizados destacam-se o dióxido de titânio (branco) e o negro de fumo (preto). O negro de fumo é um dos aditivos mais usados em polímeros. Formado da combustão incompleta de uma variedade de substâncias orgânicas, normalmente gás ou óleo, o negro de fumo encontra-se no mercado em diferentes granulometrias. Este pigmento é considerado um material policristalino e sua interação com a matriz do polímero depende muito da natureza dos grupos de superfície, tais como quinonas, fenóis, carboxifenóis, lactonas, etc^{3,18} (Figura 6).

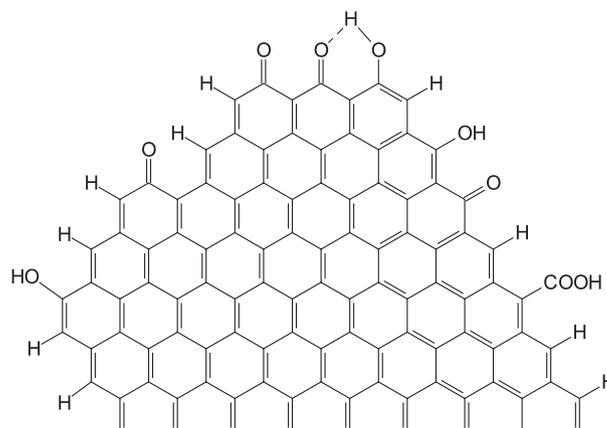


Figura 6. Estrutura química do negro de fumo

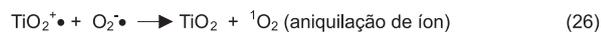
Além de atuar como pigmento preto, o negro de fumo é conhecido pela sua excelente ação na estabilização térmica e fotooxidativa de termoplásticos e borrachas. Sua eficiência na estabilização aumenta com o aumento da concentração de pigmento e diminuição do tamanho de partícula. Relata-se que teores de 2% em massa de

negro de fumo em polietilenos permitem a estabilização em torno de 30 anos frente ao envelhecimento natural³. Sua atividade é considerada multifuncional, como por ex., atua como eficiente absorvedor de luz UV/Vis, opera como doador ou receptor de espécies químicas em processos de rompimento de cadeias, desativa espécies químicas em estados excitados de energia e decompõe hidroperóxidos³.

O dióxido de titânio é um bom exemplo de pigmento branco que atua como agente de ocultação. Em filme de polipropileno de 100 µm de espessura contendo 2% em massa de TiO₂, mais de 95% da luz UV abaixo de 380 nm que incide no material é refletida pelo pigmento. Porém, este pigmento também é capaz de iniciar a oxidação dos polímeros, por gerar espécies altamente oxidantes. Quando este pigmento é usado em polímeros, o efeito fotocatalítico é, geralmente, intensamente reduzido por um tratamento superficial com sílica ou alumina¹⁹.

Existem alguns mecanismos destinados a explicar a oxidação fotossensibilizada de polímeros por TiO₂ e outros pigmentos brancos, tais como ZnO.

No primeiro mecanismo (Esquema 5) ocorre a formação de um radical aniônico pela transferência de elétrons do TiO₂ fotoexcitado para o oxigênio molecular. A etapa seguinte envolve um processo de aniquilação de íons para formar o oxigênio singlete, o qual posteriormente ataca o polímero. Em presença de água outras espécies reativas, como HO•, HO₂• e H₂O₂, também podem ser geradas²⁰.



Esquema 5. Mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada por TiO₂, via aniquilação de íons

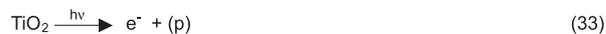
O segundo mecanismo (Esquema 6) refere-se à formação de radicais hidroxílicos por transferência de elétrons da água, catalisada por TiO₂ fotoexcitado. Os íons de Ti³⁺ são novamente reoxidados para os íons Ti⁴⁺ para dar continuidade ao ciclo²¹.



Esquema 6. Mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada por TiO₂, via formação de radicais hidroxílicos

No terceiro mecanismo (Esquema 7) a irradiação de TiO₂ cria um exciton (p), o qual reage com grupos hidroxilas presentes no pigmento para formar um radical hidroxílico. Ânions oxigênio também são produzidos e são absorvidos na superfície da partícula do pigmento. Eles produzem radicais per-hidroxílicos ativos²².

A fotoatividade do colorante pode depender de sua estrutura morfológica. O pigmento dióxido de titânio existe em duas formas cristalinas, as quais exibem diferentes fotoatividades quando incorporadas a diversos polímeros comerciais. A forma anatase normalmente é mais fotoativa que a forma rutilo. A superfície do dióxido de titânio é revestida com grupos hidroxilas, formados pela adsorção de água. Estes grupos apresentam um caráter mais ácido na forma anatase e são menos efetivamente ligados na forma ruti-



Esquema 7. Mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada por TiO₂, via formação de exciton

lo. As espécies reativas de superfícies (excitons) reagem menos intensamente com os grupos hidroxilas da superfície do rutilo. Para melhorar a dispersão e reduzir a fotoatividade, a superfície do pigmento pode ser recoberta com aluminatos precipitados.

CONCLUSÕES

A utilização de colorantes em polímeros deve ser feita de maneira bastante cuidadosa, pois o emprego irregular destes aditivos pode acarretar problemas de estabilidade termo e fotodegradativa. A previsão dos efeitos da incorporação de colorantes aos polímeros nem sempre é possível de ser feita com exatidão. Desta forma, a compreensão dos mecanismos de interação colorante-polímero e uma possível recomendação para uso comercial de um colorante incorporado a um determinado polímero dependem da realização de experimentos práticos preliminares.

AGRADECIMENTOS

FAPESP Proc. 00/14722-8.

REFERÊNCIAS

- Allen, N. S.; *Polym. Degrad. Stab.* **1994**, *44*, 357.
- Allen, N. S.; Edge, M.; Corrales, T.; Childs, A.; Liauw, C. M.; Catalina, F.; Peinado, C.; Minihan, A.; Aldcroft, D.; *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *61*, 183.
- Allen, N. S.; Pena, J. M.; Edge, M.; Liauw, C. M.; *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *67*, 563.
- Herbst, W.; Hunger, K.; *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications*, 2ª ed., Weinheim, Verlagsgesellschaft mbh, 1997.
- Völz, H. G.; *Industrial Color Testing: Fundamentals and Techniques*; Weinheim, Verlagsgesellschaft mbh, 1997.
- Kuehni, R. G.; *Color: An Introduction to Practice and Principles*; John Wiley & Sons: New York, 1996.
- Miley, J.; *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1423.
- Agnelli, J. A. M.; *Degradação, Estabilização e Envelhecimento de Polímeros*; Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais-CCDM-UFSCar/UNESP, São Carlos, 2000.
- Patton, T. C.; *Pigment Handbook, Applications and Markets*, John Wiley; Londres, 1983, vol. II.
- Factor, A.; Tomaja, D. L.; Chu, M. L.; *Angew. Makromol. Chem.* **1998**, *262*, 55.
- Shang, J.; Chai, M.; Zhu, Y.F.; *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 4494.
- Booth, D. G.; Dann, S. E.; Weller, M. T.; *Dyes Pigm.* **2003**, *58*, 73.
- Allen, N. S.; Thomas, J. L.; Edge, M.; Follows, G. W.; Heinz, R.; *Dyes Pigm.* **1997**, *34*, 169.
- Kelen T.; *Polymer Degradation*, Van Nostrand Reinhold Company: New York, 1983.
- Egerton, G. S.; *J. Soc. Dyers Col.* **1947**, *63*, 161.
- Bamford, C. H.; Dewar, J. S.; *Nature* **1949**, *163*, 214.
- Moran, J. J.; Stonehill, H. I.; *Chem. Soc.* **1957**, 765.
- Peña, J. M.; Allen, N. S.; Edge, M.; Liauw, C. M.; Valange B.; *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *72*, 259.
- Vaillant, D.; Lacoste J.; Lemaire, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *65*, 609.
- Voeltz, H. G.; Kaempf, G.; Klaern A.; *Farbe Lack.* **1976**, *82*, 805.
- Voeltz, H. G.; Kaempf, G.; Fitsky H. G.; *Prog. Org. Coat.* **1972**, *14*, 1941.
- Kaempf, H. G.; Papenroth, W.; Holm R.; *J. Paint Technol.* **1974**, *46*, 56.