

**Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia Química**

**Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais**

**Correlação entre envelhecimentos  
acelerado e natural do Polipropileno  
Isotático (PPI)**

Autor: **DERVAL DOS SANTOS ROSA**

Orientador: Dra. Lúcia H. Innocentini Mei

Co-orientador: Dr. José A. Marcondes Agnelli

*Tese de Doutorado apresentada à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.*

Campinas - São Paulo - Brasil  
Agosto de 1996

UNIVERSIDADE	BC
CHAMADA:	
Título	Unicamp
R71c	
NUM. DE REGISTRO	29928
PROG.	281/97
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	30/04/97
N.º CPD	

CM-00097603-0

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

R71c

Rosa, Derval dos Santos†

Correlação entre envelhecimentos acelerado e natural do polipropileno isotático (PPi) / Derval dos Santos Rosa.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientadores: Lúcia H. Innocentini Mei ; José A Marcondes Agnelli.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.

1. Correlação (Estatística)† 2. Polipropileno.† 3. Aspectos ambientais† 4. Plásticos. 5. Termoplásticos.†  
I. Mei, Lúcia H. Innocentini. II. Agnelli, José A Marcondes. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

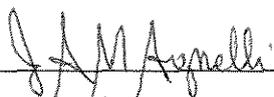
Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por Derval dos Santos Rosa e aprovada pela Comissão Julgadora em 01/08/1996.



---

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Lúcia Helena Innocentini Mei  
Orientadora

Tese de Doutorado defendida e aprovada, em 01 de agosto de 1996, pela banca examinadora constituída por:



---

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

Co-Orientador



---

Prof. Dr. Roy Edward Bruns



---

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani



---

Prof. Dr. Luis Antonio Pessan



---

Dr. Fernando Antonio Pinto

*No novo tempo*

*Apesar dos perigos (...)*

*Estamos crescidos*

*Estamos atentos (...)*

*Estamos na luta*

*Pra sobreviver ...*

*Ivan Lins e Vitor Martins*

*À Inês, Carolina e Camila pela compreensão, paciência  
e pelo carinho recebidos em todos os momentos*

*Aos meus pais pelo incentivo, amor e paciência. Sempre  
estarão presentes no meu coração*

## AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível devido ao apoio, à ajuda e ao empenho de várias pessoas, as quais colaboraram não só com material, técnicas e ensaios, mas também com interesse e carinho.

Meus sinceros agradecimentos :

- à Prof<sup>a</sup>Dr<sup>a</sup> Lucia H. Innocentini Mei, pela orientação, dedicação, incentivo, amizade e pelo respeito com que tratou o meu trabalho;

- ao Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli pela orientação, disposição em sempre ajudar e pela amizade;

- ao Prof. Dr. Roy Edward Bruns pela atenção dispensada;

- ao Centro de Pesquisa da Telebrás pelo apoio e oportunidade de realização desta Tese, representado no transcorrer deste trabalho pelos gerentes : José Henrique de Oliveira, Heitor Pires Barbosa Junior, José Eduardo Azarite, Fernando L. C. Miquelino, Atílio Eduardo Reggiani; Maria Rosa Sequeira de Velardez e Luiz Carlos Neves.

- a todos os amigos da Seção de Materiais Poliméricos, que sem dúvida se tornou, no decorrer de todos estes anos, um respeitável grupo de polímeros frente a comunidade científica. Em especial à Joceli, ao Volponi, ao Tuca, ao Gisolfi, ao Manuel, à Angela Lance, ao Konishi, ao Claudio Zaina, Elisabete Sanches, ao Fábio, à Márcia e à Sirney que ajudaram em muito em algumas etapas deste trabalho;

- ao Francisco Papa, à Elizabeth, ao Valmir, à Marcia Zaggo, ao Benetton, à Carmem, ao Adelino, ao Iran, ao Anderson, à Denise e aos amigos que não mencionei, mas que de uma forma ou de outra, me ajudaram na realização desta Tese;

- aos professores da FEQ-UNICAMP que ajudaram na minha formação;

- à empresa OPP-Petroquímica S.A., pelo fornecimento da resina de polipropileno.

## SUMÁRIO

	Pág.
Lista de Figuras .....	x
Lista de Tabelas .....	xiv
Resumo .....	xvi
<b>1 - INTRODUÇÃO</b>	
1-1. <i>Introdução</i> .....	01
1-2. <i>Referências Bibliográficas</i> .....	04
<b>2 - ASPECTOS TEÓRICOS</b>	
2-1. <i>Polipropileno</i> .....	05
2-1.1 - Aplicabilidade .....	05
2-1.2. Obtenção / Síntese .....	06
2-1.3. Morfologia e Cristalinidade .....	09
2-2. <i>Degradação de Polímeros</i> .....	13
2-2.1. Considerações Gerais .....	13
2-2.2. Mecanismos químicos da Degradação .....	14
2-2.2.1. Foto-oxidação .....	15
a) Processos Fotofísicos .....	15
b) Processos Fotoquímicos .....	20
Reação de Norrish - I .....	25
Reação de Norrish - II .....	26
Reação de Norrish - III .....	27
2-2.3. Decomposição térmica .....	27
2-2.4. Hidrólise .....	32
2-2.5. Ataque por poluentes .....	33
2-2.6. Degradação Mecânica .....	33
2-3. <i>Ensaio de Envelhecimento</i> .....	34
2-3.1. Envelhecimento Natural .....	35
2-3.1.1. Amostra .....	36
2-3.1.2. Exposição .....	36
2-3.1.3. Ângulo de exposição .....	37
2-3.1.4. Intervalo de retiradas .....	38
2-3.2. Envelhecimento Acelerado ou Artificial .....	38
2-3.2.1. Câmaras de Envelhecimento .....	39
2-3.2.2. Características das fontes luminosas .....	42
a) - lâmpadas fluorescentes - ultravioleta .....	43
b) - Lâmpadas de arco de Xenônio .....	43
2-3.3. Dados Meteorológicos .....	45
2-3.3.1. Radiação Solar .....	45

2-3.3.2. Temperatura .....	48
2-4. Modelos empíricos e planejamento de experimentos .....	49
2-5. Revisão Bibliográfica .....	52
2-6. Referências Bibliográficas .....	66
<b>3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b>	
3-1. Material Utilizado .....	69
3-2. Preparação dos Corpos de Prova .....	70
3-3. Tratamento Térmico do tipo "Annealing" .....	70
3-4. Ensaio Físico-Químicos, Químicos e Mecânicos .....	71
3-4.1. Análise de Aditivos do Polipropileno .....	71
3-4.1.1. Análise do antioxidante primário Irganox 1010 ...	71
a) - Reagentes de grau analítico .....	72
b) - Preparação de amostras de PP para análise dos aditivos por HPLC .....	72
c) - Acessórios do HPLC utilizado .....	73
d) - Condições do HPLC .....	73
e) - Identificação e quantificação do aditivo .....	73
f) - Cálculos .....	74
3-4.1.2. Análise do antioxidante secundário Irgafos 168 ...	75
3-4.1.3. Análise de outros aditivos .....	76
3-4.2. Calorimetria Diferencial de Varredura .....	77
3-4.2.1. Determinação da Temperatura de Fusão e do grau de cristalinidade .....	78
3-4.2.2. Determinação do Tempo de Indução Oxidativa ...	79
a) - Sistema de Calibração .....	79
b) - Procedimentos .....	80
c) - Cálculos .....	80
3-4.3. Ensaio Mecânicos .....	82
3-4.3.1. Procedimento .....	84
3-4.3.2. Cálculo das Propriedades Mecânicas .....	85
a) - Módulo de Elasticidade em Tração .....	85
b) - Resistência à Tração na Ruptura.....	85
c) - Alongamento na Ruptura .....	86
3-4.4. Determinação do Índice de Carbonila .....	86
3-4.4.1. Reflectância Interna Múltipla (MIR) .....	88
3-4.4.2. Metodologia .....	90
3-4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	92
3-4.5.1. Procedimento para Análise de Fratura no MEV ..	92
3-4.5.2. Procedimento para Análise de Superfície .....	94
3-4.6. Microscopia Óptica .....	95
3-4.7. Análise do Comportamento Dinâmico-Mecânico .....	96
3-4.7.1. Procedimento .....	100
3-4.8. Envelhecimento Natural .....	100
3-4.8.1. Procedimento .....	101
3-4.8.2. Determinação da Temperatura Ambiental .....	101
3-4.8.3. Determinação da Radiação Ultravioleta .....	102

3-4.9. Envelhecimento Acelerado .....	103
3-5. <i>Referências Bibliográficas</i> .....	104
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	
4-1. <i>Caracterização inicial do Polipropileno</i> .....	105
4-1.1. Espectroscopia no Infravermelho .....	105
4-1.2. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) .....	107
4-1.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	108
4-1.4. Ensaio Mecânicos .....	111
4-1.5. Microscopias óptica e eletrônica de varredura .....	113
4-1.6. Análise Dinâmico-Mecânica .....	117
4-2. <i>Envelhecimento acelerado em Weather-Ometer</i> .....	120
4-3. <i>Ensaio dos PPI envelhecidos em Weather-Ometer</i> .....	122
4-3.1. Alongamento na ruptura (%) .....	123
4-3.2. Resistência à tração na ruptura .....	126
4-3.3. Módulo de Elasticidade em tração .....	130
4-3.4. Resistência ao Impacto .....	133
4-3.5. Espectroscopia no Infravermelho .....	137
4-3.6. Análise Dinâmico-Mecânica .....	140
4-3.7. Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura .....	147
4.3.7.1. Análise Superficial do PPI envelhecido em Weather-Ometer .....	147
4.3.7.2. Análise das Superfícies de Fratura dos corpos de prova do PPI envelhecido em Weather-Ometer .....	157
4-4. <i>Envelhecimento Natural</i> .....	167
4-4.1. Mapeamento do microclima da cidade de Campinas .....	167
4-4.1.1. Temperatura .....	167
4-4.1.2 - Radiação .....	174
4-4.2. Ensaio dos PPI submetidos ao envelhecimento natural na cidade de Campinas .....	177
4-4.2.1. Alongamento na ruptura .....	178
4-4.2.2. Resistência à tração na ruptura .....	180
4-4.2.3. Módulo de Elasticidade em tração .....	183
4-4.2.4. Resistência ao Impacto .....	184
4-4.2.5. Análise Dinâmico-Mecânica .....	186
4-4.2.6. Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura ....	190
a) - Análise Superficial do PPI submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas .....	190
(b) - Análise das superfícies de fratura dos corpos de prova do PPI envelhecidos na cidade de Campinas .....	197
4-5. <i>Referências Bibliográficas</i> .....	202
<b>5 - CORRELAÇÃO ENTRE ENVELHECIMENTOS ACELERADO E NATURAL</b>	
5-1. <i>Correlação entre envelhecimentos acelerado e natural</i> .....	204
5-1.1 Correlação entre envelhecimentos acelerado e natural através da comparação direta da propriedade escolhida .....	204

5-1.2. Correlação entre envelhecimentos acelerados e natural através da utilização de planejamento fatorial .....	208
5-2. <i>Referências Bibliográficas</i> .....	222
<b>6 - CONCLUSÕES</b>	
6-1. <i>Conclusões</i> .....	223
6-2. <i>Trabalhos futuros</i> .....	228
<b>7 - APÊNDICE</b>	
7-1. <i>Referências Bibliográficas</i> .....	230

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 2-1. Formas isoméricas configuracionais do polipropileno, onde R = -CH <sub>3</sub>	07
Figura 2-2. Conformação helicoidal da macromolécula de polipropileno isotático	10
Figura 2-3. Modelo simplificado para a lamela de polietileno	11
Figura 2-4. Foto de um esferulito do polipropileno obtida por Raio X	11
Figura 2-5. Curvas de energia potencial e transições eletrônicas de uma molécula	18
Figura 2-6. Esquema simplificado das principais reações de foto-oxidação do polipropileno (representado por P nesta figura)	23
Figura 2-7. Reação de decomposição do hidroperóxidos	24
Figura 2-8. Excitação do grupo carbonila	25
Figura 2-9. Decomposição fotoquímica do grupo carbonila via reação Norrish tipo I	26
Figura 2-10. A formação de um aldeído ou uma olefina insaturada através da cisão intramolecular	26
Figura 2-11. A formação de um aldeído ou uma olefina insaturada através da cisão intramolecular	27
Figura 2-12. Principais reações envolvidas no mecanismo da termo-oxidação do polipropileno	30
Figura 2-13. Reações de abstração de hidrogênio na etapa de propagação do processo termo-oxidativo	32
Figura 2-14. Esquema geral de hidrólise de alguns polímeros	32
Figura 2-15. Exemplo de um painel de exposição para colocação de amostras submetidas à intempérie	37
Figura 2-16. Esquema de um Weather-Ometer (simulador de intempéries)	42
Figura 2-17. Gráfico mostrando a distribuição espectral relativa à luz solar e às outras fontes luminosas artificiais	44
Figura 2-18. Divisão e classificação do espectro solar na região UV do espectro	46
Figura 2-19. Radiação solar global anual para algumas cidades	47
Figura 2-20. Variação da temperatura diurna de diferentes painéis de PVC coloridos 1- temperatura do ar ; 2- branco; 3- vermelho e 4- preto	49
Figura 2-21. Esquema ilustrativo dos fatores que interferem no desempenho do polímero e alguns dos seus componentes	53
Figura 3-1. Estrutura química do antioxidante primário Irganox 1010	71
Figura 3-2. Cromatograma típico das análises de Irganox 1010	75
Figura 3-3. Estrutura do antioxidante secundário, do tipo fosfito, Irgafos 168	76
Figura 3-4. Cromatograma típico das análises do antioxidante secundário Irgafos 168	76
Figura 3-5. Termograma obtido através de DSC isotérmico, onde se observa os pontos de O.I.T.	81
Figura 3-6. Curva tensão-deformação sob tração de Nylon 6.6	83
Figura 3-7. Ilustração de um comportamento dúctil e frágil através de uma curva tensão-deformação sob tração	84
Figura 3-8. Diagrama óptico do acessório MIR	89
Figura 3-9. Espectro de infravermelho com ilustração do cálculo de IC	91
Figura 3-10. Ilustração do corpo de prova para teste de impacto (a) e da região retirada para a observação do MEV (b)	95

Figura 3-11	Relação entre parâmetros usados para expressar os resultados de medidas dinâmico-mecânicas com vibração senoidal forçada	97
Figura 3-12	Ilustração do mapa diário obtido do termohigrógrafo	102
Figura 4-1	Registro dos espectros de absorção na região do infravermelho das amostras PPs/ann. (a) e PPc/ann. (b); espectros obtidos por MIR	105
Figura 4-2	Termogramas obtidos da análise por DSC do PPs/ann. (a) e PPc/ann. (b)	110
Figura 4-3	Termogramas mostrando os valores de OIT obtidos por DSC para o PPs/ann.(a) e PPc/ann.(b)	111
Figura 4-4	Fotomicrografias obtidas por microscopia óptica de amostras sem envelhecimento (a)- PPs/ann. e (b)- PPc/ann. com aumento de 100 vezes	114
Figura 4-5	Fotomicrografias obtidas por MEV de amostras de PPI sem envelhecimento; (a) e (b) com "annealing", (c) e (d) sem "annealing"	115
Figura 4-6	Fotomicrografias de superfícies de fratura do PP obtidas por MEV de amostras sem envelhecimento: sem "annealing" (a), (b) e com "annealing" (c),(d)	116
Figura 4-7	Comportamento do Amortecimento ( $\tan \delta$ ), Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) e Módulo de Perda ( $E''$ ) obtidos no DMTA do PPs/ann; frequência 1 Hz	118
Figura 4-8	Comportamento do Amortecimento ( $\tan \delta$ ), Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) e Módulo de Perda ( $E''$ ) obtidos no DMTA do PPc/ann.; frequência 1 Hz	119
Figura 4-9	Alongamento na ruptura do PPI sob envelhecimento em Weather-Ometer nas condições 1/ 60°C e 2/ 70 °C	125
Figura 4-10	Valores de Resistência à tração na ruptura do PPI sob envelhecimento em Weather-Ometer nas condições 1 / 60 °C e 2 / 70 °C	129
Figura 4-11	Curvas de Módulo de Elasticidade para o PPI envelhecido em Weather-Ometer nas condições 1 / 60 °C e 2 / 70 °C	130
Figura 4-12	Curvas de Resistência ao Impacto para o PPI envelhecido em Weather-Ometer nas condições 1/ 60 °C e 2 / 70°C	136
Figura 4-13	Curva dos valores médios e seus respectivos desvios-padrão do Índice de Carbonila para o PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1 / 60 °C	139
Figura 4-14	Curva de $E''$ em função da temperatura para PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1 / 60 °C	142
Figura 4-15	Curva de $E'$ em função da temperatura para PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1 / 60 °C	142
Figura 4-16	Curva de $\tan \delta$ em função da temperatura para PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1 / 60 °C	143
Figura 4-17	Curva de $E''$ em função da temperatura para PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 2 / 70 °C	143
Figura 4-18	Curva de $E'$ em função da temperatura para PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 2 / 70 °C	144
Figura 4-19	Curva de $\tan \delta$ em função da temperatura para PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 2 / 70 °C	144
Figura 4-20	Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 2,4 Ly em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C	148
Figura 4-21	Fotomicrografias obtidas por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 2,4 Ly em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C, com aumento de : (a) 200 vezes e (b) 4000 vezes	149
Figura 4-22	Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica, do PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 9,2 Ly em Weather-Ometer na condição 1/60°C	150
Figura 4-23	Fotomicrografia, obtida por MEV, na região das bordas do corpo de prova de PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 9,2 Ly em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C	151
Figura 4-24	Fotomicrografia, obtida por MEV, caracterizando a região central e próxima ao entalhe do corpo de prova de PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 9,2 Ly em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C	151

Figura 4-25	Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 28,1 Ly em Weather-Ometer na condição 1/60°C	152
Figura 4-26	Fotomicrografias, obtidas por MEV do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 28,1 Ly em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C, aumento de 200 vezes (a) e 1800 vezes (b)	153
Figura 4-27	Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 4,9 Ly em Weather-Ometer na condição 2/70°C	154
Figura 4-28	Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 4,9 Ly em Weather-Ometer na condição 2 / 70°C	155
Figura 4-29	Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 6,5 Ly em Weather-Ometer na condição 2/70°C	156
Figura 4-30	Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 9,9 Ly em Weather-Ometer na condição 2/ 70°C	156
Figura 4-31	Fotomicrografias, obtidas por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 2,4 Ly em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C, com aumentos de 20 vezes (a) e 440 vezes (b).	159
Figura 4-32	Fotomicrografia, obtida por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação 4,6 Ly em Weather-Ometer na condição 1/60°C	160
Figura 4-33	Fotomicrografia, obtida por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 4,6 Ly em Weather-Ometer na condição 1/60°C com aumentos de : (a) 240 vezes e (b) 540 vezes	161
Figura 4-34	Fotomicrografia, obtida por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 9,2 Ly em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C	162
Figura 4-35	Fotomicrografia, obtida por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 9,2 Ly em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C com aumentos de 540 vezes (a) e 1800 vezes (b)	163
Figura 4-36	Fotomicrografias, obtidas por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 28,1 Ly em Weather-Ometer na condição 1/60°C com aumentos de 20 vezes (a) e 200 vezes (b)	164
Figura 4-37	Fotomicrografias, obtidas por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 28,1 Ly em Weather-Ometer na condição 1/60°C com aumentos de 1800 vezes (a) e 2200 vezes (b)	165
Figura 4-38	Ilustração de um mapa típico da temperatura obtido no período de 31/10/1995 a 01/12/1995 na cidade de Campinas	168
Figura 4-39	Valores das temperaturas médias mensais na cidade de Campinas, durante o ano 1994 e no período de Junho/1995 a Fevereiro/1996, quando as amostras foram envelhecidas	169
Figura 4-40	Valores médios das temperaturas em cidades de todo o Brasil, obtidos através de acompanhamento pelo INMETRO, durante o mês de Junho de 1995	174
Figura 4-41	Intensidade de radiação UV-B (Ly) e Energia Total (kLy) no período de 01/06/95 a 28/02/96, na cidade de Campinas	176
Figura 4-42	Alongamento na ruptura de amostras de PPI sob envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996	179
Figura 4-43	Perfil de Resistência à tração na ruptura do PPI sob envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996	182
Figura 4-44	Perfil do módulo de elasticidade em tração do PPI quando submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996	184
Figura 4-45	Perfil de resistência ao impacto do PPI quando submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996	186

Figura 4-46	Curva de $E''$ em função da temperatura para o PPI quando submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996	188
Figura 4-47	Curva de $E'$ em função da temperatura para o PPI quando submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996	188
Figura 4-48	Curva de $\tan \delta$ em função da temperatura para o PPI quando submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996	189
Figura 4-49	Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 33,0 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996	191
Figura 4-50	Fotomicrografias obtidas por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 33,0 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996, com aumentos de 200 vezes (a) e 4000 vezes (b)	192
Figura 4-51	Fotomicrografias obtidas por microscopia óptica, com aumento de 100 vezes, do PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 117,5 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996; (a) - região próxima ao entalhe e (b) região da borda oposta ao entalhe	193
Figura 4-52	Fotomicrografias obtidas por MEV do PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 117,5 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996; (a) - região próxima ao entalhe e (b) região da borda oposta ao entalhe	194
Figura 4-53	Fotomicrografia obtida por microscopia óptica, com aumento de 100 vezes, do PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 164,6 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996	195
Figura 4-54	Fotomicrografia, obtida por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 164,6 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996; com aumentos de 200 vezes (a) e 1800 vezes (b)	196
Figura 4-55	Fotomicrografia, obtida por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 33,0 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996	196
Figura 4-56	Fotomicrografias, obtidas por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 70,8 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996; com aumentos de 20 vezes (a) e 300 vezes (b)	200
Figura 4-57	Fotomicrografias, obtidas por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 117,5 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996; com aumentos de 24 vezes (a) e 540 vezes (b)	201
Figura 5-1	Perfis dos valores de alongamento na ruptura do PPI envelhecido em Weather-Ometer à 60°C e 70°C	205
Figura 5-2	Perfil dos valores de alongamento na ruptura do PPI submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/95 a 28/02/96	206
Figura 5-3	Ilustração das diferentes etapas ocorridas no processo degradativo do PPI envelhecido em Weather-Ometer	209
Figura 5-4	Ilustração dos valores de alongamento na ruptura da etapa 1 do processo de envelhecimento do PPI em Weather-Ometer	210
Figura 5-5	Superfície de resposta obtida através dos dados de envelhecimento acelerado em Weather-Ometer nas condições 1 e 2, ou seja 60°C e 70°C respectivamente	217
Figura 5-6	Extrapolação do modelo de Arrhenius para os dados de envelhecimento acelerado em Weather-Ometer considerando as temperaturas de 60 e 70°C	219
Figura 5-7	Extrapolação dos dados de envelhecimento acelerado em Weather-Ometer nas condições 1 e 2, ou seja 60 e 70°C, considerando o efeito 1/R	220

## LISTA DE TABELAS

		Pág.
Tabela 2-1	Comprimento de onda limite na região do ultravioleta e a energia correspondente para dissociar as ligações químicas	19
Tabela 2-2	Regiões de comprimentos de onda no ultravioleta e suas interações com a matéria	20
Tabela 3-1	Programas de aquecimento e resfriamento utilizados nas análises de DSC	78
Tabela 4-1	Identificação das principais bandas de absorção do PPI sem e com "annealing" e suas atribuições	106
Tabela 4-2	Resultados das concentrações de estabilizantes presentes no PP, pelos ensaios de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	107
Tabela 4-3	Resultados médios da caracterização térmica do polipropileno sem e com "annealing"	109
Tabela 4-4	Resultados médios e desvios-pradão dos ensaios mecânicos de PPs/ann. e PPc/ann	111
Tabela 4-5	Comportamento de fratura do PPs/ann. e PPc/ann. após ensaio de tração	112
Tabela 4-6	Valores médios de amortecimento ou tangente de perda ( $\tan \delta$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e módulo de perda ( $E''$ ) para o PPs/ann. e PPc/ann	117
Tabela 4-7	Valores de radiação a que as amostras de PPc/ann. foram submetidas em Weather-Ometer na condição 1	121
Tabela 4-8	Valores de radiação a que as amostras de PPc/ann. foram submetidas em Weather-Ometer na condição 2/ 70°C	123
Tabela 4-9	Valores médios de Alongamento na ruptura (%) e seus respectivos desvios-padrão para o PPI em função da intensidade de radiação recebida durante o envelhecimento em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C	124
Tabela 4-10	Valores médios de Alongamento na ruptura (%) e seus respectivos desvios-padrão para o PPI em função da intensidade de radiação recebida durante o envelhecimento em Weather-Ometer na condição 2/ 70°C	124
Tabela 4-11	Valores médios de Resistência à tração na ruptura (MPa) e seus respectivos desvios-padrão para o PPI em função da intensidade de radiação recebida durante o envelhecimento em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C	127
Tabela 4-12	Valores médios de Resistência à tração na ruptura (MPa) e seus respectivos desvios-padrão para o PPI em função da intensidade de radiação recebida durante o envelhecimento em Weather-Ometer na condição 2/ 70°C	128
Tabela 4-13	Valores médios de Módulo de Elasticidade (GPa) e seus respectivos desvios-padrão para o PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C	131
Tabela 4-14	Valores médios de Módulo de Elasticidade (GPa) e seus respectivos desvios-padrão para o PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 2 / 70°C	132
Tabela 4-15	Valores médios de Resistência ao Impacto (J/m) e seus respectivos desvios-padrão para o PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C	134
Tabela 4-16	Valores médios de Resistência ao Impacto (J/m) e seus respectivos desvios-padrão para o PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 2 / 70°C	135
Tabela 4-17	Valores médios de Índice de Carbonila e seus respectivos desvios-padrão para o PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1 / 60°C	138
Tabela 4-18	Valores médios de Módulo de Perda ( $E''$ ) e Amortecimento ( $\tan \delta$ ) para o PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C	141
Tabela 4-19	Valores médios de Módulo de Perda ( $E''$ ) e Amortecimento ( $\tan \delta$ ) para o PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 2/70°C	141
Tabela 4-20	Notas e observações atribuídas ao PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1, que expressam o grau de fragilidade e ductilidade das amostras	158
Tabela 4-21	Notas e observações atribuídas ao PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 2, que expressam o grau de fragilidade e ductilidade das amostras	166

Tabela 4-22	Valores de temperaturas máxima, mínima e média durante o mês de Junho de 1995, na cidade de Campinas	170
Tabela 4-23	Temperaturas médias mensais encontradas na cidade de Campinas no período de 01/06/1995 a 28/02/96	171
Tabela 4-24	Valores de intensidade de radiação UV-B (Ly) e Energia Total (kLy) quantificadas no período de 01/06/1995 a 28/02/96 (Campinas)	175
Tabela 4-25	Valores médios de radiação solar (energia total) em algumas cidades do Brasil	177
Tabela 4-26	Valores de intensidade de radiação, número de dias e horas em que as amostras do PPI foram submetidas no envelhecimento natural na cidade de Campinas	178
Tabela 4-27	Valores médios de alongamento na ruptura para o polipropileno em função da intensidade de radiação recebida durante o envelhecimento natural em Campinas	179
Tabela 4-28	Valores médios de resistência à tração na ruptura para o polipropileno em função da intensidade de radiação recebida durante o envelhecimento natural em Campinas	181
Tabela 4-29	Valores médios de módulo de elasticidade em tração para o polipropileno em função da intensidade de radiação recebida durante o envelhecimento natural em Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996	183
Tabela 4-30	Valores médios de resistência ao impacto para o polipropileno em função da intensidade de radiação recebida durante o envelhecimento natural em Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996	185
Tabela 4-31	Valores médios do Módulo de Perda ( $E''$ ) e Amortecimento ( $\tan \delta$ ) para o PPI quando submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996	187
Tabela 4-32	Notas e observações atribuídas ao PPI envelhecido na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996, que expressam o grau de fragilidade e ductilidade das amostras	198
Tabela 5-1	Tempo de meia vida nos ensaios de envelhecimentos em Weather-Ometer e painéis na cidade de Campinas	206
Tabela 5-2	Resultados de um planejamento fatorial $2^2$ para estudar o efeito da temperatura e radiação no alongamento na ruptura do PPI exposto em Weather-Ometer	211
Tabela 5-3	Representação dos dados utilizados no cálculo do erro padrão	214
Tabela 5-4	Resultados do planejamento fatorial $2^2$ , aplicados em todas as etapas do processo degradativo do PPI envelhecido em Weather-Ometer	215

## RESUMO

Tem sido crescente o número das aplicações dos termoplásticos em ambientes externos, onde eles são expostos à intempéries, ou seja, à radiação, à temperatura, à poluição, à chuva, ao vento, etc. Estas aplicações tem exigido um sistema de estabilização adequado para estes materiais, porém muitas vezes o desempenho dos produtos confeccionados tem se apresentado abaixo do esperado, acarretando assim um gasto excessivo. Além disso, é notória na literatura a ausência de modelos de correlação entre envelhecimento acelerado e natural, para as condições do Brasil, que permita a previsão do tempo de vida médio dos produtos submetidos à intempéries. A importância desta estimativa de tempo de vida é grande, uma vez que se conhecendo o tempo de vida que um produto terá é possível uma substituição planejada do produto, de maneira que não ocorra perda de receita bem como falha no serviço prestado.

Este trabalho visou estudar o envelhecimento acelerado do polipropileno isotático (PPi) no Weather-Ometer, em condições controladas, alterando apenas a temperatura de 60°C para 70°C e comparando os resultados obtidos com os dados de envelhecimento natural do PPi, na cidade de Campinas. O período em que estes dados foram colhidos foi de 01/06/1995 a 29/02/1996 onde a temperatura média mensal foi de 21,9°C e a energia total foi 141,5 kLy.

Durante os envelhecimentos acelerado e natural do PPi, foram caracterizadas as alterações estruturais e morfológicas bem como as propriedades térmicas e mecânicas através da utilização das seguintes técnicas: espectroscopia no infravermelho com MIR, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), calorimetria diferencial de varredura (DSC), ensaios mecânicos, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).

Os resultados mostraram que o aumento de 10°C no envelhecimento em Weather-Ometer reduziu em 1,8 vezes o tempo de meia vida do PPI, sendo obtidas as seguintes relações: **1 hora de envelhecimento em Weather-Ometer à temperatura de 60°C / 70°C equivale a 4,1 / 7,5 horas de envelhecimento natural na cidade de Campinas.** Outro resultado importante foi a obtenção da equação [  $\varepsilon (\%) = -14,0 + 63,5 / R + 1159,4 / T$  ] que explicou cerca de 81% da variância dos dados obtidos experimentalmente durante o envelhecimento em Weather-Ometer.

Como contribuições importantes deste trabalho, investigou-se a importância dos fatores temperatura e radiação sobre a degradação do PPI bem como sugeriu-se um outro modelo de correlação entre os envelhecimentos natural e acelerado em Weather-Ometer, onde foi considerada a somatória dos efeitos da temperatura e da radiação, como função de 1/T e 1/R respectivamente. Através deste modelo, a média do tempo de meia vida obtido durante o envelhecimento acelerado foi de 1710 horas, sendo considerado bastante próximo do valor médio constatado durante o envelhecimento natural cujo tempo de meia vida foi de 1650 horas.

Finalizando, o modelo de estimativa de tempo de vida sugerido neste trabalho, pode ser considerado extremamente relevante, posto que os valores de tempo de meia vida encontrados durante o envelhecimento acelerado foram bem próximos dos valores obtidos para o envelhecimento natural.

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

## 1-1. Introdução

Nos últimos cinco anos, o setor de Polímeros no Brasil vem sofrendo mudanças significativas, provocadas pela abertura do mercado, com uma conseqüente queda das tarifas de importação<sup>1</sup> e uma corrida para a atualização tecnológica cada vez mais necessária devido a uma globalização dos principais mercados mundiais. Assim, as empresas nacionais vêm implantando programas de qualidade que visam buscar melhores índices de produtividade, menores taxas de defeitos e de retrabalho, maior competitividade e produtos com maior qualidade.

No Brasil a área de telecomunicações ou mais especificamente o setor de redes telefônicas, que é constituído de produtos como cabos, blocos, caixas de emendas, conectores, armários de distribuição e cordoalhas, vem experimentando um crescente aumento da utilização de materiais poliméricos e atualmente, cerca de 90% dos acessórios de telecomunicações contêm algum componente constituído deste tipo de material. De uma maneira geral a substituição de materiais metálicos pelos poliméricos, em telefonia, vem se acentuando cada vez mais, principalmente pelos problemas de proteção elétrica e corrosão, que têm acarretado um gasto excessivo da ordem de US\$ 60,000.00/ mês (considerando apenas a Caixa de Emenda Ventilada e os Blocos Terminais) para a manutenção da rede telefônica<sup>2</sup>.

Apesar das muitas vantagens que os materiais poliméricos podem oferecer, uma grande quantidade de produtos vem apresentando um baixo desempenho em campo e isto também tem provocado onerosos gastos às Empresas Operadoras do Sistema Telebrás (ESTB), tanto pelos custos de substituição (preço do produto e mão de obra

para reparação) como também pela perda de receita, além de denegrir a imagem da Empresa. Um bom exemplo disso vem do **STB** onde temos instalados em operação cerca de 1.480.000 Caixas de Emendas Ventiladas (CEV's), produto este que é utilizado na rede aérea para proteger as emendas dos cabos telefônicos contra intempéries. Em 1989, em um estudo realizado pela Telesp, foi constatado que aproximadamente 70 % das CEV's da região pesquisada, apresentaram problemas de trincas, deformações, etc., obrigando as Operadoras a substituir em toda a rede telefônica .

Dentro deste contexto, tem-se observado a necessidade de trabalhar cada vez mais com Práticas de Aceitação de produtos que contenham ensaios onde se estime, o mais próximo possível, o desempenho dos mesmos durante sua utilização em campo. Entretanto, dificuldades têm sido encontradas para a realização de testes que avaliem com eficiência as resistências química, térmica, mecânica e à intempéries dos produtos utilizados que não sejam excessivamente demorados e onerosos.

Alguns trabalhos <sup>3 4 5 6</sup> de caráter científico têm sido publicados, onde os pesquisadores buscam uma estimativa do tempo de vida, correlacionando os envelhecimentos natural e acelerado. No entanto, nenhum deles considera conjuntamente um planejamento de experimentos e, com certeza, condições climáticas similares às encontradas no nosso País. Assim, neste trabalho, motivados pela carência de informação quanto à predição de tempo de vida dos produtos poliméricos em ambientes climáticos conhecidos (com taxas de radiação ultravioleta e temperatura média caracterizadas) e pela necessidade de uma manutenção planejada (e não corretiva) da rede telefônica, estabelecemos como **objetivos principais** :

- a) - Estudar o efeito dos principais fatores que provocam a degradação dos materiais poliméricos utilizando polipropileno isotático (PPI) como substrato, uma vez que o mesmo apresenta um mecanismo de degradação relativamente conhecido na literatura.
- b) - A caracterização do processo degradativo utilizando as seguintes técnicas : Resistência à Tração (Alongamento na Ruptura, Resistência à Tração na Ruptura e Módulo de Elasticidade em Tração), Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier utilizando acessório de MIR, Cromatografia Líquida, Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- c) - Obtenção de modelos dos processos degradativos do PPI ocorridos tanto durante o envelhecimento natural (realizado em Campinas), quanto no acelerado (realizado em Weather-Ometer).
- d) - Comparar os modelos obtidos durante os envelhecimentos natural e acelerado e obter uma correlação entre os mesmos.

## 1-2. Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> CONSELHO EDITORIAL - A volta por cima de nossas empresas. Revista Polímeros : Ciência e Tecnologia, São Carlos, Associação Brasileira de Polímeros, n.4 : p.9-13, Out./Dez. 1993.
- <sup>2</sup> ROSA, D.S. & VOLPONI, J.E. - Avaliação do desempenho em campo de produtos plásticos de telecomunicações. In: \_\_\_\_ Anais do II Seminário Internacional de Desempenho e Qualidade de Produtos. Brasília, Telecomunicações Brasileiras S.A. 1994. p.395-407.
- <sup>3</sup> SCOTT, J.L. - Does correlation exist between accelerated and conventional outdoor exposures ?. Atlas Sun Spots. Chicago, Atlas Electric Devices Company, 9. n.21. 1980.
- <sup>4</sup> SCHMIDT, G.A. - Life Prediction of Insulations for Filled Cables in Pedestal Terminals. In: \_\_\_\_ Proc. 26th. International Wire and Cable Symp. 1977.p.161-191.
- <sup>5</sup> WHITE, J.R. & TURBULL, A. - Weathering of Polymers : mechanisms for degradation and stabilization, testing strategies and modeling. J. of Materials Science. v.29. n.3. p.584-613. 1994.
- <sup>6</sup> KAMAL, M.R. - Cause and Effect in the Weathering of Plastics. Polym. Eng. Sci.; 10. n.2. 108-121. 1970.

## **CAPÍTULO 2**

### **ASPECTOS TEÓRICOS**

## 2 - 1. Polipropileno

### 2 - 1.1. Aplicabilidade

Um dos maiores desafios da área de materiais poliméricos, é a aplicação de produtos em condições agressivas (ambiental, térmica, química, etc.) sem que ocorram reações químicas, envolvendo a cisão ou reticulação de cadeias macromoleculares responsáveis por alterações em suas propriedades físicas<sup>1</sup>. Este fenômeno, conhecido como "**Degradação de polímeros**", envolve um grande número de trabalhos<sup>2 3 4 5</sup> que vem sendo publicados sobre a estabilização de diferentes plásticos, visando obter um tempo de vida maior para os produtos acabados.

Os materiais poliméricos, de uma forma geral, apresentam muitas vantagens quando empregados em aplicações técnicas comparados a outros tipos de materiais. Entre estas vantagens podemos citar<sup>6</sup>: maior leveza que os materiais metálicos ou cerâmicos; tenacidade, que em alguns casos é equivalente aos materiais metálicos; alta resiliência; amortecimento vibracional; bom isolamento térmico e elétrico; baixo coeficiente de atrito; alta resistência à corrosão e baixo custo de fabricação. Entretanto, sofrem também uma série de limitações, como baixa rigidez, resistência mecânica em geral inferior a maioria dos metais, bem como, menores dureza e resistência à abrasão; baixas resistências térmica ao intemperismo e à radiação ultravioleta (UV).

A boa combinação das propriedades térmicas e mecânicas do polipropileno foi bastante explorada em aplicações através da moldagem por injeção, por extrusão e na produção de

filmes e fibras. Esta versatilidade associada aos fatores economicamente favoráveis encorajaram uma rápida expansão do consumo deste polímero durante as décadas 60 e 70. Atualmente, o polipropileno é um dos termoplásticos mais importantes e seu consumo tem aumentado muito rapidamente. Esta situação provavelmente continuará em função do baixo custo do polímero, isto devido ao baixo custo do monômero, da eficiência na sua polimerização, da facilidade de modificação do polímero de acordo com sua aplicação (através de copolimerização, orientação e outras técnicas que provocam adequação aos mais variados requisitos térmicos e mecânicos) e da facilidade de processamento deste polímero ( as características reológicas do fundido aumentam esta versatilidade).

## 2 - 1.2. Obtenção / Síntese

O polipropileno (PP) foi obtido pela primeira vez por G. Natta em 1954, que empregou um sistema catalítico constituído de  $TiCl_4$  e  $Al(C_2H_5)_3$ . Pertencente à família das poliolefinas o PP é um termoplástico produzido através da polimerização do propeno utilizando-se para isto um catalisador do tipo Ziegler<sup>7</sup>.

O processo de polimerização produz três diferentes estereoisômeros: atático (irregular), isotático e sindiotático, conforme ilustra a Figura 2-1.

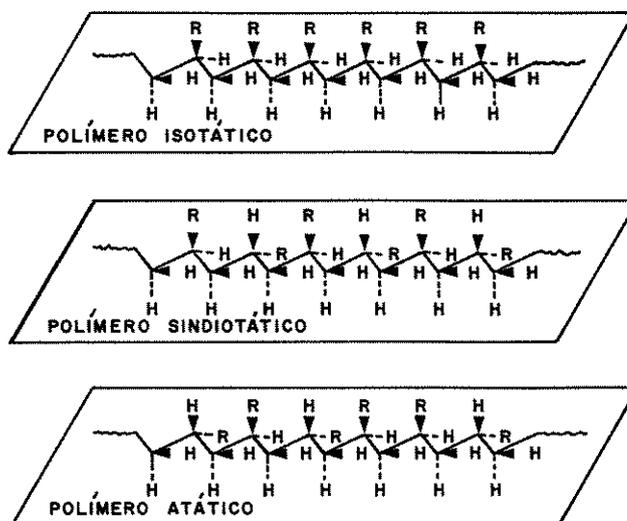


Figura 2-1: Formas isoméricas configuracionais do polipropileno, onde R = -CH<sub>3</sub> <sup>8</sup>.

O polipropileno atático, que é considerado um subproduto da reação de polimerização do tipo Ziegler e radicalar<sup>9</sup>, é um material amorfo (não cristalino), dúctil, com pouca ou nenhuma resistência mecânica.

Por sua vez o polipropileno sindiotático é facilmente cristalizado, porém não é freqüentemente encontrado, devido à relativa facilidade de formação do polímero isotático, em polimerizações estereoespecíficas. Entretanto, este tipo de polímero (cristalino) tem densidade e temperatura de fusão (de aproximadamente 20°C) menores que o PP isotático, além de ser mais solúvel em hidrocarbonetos.

Dentre estes tipos de polímeros, o de maior interesse prático é o polipropileno isotático (PPI) por ser altamente cristalino, apresentar alto ponto de fusão, ser rígido e insolúvel à temperatura ambiente, tendo boa solubilidade acima de 80°C em solventes como o xileno, decalina e outros hidrocarbonetos<sup>9</sup>.

Atualmente, o polipropileno é obtido por poliadição, via complexo de coordenação, utilizando catalisadores do tipo Ziegler-Natta, o que resulta em um produto isotático com peso molecular da ordem de 80.000-500.000 e cristalinidade entre 60-70%. Esta polimerização estereoespecífica pode ser realizada em processos contínuos ou descontínuos em que a fase diluente pode ser hexano ou heptano. Em processos modernos, a polimerização do propeno pode ocorrer em fase líquida ou em fase gasosa<sup>10</sup>. Pode-se também empregar catalisadores suportados por cloreto de magnésio que, na sua forma ativa, aumentam a atividade catalítica e permitem simplificações no processo de polimerização<sup>11</sup>. Com esta descoberta e melhorias adicionais quanto à função catalítica, obteve-se o desenvolvimento de catalisadores superativos de terceira geração. Com isso foram obtidos melhores rendimentos, estereoespecificidade e controle morfológico, resultando em simplificação no processo de polimerização onde o monômero atua como meio, além de não exigir purificação do polímero, nem remoção da fração atática ou peletização. Desde 1973 não têm ocorrido alterações significativas no processo de obtenção do polipropileno.

## 2 - 1.3. Morfologia e Cristalinidade

A estrutura molecular do polipropileno é determinada principalmente pela ordem estrutural e tamanho das macromoléculas. Esta estrutura foi esclarecida através de uma pesquisa realizada por Natta<sup>12</sup>, a partir de estudos de raios X de fibras padronizadas, onde foi realizada a caracterização de uma célula unitária monoclinica contendo 4 cadeias e 12 unidades de monômeros com uma densidade calculada de  $0,936 \text{ g/cm}^3$  (comparável com a densidade experimental de  $0,91 \text{ g/cm}^3$ ).

Devido às restrições estéricas impostas pelos grupos metila do polipropileno, a macromolécula isotática assume uma conformação helicoidal com simetria ternária, isto é, após três unidades monoméricas a hélice completa mais um degrau com um intervalo idêntico à  $0,65 \text{ nm}$ . A Figura 2-2 ilustra esta conformação helicoidal da macromolécula.

O grau de ordem no polímero é devido às interações espaciais, estruturalmente regulares, das macromoléculas isotáticas ou dos diferentes segmentos da mesma molécula dobrada sobre si mesma. Isto pode criar uma ordem tridimensional conduzindo a formação de um retículo cristalino real. De acordo com Williams<sup>12</sup>, o polipropileno isotático, sob condições normais de resfriamento, pode cristalizar-se também na forma hexagonal, embora a monoclinica seja a mais usual.

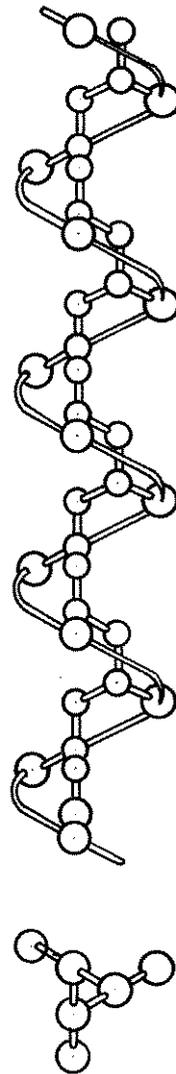


Figura 2-2 : Conformação helicoidal da macromolécula de polipropileno isotático.<sup>13</sup>

No polipropileno cristalino <sup>14</sup>, o modelo de “Cadeia Dobrada” foi proposto para explicar porque um cristal simples do polímero que apresentava algumas centenas de mil Angstroms (Å) ao longo de uma direção do cristal tinha aproximadamente 100 Å de espessura. No entanto, com a ajuda dos raios X foi possível mostrar que as cadeias poliméricas são alinhadas perpendicularmente às faces dos cristais e que as cadeias

individuais tem comprimento da ordem de 1000 Å. Assim, as moléculas dobram repetidamente sobre si mesmas, segundo uma ordem tridimensional, formando lamelas, como mostrado na Figura 2-3. O tamanho destas lamelas (10-50 nm) é função das condições de cristalização. Maiores graus de ordem podem ser alcançados formando agregados cristalinos chamados esferulitos, como ilustra a Figura 2-4. Estes esferulitos crescem radialmente de um ponto de nucleação até outro esferulito. O tamanho dos esferulitos é controlado pelo número de núcleos presentes e um maior número de núcleos resulta em menores esferulitos. Esferulitos maiores contribuem para a fragilidade do polímero.

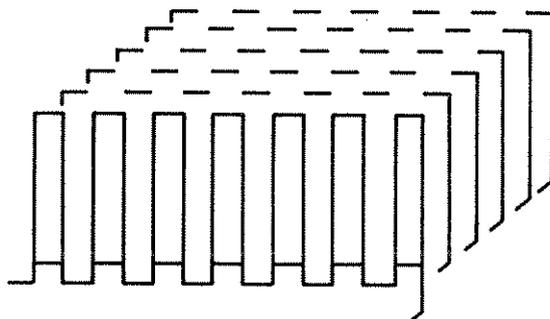


Figura 2-3 : Modelo simplificado para a lamela de polietileno <sup>15,14</sup>.



Figura 2-4 : Foto de um esferulito do polipropileno<sup>16</sup>.

Estes esferulitos podem ser visualizados como um arranjo simétrico de cristalitos com aparência fibrosa. Os cristalitos estão arrançados, conforme citado anteriormente, ao longo da direção radial do esferulito e o material amorfo se situa entre as lamelas.

Dependendo das condições de cristalização, as dimensões dos esferulitos podem variar de poucos  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ . As investigações com microscopia óptica de luz transmitida e polarizada possibilitam verificar também a existência do aspecto da Cruz de Malta, para os esferulitos. Como as propriedades ópticas e mecânicas dependem das dimensões e do número de esferulitos, eles podem ser modificados por agentes de nucleação, que atuam como centros de cristalização no polímero.

O grau de cristalinidade pode ser determinado por um grande número de procedimentos analíticos, onde utilizam-se diferentes critérios de acompanhamento, o que pode proporcionar diferentes valores para o mesmo material. Os mais empregados são a determinação de densidade e as análises térmicas.

Com relação à estrutura molecular, informações úteis podem ser obtidas através de espectroscopia no infravermelho (IR). No caso do espectrograma do polipropileno, são esperadas bandas de absorção na região do IR a  $1167\text{ cm}^{-1}$  (referente a deformação axial C-C), a  $997\text{ cm}^{-1}$  (que corresponde a vibrações da estrutura helicoidal do PP isotático cristalino) e a  $841\text{ cm}^{-1}$  (atribuída ao balanço simétrico do  $\text{CH}_2$ )<sup>17</sup>.

## 2 - 2. Degradação de Polímeros

### 2 - 2.1. Considerações Gerais

Apesar dos materiais poliméricos apresentarem uma alta versatilidade, conforme já observamos anteriormente, eles possuem em sua maioria algumas desvantagens como baixa estabilidade térmica e pequena resistência à radiação ultravioleta. Sendo assim, para algumas aplicações, faz-se necessária uma aditivação adequada que proporcione ao material um bom desempenho em sua utilização e evite sua degradação.

A degradação de “componentes” confeccionados com materiais poliméricos acontece em uma grande variedade de ambientes e condições de serviço e sempre oferece limites para um longo tempo de vida útil destes. Em geral, a degradação pode ocorrer como resultado de uma agressão química e/ou física do meio, ou ainda pode ser causada por uma combinação de agentes degradantes, envolvendo diversos mecanismos químicos e/ou mecânicos. Por exemplo, muitos polímeros são propensos à degradação causada pelas intempéries na qual reações fotoquímicas, envolvendo fótons da luz ultravioleta do sol e oxigênio atmosférico, levam à cisão da cadeia. Estas reações químicas podem ser aceleradas por vários fatores como; as temperaturas elevadas causadas pelo aquecimento do sol; os esforços que podem ser aplicados externamente, ou que são resultantes de tensões internas geradas durante o processo de moldagem; a variação de temperatura ou dos coeficientes de expansão térmicas nos diferentes pontos durante o processamento<sup>18</sup>.

O conceito de degradação de polímeros tem apresentado ultimamente um significado mais amplo do que o originalmente introduzido pela literatura. Atualmente este conceito

não engloba apenas as reações químicas destrutivas de polímeros (cisão, reticulação), causadas por agentes físicos, químicos, ou biológicos, que provocam modificações irreversíveis nas propriedades dos materiais poliméricos, mas também pode ser aplicado aos efeitos físicos que conduzem à perda da função do produto polimérico<sup>19</sup>.

A degradação pode ser analisada segundo diferentes aspectos, e há diferentes tipos de degradação. Se for analisada segundo sua severidade, a degradação pode ser superficial ou estrutural; quando analisada segundo os mecanismos gerais das reações, podem ser chamadas de degradação “sem” ou “com” cisão da cadeia principal do polímero<sup>20</sup>.

Outro critério bastante utilizado para a classificação das reações de degradação é o resultado da combinação de dois outros critérios. Nele busca-se relacionar o local de atuação dos agentes de degradação (degradação causada pelo processamento do polímero, em condições de serviço) com os fatores causadores da degradação (agentes físicos, químicos e biológicos). Assim as reações de degradação podem ser classificadas como; degradação térmica, degradação mecânica, degradação química, biodegradação, fotodegradação, degradação termomecânica, degradação mecano-química, fotobiodegradação, termo-oxidação e foto-oxidação<sup>21</sup>.

## 2 - 2.2. Mecanismos químicos da Degradação

Em um meio químico agressivo, moléculas poliméricas podem se romper (cisão de cadeia), reticular, ou sofrer reações de substituição, conforme já comentado. A reação de substituição é a menos comum e causa as menores mudanças de propriedades, não sendo

considerada relevante. Cisão e reticulação ocorrem sob condições naturais de intempéries, sendo que a degradação molecular também pode ocorrer durante o processamento, ativada quase que exclusivamente por defeitos estruturais durante a síntese das macromoléculas.

### 2 - 2.2.1. Fotooxidação

É o processo de maior importância para a degradação de materiais expostos às intempéries e este acontece pela formação de radicais livres, gerados pela colisão de um fóton, contendo energia suficiente, com uma molécula de polímero, ou pela ação de alguma impureza presente, por exemplo, traços de metais vindos do catalisador utilizado na polimerização <sup>21</sup>.

O estudo e o entendimento dos processos físicos e químicos causados pela interação da luz UV com as macromoléculas são de grande importância prática e serão discutidos a seguir.

#### a) - Processos Fotofísicos <sup>22,20</sup>

Os processos físicos envolvidos na fotodegradação de materiais poliméricos incluem a absorção de luz, a excitação eletrônica das moléculas e a desativação ou relaxação dos estados excitados das mesmas.

O fenômeno de absorção de luz pode ser descrito pela lei de Lambert-Beer, onde um material transparente é exposto a uma radiação incidente, sendo que somente uma parte desta radiação é transmitida através do material, e a radiação restante é considerada absorvida.

Quando a energia solar é recebida pelo solo terrestre, esta contém radiações que variam seu conteúdo energético e sua intensidade relativa. Segundo a teoria de Einstein, a energia irradiada é quantificada em pacotes concentrados de energia chamados fótons ou quanta.

A energia de um fóton é determinada pela equação:

$$E = h \cdot \nu , \quad \text{onde } h = \text{constante de Planck} = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s}$$

$$\nu = \text{frequência da radiação (Hz)}.$$

A absorção de luz provoca uma transição eletrônica entre dois níveis de energia da molécula que a está absorvendo. Esta absorção de luz, por parte da molécula, ocorre apenas se a diferença entre os seus dois níveis de energia for exatamente igual a energia de um quantum de luz, ou seja :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = h \cdot c / \lambda , \quad \text{onde : } E_1 \text{ e } E_2 = \text{estados energéticos inicial e final, respectivamente.}$$

$h$  = constante de Planck  
 $\nu$  = frequência da luz absorvida  
 $c$  = velocidade da luz no vácuo  
 $\lambda$  = comprimento de onda da luz absorvida

Desta maneira, a absorção de luz por uma molécula ocorrerá somente por transições em níveis discretos, sendo que a energia envolvida nestas transições depende dos tipos de ligações químicas presentes na molécula. A efetividade da estabilização dos

polímeros está relacionada a este fato, pois muitos deles contêm as chamadas “ligações fracas” ( do tipo  $\pi$  ) as quais apresentam maior probabilidade de formar espécies ativas que as “ligações fortes” (do tipo  $\sigma$ ).

Quando as macromoléculas de um polímero absorvem radiações na região do visível (comprimento de onda entre 780 e 400 nm), esta energia é suficiente apenas para excitar seus estados vibracionais, e a relaxação desta energia ocorre na forma de calor que é transferido para a vizinhança.

Por outro lado, na absorção de radiações de menor comprimento de onda, ou seja, maior energia, como da região ultravioleta do espectro solar (comprimento de onda entre 290 e 400 nm), ocorrem transições eletrônicas responsáveis pelos estados excitados. Nestes estados, elétrons de valência são promovidos para orbitais desocupados (antiligantes), onde podem manter-se emparelhados como no estado singlete ( $S_1$ ) ou, numa segunda alternativa, estes elétrons podem ser desemparelhados com a ocorrência do estado triplete ( $T_1$ ). A Figura 2 - 5 ilustra as curvas de energia potencial e as transições eletrônicas de uma molécula.

A relaxação dos estados de excitação eletrônica pode ocorrer de diversas formas. Quando o tempo de vida do estado excitado é suficientemente longo, as moléculas excitadas eletronicamente podem participar em várias transformações químicas.

Uma das maneiras da molécula excitada voltar ao seu estado fundamental acontece pela reemissão do excesso de energia, através de fótons com comprimento de onda maiores que os da radiação absorvida, o que caracteriza os processos de emissão de luz visível conhecidos como fluorescência ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) e fosforescência ( $T_1 \rightarrow S_0$ ), como ilustra a Figura 2-5. É interessante lembrar aqui que o tempo de vida média das espécies singletes é sempre

menor que das espécies tripletes, portanto a fluorescência é sempre mais rápida que a fosforescência.

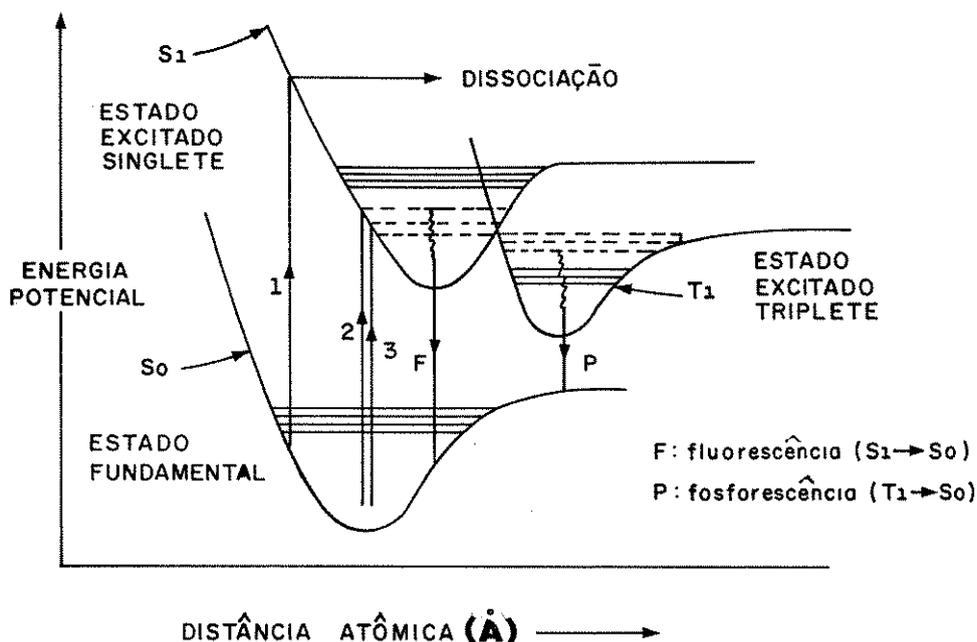


Figura 2 - 5 : Curvas de energia potencial e transições eletrônicas de uma molécula <sup>20, 22</sup>.

A excitação eletrônica pode também ser convertida em energia vibracional dos átomos das moléculas, que pode ser transmitida à vizinhança na forma de calor. Outro processo, não radioativo, de dissipar a energia adicional absorvida é a desativação do estado excitado pelo rearranjo na estrutura molecular, como por exemplo a desativação por colisão bimolecular. Este último modo de dissipação é muito importante pois torna possível a utilização de substâncias receptoras de energia como eficientes estabilizantes.

Segundo GROSSMAN<sup>23</sup>, em seu trabalho com teoria quântica, não aparecem outras formas de energia de luz, além dos fótons. Os fótons se comportam como projéteis viajando à velocidade da luz e a sua energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda ( $\lambda$ ). As reações fotoquímicas são causadas por uma colisão simples de um fóton com um elétron. Se o fóton contém mais energia que a força da ligação orgânica o elétron é arrancado do orbital e uma reação ocorre. Se o fóton não tem energia suficiente, a energia de colisão é dissipada sem danos ao meio e a reação não ocorre. Assim para cada tipo de ligação química há uma energia limite de um fóton associado (há um comprimento de onda limite), onde a partir desta intensidade pode causar reações. A luz de alguns comprimentos de onda menores que o  $\lambda$  limite nunca pode quebrar a ligação, independente da intensidade da luz. A Tabela 2-1 mostra  $\lambda$  limite de várias ligações, o que é mostrado também por SEARLE<sup>24</sup> e NAZARI<sup>25</sup>.

Tabela 2 -1 : Comprimento de onda limite na região do ultravioleta e a energia correspondente para dissociar as ligações químicas

Tipo de Ligação	Energia de Dissociação (kcal/gmol)	Comprimento de onda limite * (nanômetros)
C - N	72,8	392,7
C - Cl	81,0	353,0
C - C	82,6	346,1
S - H	83,0	344,5
N - H	85,0	336,4
C - O	85,5	334,4
C - H	98,7	289,7

\* Todos os comprimentos de onda menores que o limite tem energia suficiente para quebrar a ligação.

Na Tabela 2 - 2, a seguir, é mostrada a classificação dos comprimentos de onda na região do ultravioleta, associados à sua capacidade fotoquímica de provocar reações.

Tabela 2 - 2 : Regiões de comprimentos de onda no ultravioleta e suas interações com a matéria.

<b>UV- A</b> (315-400 nm)	Causam algumas degradações. Causam escurecimento, mas não queimadura . Usada para testar materiais internos ou em fábricas. São transmitidas pela janela de vidro.
<b>UV-B</b> (280-315 nm)	Comprimentos de ondas da luz solar da superfície da terra. Principal responsável pelas falhas dos polímeros. Causam queimaduras e são absorvidos pelas janelas de vidro.
<b>UV-C</b> (abaixo de 280nm )	Encontrado na luz do sol somente fora do espaço. É filtrado pelo ozônio na atmosfera terrestre. Pode causar reações anormais e funcionam como germicidas matando microorganismos.

### **b) - Processos Fotoquímicos<sup>26,20</sup>**

Os processos químicos de fotodegradação incluem principalmente a dissociação e decomposição de moléculas, como consequência direta de sua excitação fotofísica. Obviamente, tais reações de fotólise podem ocorrer durante o tempo de vida dos estados excitados, devendo competir com os modos físicos de desativá-los. Isto é, a fotólise

ocorrerá quando a energia absorvida por uma molécula polimérica exceder a energia necessária para romper suas ligações químicas, sem que haja a desativação dos estados de excitação eletrônica.

Como já mencionado, a natureza da radiação UV absorvida por um polímero e as reações fotoquímicas que acontecem durante a sua fotodegradação dependem da sua estrutura molecular. Assim, polímeros de cadeia saturada e sem grupos funcionais, como o polipropileno, teoricamente não deveriam absorver qualquer radiação UV presente na luz solar.

Na prática, resíduos de catalisadores dos processos de síntese e traços de metais dos equipamentos de processamento dos polímeros, além de outros contaminantes, podem alterar a estrutura dos polímeros, tais como PP, PE, etc.; principalmente pela introdução de grupos químicos funcionais, como carbonilas ( $>C=O$ ) e hidroperóxidos ( $-ROOH$ ). Tais grupos, denominados cromóforos, funcionam como sensibilizadores fotoquímicos e absorvem fortemente a radiação solar na região do UV, comprometendo significativamente a estabilidade destes polímeros e causando a sua fotodegradação.

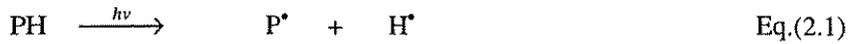
Assim, se por exemplo o polipropileno contém algum grupo cromóforo, ele pode absorver fótons de energia que serão utilizados por alguns dos elétrons do estado fundamental para alcançarem níveis energéticos maiores. Estes níveis por sua vez são instáveis e os elétrons podem descarregar sua energia de excitação por vários processos fotofísicos e fotoquímicos. Nos processos fotofísicos a energia de excitação pode ser dissipada pela emissão de energia em maiores comprimentos de onda, como ocorre com os fenômenos de fluorescência e fosforescência, ou através de outros processos, conforme já comentado.

---

Caso a energia de excitação não seja completamente dissipada pelos processos fotofísicos, o excesso de energia conduzirá a processos fotoquímicos capazes de dissipar a energia adicional pela dissociação das moléculas do polímero. As energias de ligação em polímeros geralmente são da ordem de 40-90 kcal/mol, correspondendo a uma energia do tipo de fóton com comprimento de onda da ordem de 300-700 nm. Os processos fotofísicos e fotoquímicos podem ocasionar a “dissociação” do polímero, microfibrilamento, perda de transparência, trincas , etc..

É geralmente assumido que o processo fundamental da foto-oxidação em polipropileno ocorre por meio de reações em cadeia via radicais livres. O esquema<sup>27</sup> apresentado na Figura 2 - 6 mostra as reações de foto-oxidação.

1) - Iniciação :

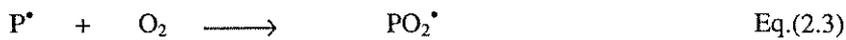


se houver cromóforos incorporados ao polímero como:

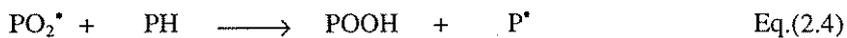


grupos carbonila  $>\text{C}=\text{O}$

2) - Conversão de radicais :



3) - Propagação :



4) - Terminação :

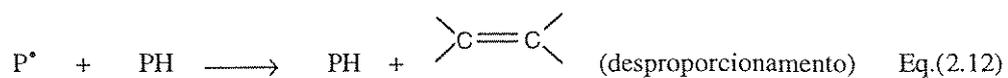
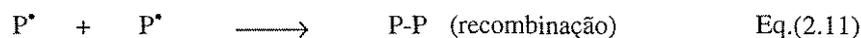
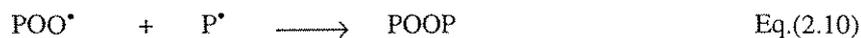
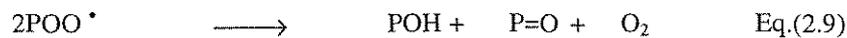
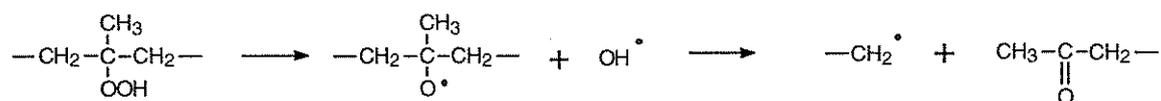


Figura 2 - 6 : Esquema simplificado das principais reações de Foto-oxidação do polipropileno (representado por P nesta figura)

Uma vez ocorrendo a reação de iniciação, que converte a molécula de cadeia longa PH em um radical P<sup>•</sup>, as outras etapas são desencadeadas, conforme é mostrado por Davis e Sims<sup>28</sup>. Já a terminação ocorre em sua “maioria” através das reações de combinação de pares de radicais. Todas estas etapas são afetadas pela presença de impurezas de traços de metal como resíduos do catalisador da polimerização ou contaminantes vindos do equipamento de processamento, que podem catalisar algumas reações de degradação. Um exemplo típico é a reação de decomposição dos hidroperóxidos, mostrada na Figura 2 - 7, a seguir ;



Eq.(2.13)

Figura 2 - 7 : Reação de decomposição do hidroperóxidos.

Os hidroperóxidos podem ser decompostos por radiação UV em comprimentos de onda abaixo de 360 nm gerando um radical PO<sup>•</sup>, conforme mostrado anteriormente. Esta decomposição tem um peso importante na degradação de poliolefinas, uma vez que os radicais se acumulam<sup>29</sup>, o que é observado também na oxidação térmica do polietileno e do polipropileno<sup>30</sup>.

A presença de grupos carbonila em um polímero degradado indica que a oxidação ocorre e também mostra que o material é vulnerável a deteriorações futuras porque estes grupos são fotolábeis. Grupos carbonila, de aldeído e/ou cetona, são produtos comuns

durante o processamento, e a formação dos mesmos têm sido identificada como uma etapa de significativa importância no processo de degradação<sup>30</sup>. Uma vez que os grupos carbonila tenham se formado, ou desde que já existam na estrutura do polímero, eles rapidamente absorvem a luz UV, pois a excitação para os estados singlete e triplete é muito fácil ; conforme mostrado na Figura 2 - 8.

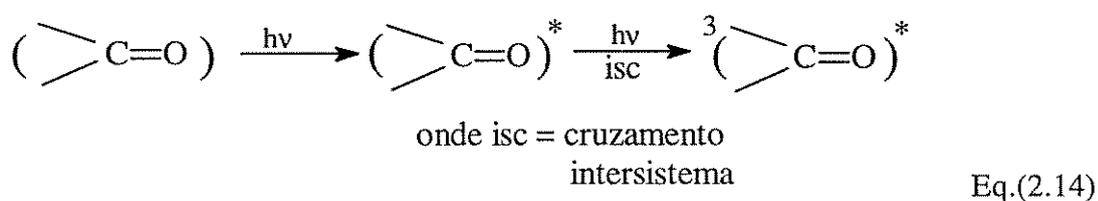


Figura 2 - 8 : Excitação do grupo carbonila

Os grupos carbonila excitados se decompõem via reações fotoquímicas classificadas como reações de Norrish tipos I, II e III , conforme descrito a seguir<sup>20,30</sup>:

**Reação de Norrish - I :** É a cisão  $\alpha$  com formação de radicais livres através da clivagem homolítica da ligação entre o grupo carbonila e o átomo de carbono adjacente (carbono  $\alpha$  ), sendo que, posteriormente, ocorre a formação de monóxido de carbono, conforme descrito na Figura 2 - 9 que se segue :

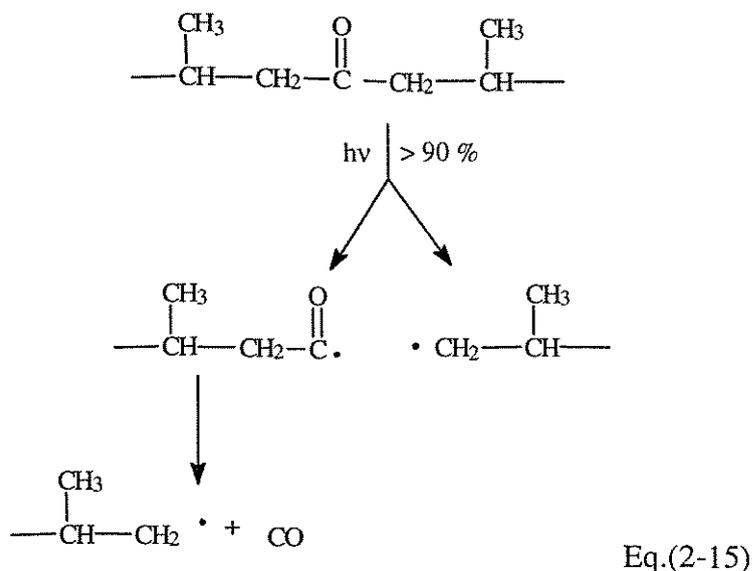


Figura 2-9 : Decomposição fotoquímica do grupo carbonila via reação Norrish tipo I.

**Reação de Norrish - II :** A cisão intramolecular, não radicalar, ocorre através da formação de um estado de transição de 6 membros, onde a abstração de um átomo de hidrogênio do carbono  $\gamma$  resulta em decomposição por cisão  $\beta$ , formando uma olefina e um álcool ou cetona; por exemplo, no caso dos polietilenos, resulta em uma insaturação terminal e na formação de um grupo final enol / cetona, ilustrado na Figura 2-10, a seguir :

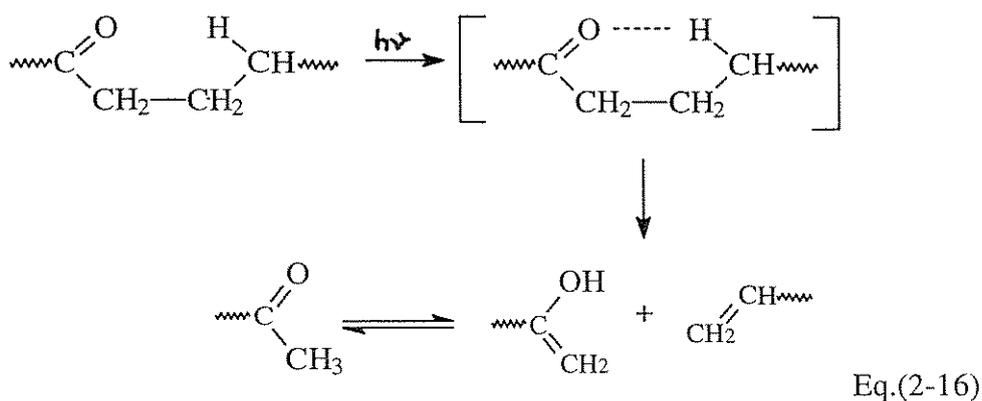


Figura 2 - 10 : A formação de uma insaturação terminal e de um grupo enol / cetona através da cisão intramolecular.

**Reação de Norrish - III :** Ocorre uma cisão intramolecular, não radicalar, da ligação C-C adjacente à carbonila, envolvendo a transferência de um átomo de hidrogênio do carbono  $\beta$  e conduzindo à formação de um aldeído ou uma olefina insaturada, o que é mostrado na Figura 2 - 11, a seguir;

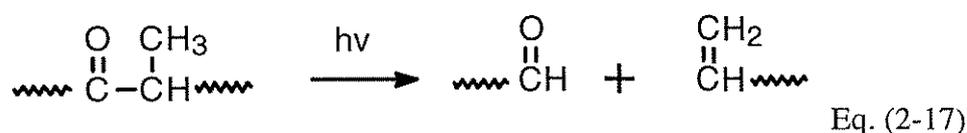


Figura 2 - 11 : A formação de um aldeído e/ou uma olefina insaturada através da cisão intramolecular

As energias de ativação das reações de Norrish são diferentes. A probabilidade da reação Norrish II ocorrer ( $E_a = 0,85 \text{ kcal / mol}$ ) é mais elevada à temperatura ambiente do que a reação Norrish I ( $E_a = 4,8 \text{ kcal / mol}$ ). Em processos onde a temperatura é elevada a reação de Norrish I é mais importante que a do tipo Norrish II.

### 2 - 2.3. Decomposição térmica

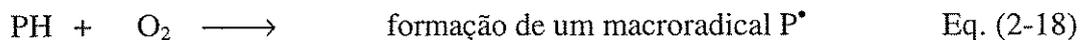
O fenômeno de degradação térmica é fundamentalmente importante no processamento do polímero, embora também possa acontecer em outras fases, desde a sua síntese até o seu uso final.

A degradação térmica é de relevância porque os danos sofridos pelo polímero durante o processamento a elevadas temperaturas podem levar subseqüentemente a futuras deteriorações sob condições de foto-oxidação. Todos os polímeros orgânicos são sensíveis à temperatura, sendo que esta sensibilidade varia profundamente com o tipo de estrutura química das cadeias.

BILLIANI e FLEISCHMANM<sup>31</sup> utilizaram o peso molecular ponderal médio,  $\overline{M_w}$ , para avaliar a degradação molecular durante o processo de injeção do polipropileno e observaram que ele foi mais sensível ao aumento da temperatura (de fusão) do que ao aumento da taxa de cisalhamento.

O mecanismo do processo térmico é descrito a seguir na forma de um esquema simplificado. As principais reações envolvidas no mecanismo da termo-oxidação do polipropileno são mostradas na Figura 2-12, que se segue :

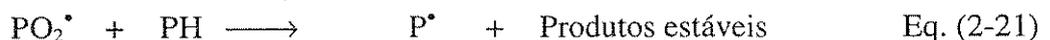
### 1. Iniciação :



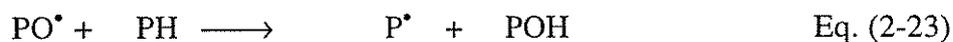
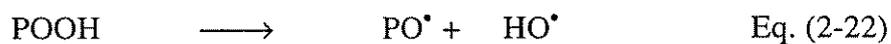
### 2. Conversão de radicais (estabilização) :



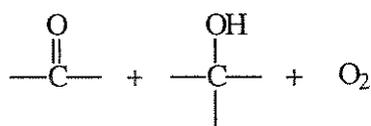
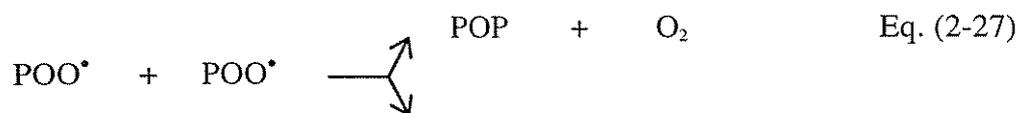
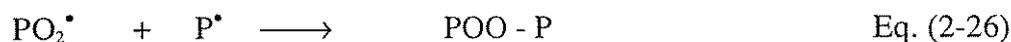
### 3. Propagação :



4. Decomposição dos hidroperóxidos em radicais, seguida de outras reações de propagação:



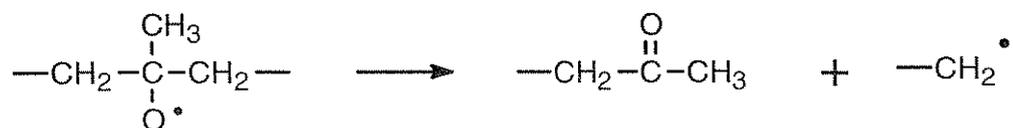
5. Terminação :



Eq. (2-28)

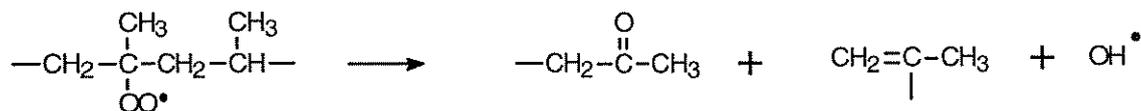
6. Possibilidades de clivagem das cadeias poliméricas:

6.1. Decomposição do radical alcóxi :



Eq. (2-29)

## 6.2. Decomposição do radical peróxi :



Eq. (2-30)

Figura 2-12 : Principais reações envolvidas no mecanismo da termo-oxidação do polipropileno.

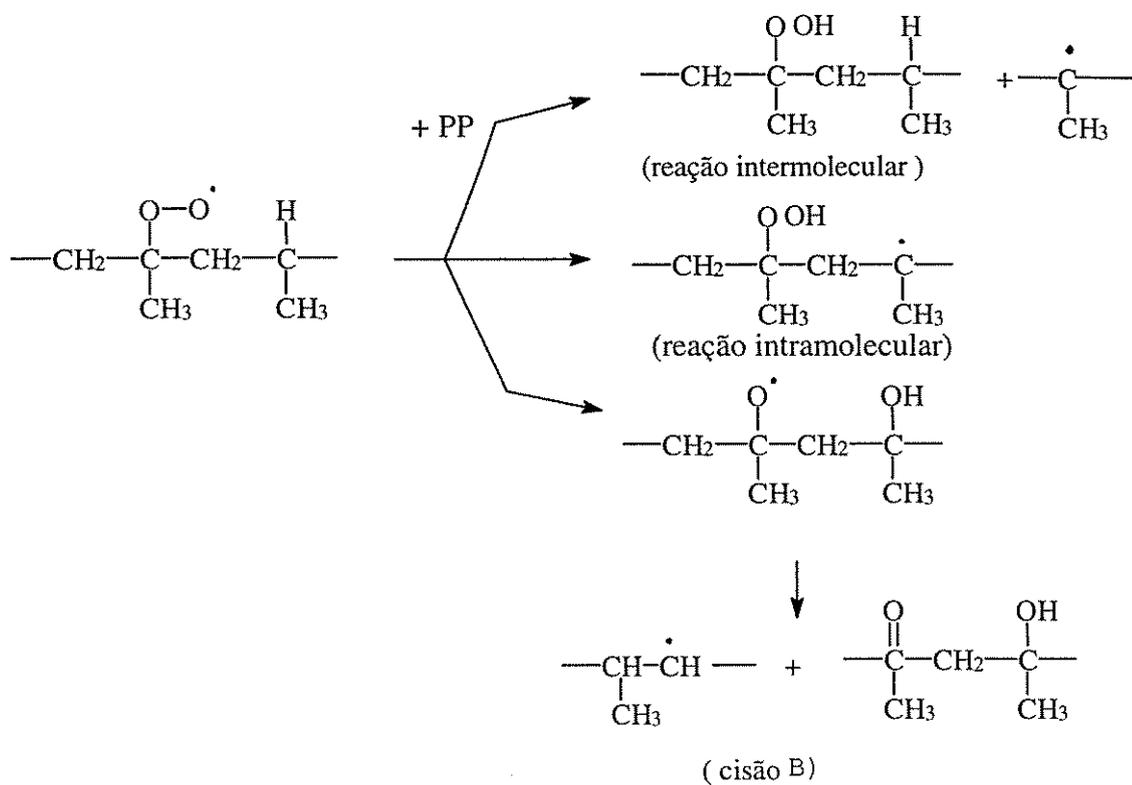
O processo termo-oxidativo é auto-catalítico, ocorrendo via radicais livres. Na etapa de iniciação, do mecanismo básico mostrado anteriormente, um átomo de hidrogênio é removido da molécula do polímero formando um macrorradical livre  $P^\bullet$ . Esta remoção pode ocorrer através do ataque direto do oxigênio molecular aos pontos mais vulneráveis da estrutura química que, no caso do polipropileno, são os átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários<sup>20</sup>, ou pela decomposição de peróxidos e hidroperóxidos presentes no polímero (formados durante a síntese e/ou armazenamento)<sup>32</sup> ou ainda produzido por forças de cisalhamento durante a etapa de processamento.

Um macrorradical peróxi é formado pela reação do macrorradical livre com moléculas de oxigênio, e este se propaga através da abstração de novos átomos de hidrogênio, produzindo um novo macrorradical que por sua vez pode reagir com outras moléculas de oxigênio. A reação de abstração também produz moléculas de hidroperóxidos que são responsáveis pela natureza auto-catalítica da termo-oxidação de hidrocarbonetos. Os radicais produzidos pela decomposição dos hidroperóxidos,  $PO^\bullet$  e  $HO^\bullet$  por exemplo,

podem também atacar outras macromoléculas e completar o ciclo na reação em cadeia, a qual repete-se muitas vezes antes que ocorra uma terminação efetiva.

No mecanismo proposto anteriormente, é possível encontrar reações que resultam na cisão de cadeias poliméricas e reações que promovem a formação de ligações cruzadas (reações encontradas na etapa de terminação) atuando de forma competitiva. Entretanto, o impedimento estérico imposto pelo grupamento metila associado com a alta temperatura empregada na etapa de processamento, desloca o equilíbrio, favorecendo a cisão das cadeias poliméricas<sup>27</sup>.

A etapa de propagação das reações termo-oxidativas pode ocorrer através da abstração de átomos de hidrogênio de outras macromoléculas (reações intermoleculares) ou através da transferência de hidrogênios existentes na mesma cadeia (reações intramoleculares). A alta reatividade do átomo de hidrogênio ligado ao carbono terciário favorece as reações intermoleculares e o resultado disto é a formação de hidroperóxidos e de produtos intermediários ativos em uma mesma macromolécula. A Figura 2-13 a seguir mostra estes dois tipos de reações de propagação.



Eq. (2-31)

Figura 2-13: Reações de abstração de hidrogênio na etapa de propagação do processo termo-oxidativo<sup>27</sup>.

## 2 - 2.4. Hidrólise

O ataque hidrolítico pode causar cisão de cadeias em alguns polímeros, levando inevitavelmente à deterioração nas suas propriedades. Um esquema de hidrólise geral pode ser sumarizado como se segue na Figura 2-14;



Figura 2-14 : Esquema geral de hidrólise de alguns polímeros.

Dentre os polímeros susceptíveis a este tipo de ataque estão incluídos os policarbonatos. A reação pode ser muito rápida em elevadas temperaturas, causando um problema com artigos que precisam ser esterilizados. Alguns polímeros, como os nylons absorvem água, levando a outros problemas, pois se tornam plastificados e seus módulos de Young podem cair conforme a magnitude da absorção de água. Algumas referências relevantes são dadas em um trabalho recente de QAYYUM e WHITE<sup>33</sup>. Quando a água é absorvida em policarbonato, em quantidade suficiente, podem ser formados defeitos em forma de discos que agem como fendas concentradoras de tensão e causam sérias quedas na resistência mecânica do polímero. Este efeito tem pouco significado para o polipropileno.

### **2 - 2.5. Ataque por poluentes**

O ataque de polímeros por poluentes tem sido revisto por RANBY e RABEK, conforme WHITE e TURNIBULL<sup>18</sup> citam em sua revisão. Alguns dos poluentes por si mesmos são fotolíticos, levando a produtos que podem causar degradação. Por exemplo, SO<sub>2</sub> foto-oxida e reage com água para produzir ácido sulfúrico, que pode atacar os materiais poliméricos. No entanto, as poliolefinas, como por exemplo o PP, não são tão afetadas com este ataque.

### **2 - 2.6. Degradação Mecânica**

Se uma ligação química é submetida a um suficiente nível de tensão, ela quebrará. Não é sempre fácil se alcançar tal nível de tensão por causa dos mecanismos de deformação que

intervêm. Para que o segmento de um polímero seja quebrado, a cadeia na qual ele está contido não pode ser capaz de desenrolar-se (isto é, precisa ser estendida entre emaranhados (“entanglements”) ou pontos reticulados (“cross-links”) e não pode deslizar. Tais eventos podem estar presentes num polímero reticulado, onde os pequenos segmentos de cadeia são fortemente estendidos à baixas extensões equivalentes, ou em um polímero altamente orientado, ou ainda possivelmente em uma situação de ruptura. Fraturas moleculares foram descritas deste modo usando ressonância de spin eletrônico (EPR) para detectar radicais livres que são produzidos quando a cisão da cadeia ocorre.

## 2 - 3. Ensaio de Envelhecimento

Muitos materiais estão sujeitos ao intemperismo. Polímeros sintéticos apresentam uma gama muito grande de propriedades e, em muitas aplicações, eles são expostos ao meio exterior<sup>28</sup>.

Os ensaios de ação do intemperismo se baseiam na causa e efeito. Desde que um material submeta-se a este tipo de ensaio, obviamente o efeito esperado nada mais será que a sua degradação. Entretanto, a causa não é tão simples de se determinar, pois está ligada a vários fatores do meio ambiente, requerendo que o ensaio tenha uma preparação e planejamento adequados, inerentes às suas características intrínsecas. Assim, originam-se os ensaios de “Intemperismo Natural”, que avaliam as causas e efeitos sofridos por um material ou grupo de materiais expostos diretamente ao meio natural. Os ensaios acelerados ou de “Intemperismo Artificial”, reproduzem em laboratório o aspecto sinérgico da

atmosfera de forma que se possa correlacioná-lo com as condições encontradas no meio natural <sup>34</sup> .

### **2 - 3.1. Envelhecimento Natural <sup>22</sup>**

As primeiras exposições ao meio ambiente foram feitas com materiais durante a sua aplicação ou em seu uso, considerando-se a princípio, como fator básico na avaliação, apenas a localização geográfica. À medida que a pesquisa progredia, outros fatores como a direção de exposição e o ângulo de inclinação da amostra foram sendo considerados, originando-se assim vários métodos para a avaliação da resistência de materiais expostos ao meio ambiente, os quais geralmente são destinados a aplicações específicas.

Os métodos de determinação da resistência ao intemperismo natural de polímeros envolvem dois problemas cruciais:

- (1) - A determinação de condições experimentais, isto é, a seleção dos fatores externos que degradam o polímero;
- (2) - A elaboração de uma série de medidas físico-químicas e mecânicas para o estabelecimento de um critério adequado para avaliação da degradação.

O efeito do meio é um resultado do ataque conjunto de vários elementos. Os mais importantes são; a luz ultravioleta (U.V.) da radiação solar, temperatura, umidade, vento, poeira e poluentes. A frequência e intensidade da chuva e dos ventos, a quantidade de poeira no vento, a geada, etc. influenciam significativamente a extensão do envelhecimento, particularmente pelas suas ações mecânicas (abrasivas) sobre o material. Assim, a seleção do local de exposição e forma de colocação das amostras são extremamente importantes para a obtenção de bons resultados. Por outro lado, para se obter resultados

representativos das condições médias que possam ser aplicados para estimativa de vida nas condições de uso do material, um longo tempo de exposição é necessário ( 3 a 5 anos). Simples observação visual, medidas de propriedades mecânicas, bem como outros ensaios e métodos podem ser aplicados para estimar a extensão da degradação <sup>35</sup>.

As condições de ensaio são descritas por normas tais como a ASTM-D-1435, DIN 53386, DIN 53388, ISO 877 e ISO 4607. Embora estas normas não sejam internacionalmente uniformizadas, alguns procedimentos padronizados são apresentados em materiais e métodos.

#### **2 - 3.1.1. Amostra**

Deve ser preparada de acordo com o material e as propriedades que se quer avaliar. Por exemplo, quando a cor ou o brilho de um material são as características desejadas, a amostra deve ser a mais plana possível para evitar erros durante as medições com instrumental analítico. Se por outro lado a resistência mecânica é o fator principal, as amostras devem ser preparadas de acordo com o formato padrão (ASTM-D-638) para a realização de ensaios de tração.

#### **2 - 3.1.2. Exposição**

As amostras devem ser apoiadas em painéis confeccionados em materiais inertes, tais como madeira, aço inox ou ligas de alumínio não corrosivas, e devem ser expostas com a

superfície traseira livre para permitir maior circulação de ar e evitar a ocorrência de temperaturas elevadas <sup>36</sup>. Um exemplo de painel é ilustrado na Figura 2-15, a seguir.

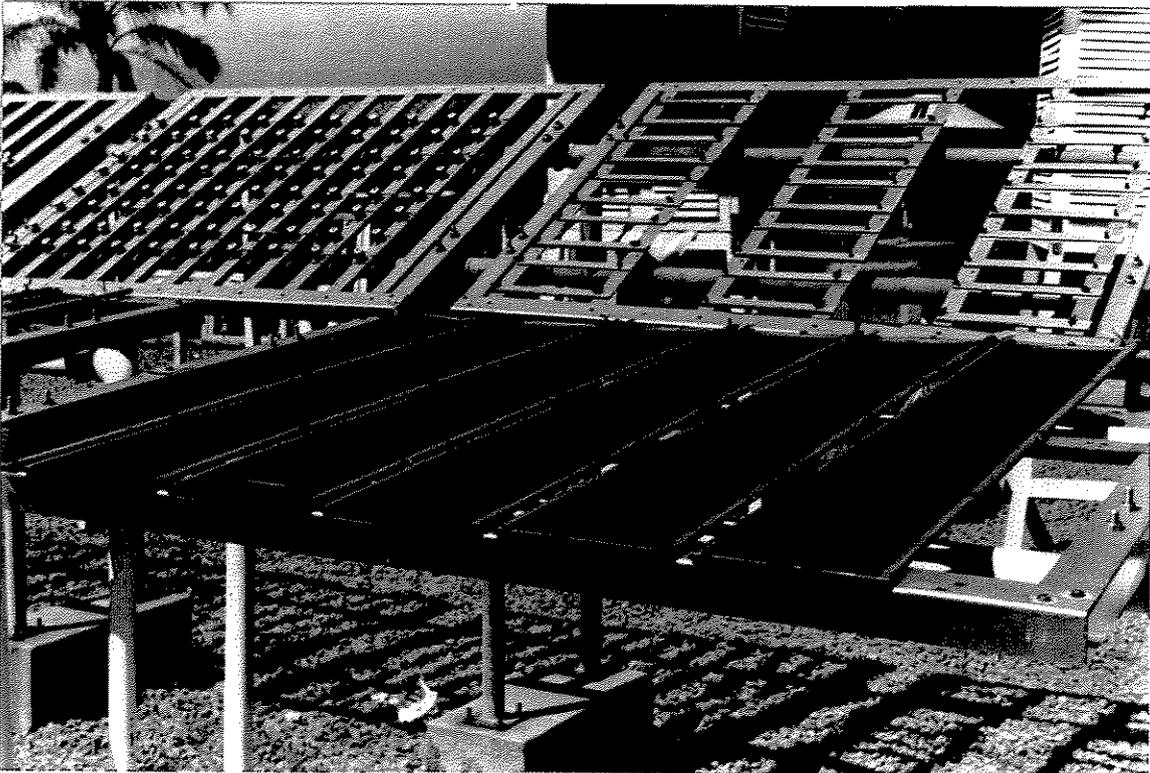


Figura 2 - 15 : Exemplo de um painel de exposição para colocação de amostras submetidas à intempérie. <sup>37</sup>

### 2 - 3.1.3. Ângulo de exposição

É prática geral a exposição das amostras num ângulo de  $45^\circ$  com a face voltada para o Equador, ou seja, em cidades localizadas no Hemisfério Sul os painéis devem estar voltados para o norte e vice-versa. O ângulo de  $45^\circ$  foi considerado ótimo para cidades com clima temperado, mas com certeza não é o melhor para regiões tropicais <sup>28</sup>. Este

ângulo também faz com que as amostras estejam menos sujeitas à ação da umidade e retenção de sujeira superficiais<sup>34</sup>.

A importância do ângulo de exposição sobre o grau de envelhecimento de materiais poliméricos é um problema frequentemente mencionado, mas até o momento sem uma resposta conclusiva<sup>28</sup>.

#### **2 - 3.1.4. Intervalo de retiradas**

O intervalo no qual as amostras expostas devem ser retiradas para avaliação, do seu desempenho, depende do objetivo da duração total do teste, mas geralmente pelo menos três retiradas são necessárias para se obter um quadro razoável do desempenho do material.

Durante o envelhecimento natural os efeitos mais considerados são radiação ultravioleta, água e temperatura, uma vez que os mesmos quando combinados podem, por exemplo, alterar a taxa de reações de oxidação ou de reações fotoquímicas. A seguir serão discutidos com mais detalhes os dados meteorológicos.

#### **2 - 3.2. Envelhecimento Acelerado ou Artificial**

O meio ambiente com os seus elementos básicos: luz, calor, umidade e oxigênio, atua sobre os materiais degradando-os. Assim, a simulação em laboratório das condições ambientais é, sem dúvida, um aspecto importante na avaliação do desempenho dos materiais bem como no controle de qualidade industrial. Ao longo dos anos foi sendo desenvolvida

uma vasta gama de instrumentos para reproduzir em laboratório, com a maior precisão possível, as condições ambientais<sup>38</sup>.

Para os opositores ao envelhecimento artificial, a expressão “experimento para acelerar o envelhecimento natural” é imperfeita. Eles argumentam que a diversidade de condições encontradas na natureza e suas interações com o material, são as maiores razões para a complexidade dos processos de envelhecimento. Assim, as condições escolhidas para um teste artificial produzirão dados peculiares a estas condições. Porém, as exposições em laboratório permitem explorações comparativas do desempenho de vários materiais novos, com rapidez e cujos resultados podem eventualmente ser correlacionados com aqueles obtidos em um meio natural específico.

### **2 - 3.2.1. Câmaras de Envelhecimento**

Equipamentos de envelhecimento ao intemperismo acelerado, onde as amostras são dispostas ao redor de uma fonte de radiação ultravioleta, já são conhecidos há mais de meio século<sup>39</sup>, e a validade destes testes é um assunto que tem sido debatido desde então.

A instrumentação para a simulação das condições ambientais, geralmente conhecida como cabines ou câmaras de ensaio simulado ou programado, é bastante ampla em tipos. Ela varia desde uma simples unidade de bancada para ensaios de choque térmico, até complexas instalações automáticas, usadas para a avaliação do comportamento de materiais através da ação em conjunto ou individual de umidade, calor, luz ou mesmo poluentes atmosféricos<sup>38</sup>.

Historicamente, em 1915 houve o aparecimento das primeiras fontes luminosas artificiais, do tipo arco de carvão fechado, que foram primeiramente utilizadas na indústria têxtil, artes gráficas e posteriormente na área de tintas, principalmente para avaliação da resistência de materiais à luz. Estas fontes luminosas apresentavam faixa espectral com acentuada concentração de radiação ultravioleta nos comprimentos de onda de 360, 385 e 415 nanômetros.

No início dos anos 30, a companhia National Carbon, nos EUA, desenvolveu o sistema de iluminação conhecido como Sunshine Arc, ou arco de carvão solar. Seu espectro atingia a faixa inferior do espectro ultravioleta excedendo aquela encontrada na fonte do tipo de arco de carvão fechado. Para a filtragem do espectro abaixo de 270 nanômetros, a lâmpada de arco solar empregava filtros do tipo Corex.

Por volta de 1952, um novo conceito de operação de fonte luminosa foi introduzido pela companhia Atlas Electric, nos EUA, onde os sistemas de luz anteriormente vistos, passavam a operar dentro de uma cabine ou câmara na qual circulava um fluxo de ar, de maneira a manter-se alguns graus de variação tanto da temperatura como da umidade, porém em base contínua.

Assim, ao aparelho foi incorporado um dispositivo de condicionamento, permitindo que aquecedores de água e um umidificador, atuando em conjunto com uma válvula de admissão de ar, regulassem as condições internas da câmara. Experiências e estudos efetuados por vários pesquisadores levaram ao aparecimento de outros tipos de fontes luminosas. Entretanto, sem dúvida alguma, foi com o advento do sistema de arco de

xenônio, surgido no mercado na década de 50, que realmente se obteve uma fonte luminosa comercialmente acessível e com características técnicas capazes de simular a luz solar em laboratório. Sua principal vantagem consiste em que, por meio do emprego de filtros selecionados, o arco de xenônio produz baixas concentrações de radiação ultravioleta, atuando com frequência de corte em torno de 190 nanômetros.

Atualmente os testes acelerados de curta duração são realizados em aparelhos denominados “Weather-Ometer”, que fornecem condições climáticas mais próximas possíveis àquelas encontradas na natureza. As amostras poliméricas são submetidas a ciclos de exposição à luz, umidade e temperatura<sup>40 41</sup>. Neste teste, as amostras são montadas em um carrossel que gira ao redor de uma fonte de radiação ultravioleta. Em intervalos pré-determinados, as amostras são borrifadas com água e/ou expostas à umidade com uma faixa de temperatura de 20 a 100°C, dependendo da condição que se defina .

Umidade, borrifamento de água, intensidade total de radiação, assim como ciclos de aquecimento e resfriamento podem ser programados. Existem normas internacionais que sugerem as condições padrão de operação destes aparelhos, por exemplo a ASTM-G-23 e G-26. Um esquema de um Weather-Ometer<sup>42</sup> é mostrado na Figura 2 -16 a seguir.

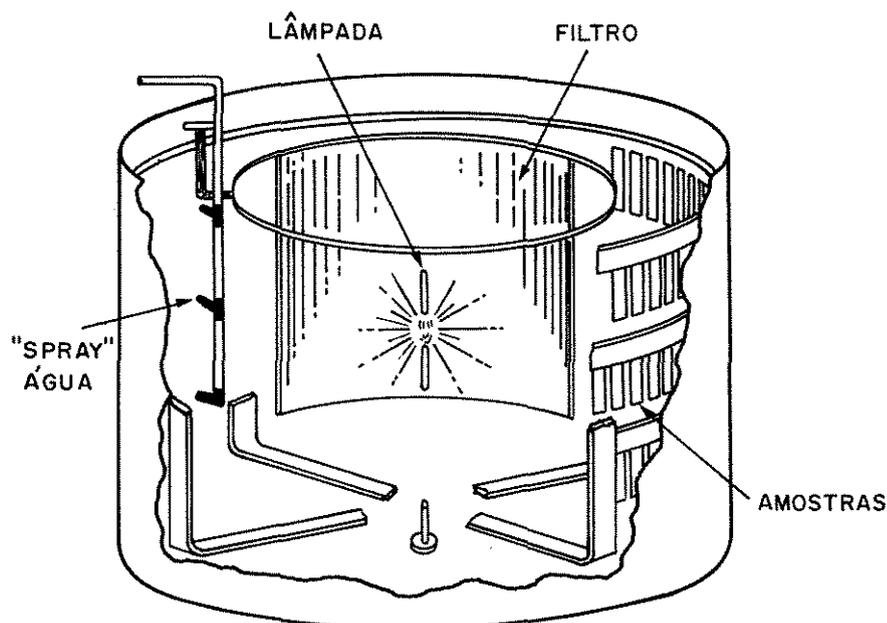


Figura 2 -16 : Esquema de um Weather-Ometer (simulador de intempéries)

### 2 - 3.2.2. Características das fontes luminosas

As fontes luminosas utilizadas nos ensaios de intemperismo artificial são na realidade sistemas electro-óptico-mecânicos, os quais, na linguagem de laboratório, são conhecidos como lâmpadas. Elas apresentam desempenho definido, geralmente em função das características operacionais como espectrais, sobre as quais, apenas duas delas são comentadas a seguir :

### **a) - Lâmpadas fluorescentes - ultravioleta**

São lâmpadas de descarga, mais conhecidas como lâmpadas solares, do tipo FS-40. Seu efeito é baseado na teoria de que a degradação do material ocorre somente quando o mesmo é exposto à energia com comprimento de onda curta. Desta forma, são usadas para a exposição de materiais à ação da radiação ultravioleta com comprimento de onda abaixo de 350 nanômetros.

### **b) - Lâmpadas de arco de Xenônio**

Consistem em um tubo queimador e um conjunto de filtros os quais podem ser combinados para atender a transmissão luminosa nas mais diversas faixas espectrais. A remoção de calor do tubo queimador é feita por meio de um sistema fechado de circulação de água, de maneira que este tipo de lâmpada possa fornecer um arco com luz constante em várias capacidades como 2,5; 3,5 e 6,5 kW. O arco elétrico estabelecido através do tubo queimador é efetuado por meio de um transformador e uma série de reatores, cuja operação é controlada por meio de uma sistema eletrônico.

As fontes luminosas são utilizadas para se determinar o efeito da luz solar ou fotodegradação em laboratório dos mais diversos tipos de materiais. Na realidade, o arco de xenônio com filtro de silicato de boro produz uma curva espectral, que simula as condições da luz solar terrestre ou seja, a luz solar filtrada por meio da camada de ozônio, conforme pode-se observar na Figura 2 - 17, que mostra a distribuição espectral de energia das diversas fontes de radiação.

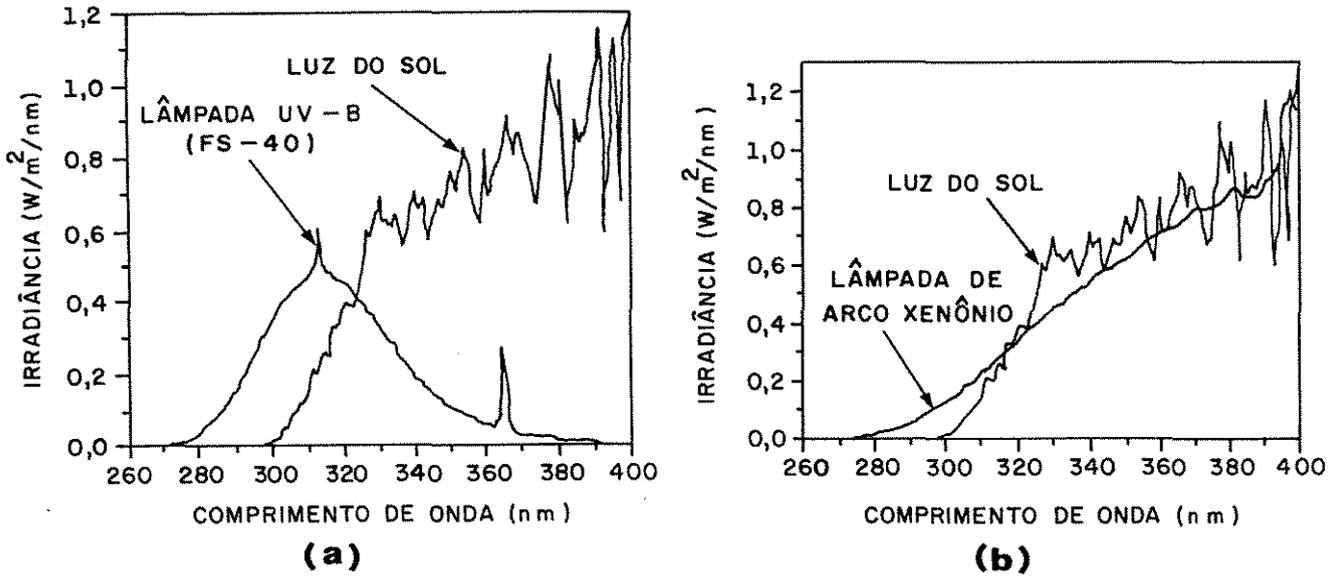


Figura 2 - 17 : Gráfico mostrando a distribuição espectral relativa à luz solar e às outras fontes luminosas artificiais.

A Figura 2 - 17, ilustra de uma forma comparativa, a distribuição da energia espectral em função dos diversos comprimentos de onda, produzidos pelos diferentes sistemas de iluminação artificial ora disponíveis, em relação à luz solar terrestre. É importante notar que a região esquerda das Figuras 2 - 17 (a) e (b), compreende a região com a maior concentração de energia. Assim, fontes luminosas que emitem grandes concentrações de energia nesta região, ou seja, com comprimentos de onda menores, tendem a degradar mais rapidamente o material. Este aspecto é um fator importante e que

deve ser levado em consideração para o ensaio de intemperismo artificial. Assim, quanto maior for a aproximação da curva de distribuição da energia da fonte luminosa artificial com aquela da luz solar, maior será a possibilidade do analista obter resultados de ensaios coerentes e reproduzíveis com aquilo que ocorrerá no meio natural.

Atualmente, os aparelhos para o ensaio do intemperismo artificial usando lâmpadas de arco xenônio, possuem dispositivos para monitorar o comportamento da fonte luminosa durante o ensaio, denominados monitores de luz.

O monitor de luz é um instrumento indispensável nos ensaios modernos de fotodegradação de materiais, uma vez que com o mesmo pode-se facilmente controlar o nível de irradiação sobre as amostras.

Desta forma, no aparelho de simulação, a fonte luminosa pode atuar tanto de forma independente como em conjunto com vários outros sistemas, permitindo-se obter condições as mais próximas possíveis daquelas encontradas no meio natural.

## **2 - 3.3. Dados Meteorológicos**

### **2 - 3.3.1. Radiação Solar**

Existem muitas evidências que o mais importante fator ambiental responsável pela degradação de materiais poliméricos é a radiação solar, ou melhor, a radiação UV presente no espectro solar <sup>43</sup>.

O espectro solar na região do ultravioleta é dividido em três partes, conforme mostrado na Figura 2 - 18: UV-A é a energia de comprimento de onda entre 400 a 315 nm; UV-B é a faixa entre 315 e 290 nm e UV-C inclui a radiação solar abaixo de 290 nm, a qual nunca atinge a superfície da terra. Esta classificação é muito conveniente e usual. O comprimento de onda de 400 nm, limite superior para UV-A, é geralmente aceito como divisão entre as regiões da luz UV e visível. O valor de 315 nm é usado para separar as duas regiões do UV-A e UV-B, pois define o ponto no qual a energia ultravioleta começa a causar vários efeitos e mudanças de pigmentação da pele humana. Finalmente, o valor de 290 nm define o limite inferior do UV-B<sup>44</sup>.

A maior parte da luz emitida pelo sol, ou seja 99 % da emissão, não possui energia suficiente para romper as ligações químicas e causar degradação fotoquímica. A faixa da radiação solar capaz disto é o UV-B, que corresponde somente a 0,1 % da energia total da luz solar ( no inverno o UV-B é apenas 0,05 % do total e no verão cerca de 0,2 % ).

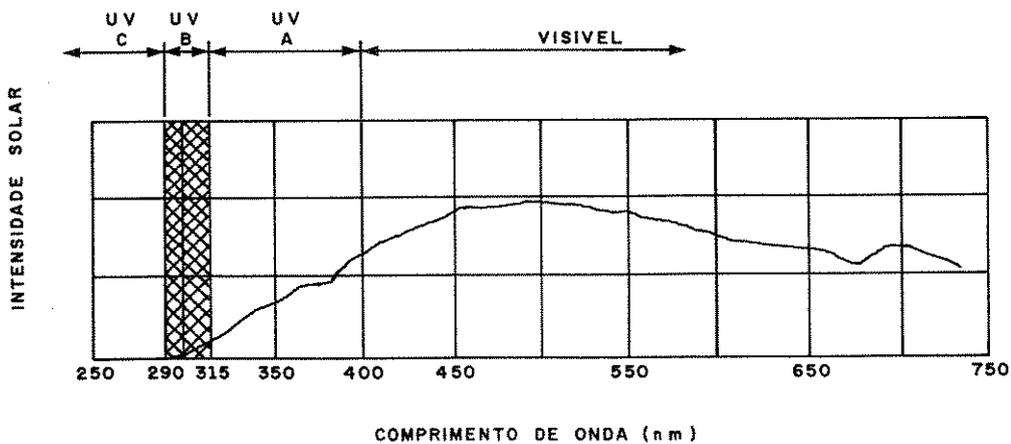
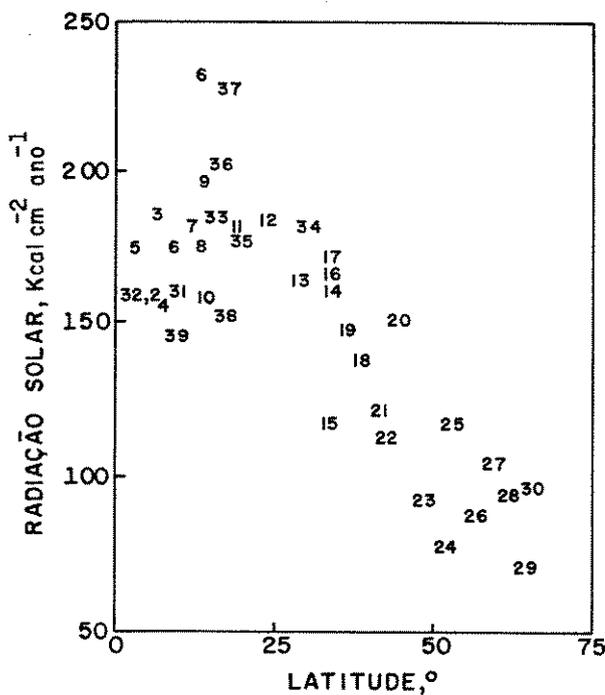


Figura 2 - 18 : Divisão e classificação do espectro solar na região UV do espectro.

Para quantificar a luz solar como agente de degradação, existem medidas baseadas em três variáveis;

- 1) - Taxa de insolação
- 2) - Radiação solar total
- 3) - Radiação ultravioleta

Dentre estas, a mais importante e usual é a medida da quantidade de radiação solar total incidente, que depende da latitude e da estação do ano, como pode-se observar na Figura 2 - 19, a seguir <sup>28</sup>.



1- Singapura; 2 - Takoradi; 3- Colombo; 4 - Dar es Salaam; 5 - Port Moresby; 6- Khormaksov; 7- Darwin; 6- Madras; 9- El Fasher; 10- Bangkok; 11- Port Sudam; 12 -Alice Springs; 13- Tampa; 14-Perth; 15-Fukuoda; 16- Cape Town; 17- Phoenix; 18- Melbourne; 19- Tunis; 20-Reno; 21-Nova York; 22- Christchurch; 23- Viena; 24-Londres; 25-Edmonton; 26-Moscow; 27-Churchill; 28- Yakutsh; 29- Reykjavik; 30- Panamá; 31-Luanda; 32-Nairobi; 33- Dakar; 34-Giza; 35-Townsville; 36-Khartoum; 37- Areqiupa; 38- Innisfail.

Figura 2 - 19 : Radiação solar global anual para algumas cidades.

A medida da energia incidente é obtida com o auxílio de um aparelho denominado piroheliômetro<sup>45</sup> e é expressa no S.I. em  $\text{Joule/cm}^2$  (ou mais freqüentemente em Langley,  $1 \text{ Ly} = 1 \text{ cal/cm}^2 = 4,187 \text{ J/cm}^2$ ). Desta maneira, a radiação global do ultravioleta até a região do infravermelho é registrada, mas a radiação UV em baixos comprimentos de onda, principal responsável pela degradação de polímeros, não é medida separadamente. Esta é uma das razões da variação nos resultados dos ensaios de intemperismo com a localização geográfica e estação do ano. Para medidas específicas na região do UV baixo, muitos actinômetros químicos têm sido propostos<sup>46 47 48</sup>.

### 2 - 3.3.2. Temperatura

Sabe-se que a temperatura pode influenciar significativamente na velocidade das reações químicas, incluindo reações de oxidação e reações fotoquímicas. Como a radiação solar é a principal fonte de calor terrestre, observa-se também uma dependência da temperatura em relação à latitude e estações do ano, embora outros fatores como o vento e proximidade de oceanos sejam relevantes.

A temperatura de um objeto exposto ao sol é normalmente bem maior que a temperatura do ar ao seu redor. Esta diferença depende de fatores tais como: intensidade da radiação, forma do objeto, velocidade do vento e natureza do material, em particular seu acabamento superficial, cor, capacidade calorífica e condutividade térmica<sup>14</sup>.

O efeito da cor pode ser observado na figura 2-20, onde o material negro apresenta uma temperatura superficial mais de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  acima da temperatura ambiente, o que pode

favorecer os processos difusivos, resultando em perda de estabilizantes ou plastificantes. As correntes convectivas de ar na superfície do objeto também podem auxiliar o transporte de material de baixo peso molecular.

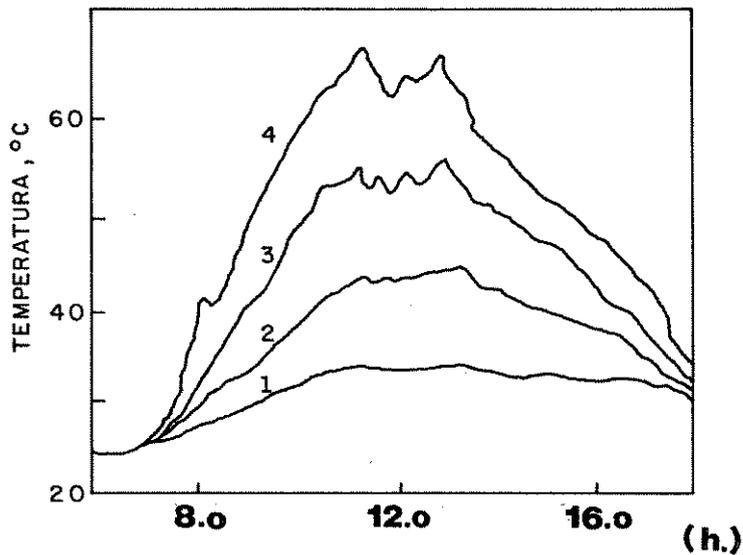


Figura 2 20: Variação da temperatura diurna de diferentes painéis de PVC coloridos

1- temperatura do ar ; 2- branco; 3- vermelho e 4- preto

## 2 - 4 - Modelos empíricos e planejamento de experimentos<sup>49</sup>

É comum , especialmente em indústrias químicas, aparecerem problemas em que é preciso investigar várias propriedades ao mesmo tempo e estas, por sua vez, são afetadas por vários outros fatores experimentais. Como investigar os efeitos de todos esses fatores

sobre todas as propriedades, minimizando o esforço experimental necessário e o custo dos experimentos ? Como se pode melhorar a qualidade global de um produto? Que fatores experimentais devem ser controlados para se manter a qualidade desse produto ?

As pesquisas realizadas com o objetivo de fornecer respostas a essas perguntas muitas vezes tomam vários meses e anos de trabalho de pesquisadores e técnicos, a um custo bastante alto em termos de salários, reagentes, análises químicas e testes físicos. Por outro lado, quando é utilizado o planejamento de experimentos pode-se extrair do sistema em estudo, o máximo de informações úteis, realizando um número mínimo de experimentos e muitas vezes chegando-se até a modelos como solução, num espaço de tempo bem menor.

Uma distinção importante que precisa ser feita, quando se trata de modelar dados resultantes de experimentos ou observações, é a distinção entre os modelos empíricos e modelos mecanísticos. Para o modelo mecanístico é possível, por exemplo, prever as trajetórias dos astros uma vez que sabem-se as causas que as provocam, isto é, conhece-se o mecanismo por trás de seu comportamento. Neste caso, o astrônomo só precisa aplicar a mecânica newtoniana às suas observações e fazer as deduções necessárias. Já os modelos empíricos são utilizados em situações mais complexas (por exemplo quando os fatores que podem influenciar no entendimento são muitos), ou seja, são modelos para os quais é difícil ser otimista quanto à possibilidade de se descobrir um modelo mecanístico tão abrangente e eficaz como no exemplo anterior da mecânica newtoniana . Neste caso o modelo procura apenas descrever, com base na evidência experimental, o comportamento do processo estudado. Isso é totalmente diferente de se tentar explicar, a partir de umas poucas leis, o que está se passando, que é o objetivo de um modelo mecanístico. Mesmo descrever, dito assim sem nenhuma adjetivação, é uma tarefa excessivamente ambiciosa. Na modelagem

empírica já se dá por satisfeito se o modelo é capaz de descrever o processo estudado na região experimental investigada, ou seja, modelos por locais.

De acordo com o chamado senso comum, a estatística seria, a grosso modo, algo semelhante à mineração. Um estatístico seria um tipo de mineiro bem-sucedido, capaz de escavar montanhas de números e delas extrair valiosas conclusões. A atividade estatística mais importante não é a análise de dados, e sim o planejamento dos experimentos em que esses dados devem ser obtidos.

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura. Para isso precisa-se saber o que é que se está procurando. Assim, a primeira coisa a se fazer é realizar uma triagem e descartar as variáveis não-significativas, para não se perder mais tempo e dinheiro. O uso de **planejamentos fatoriais**, cada vez mais crescente, tem sido uma maneira de se fazer isso, tornando o processo mais econômico, podendo ser utilizado para estudar vinte ou mais fatores experimentais ao mesmo tempo.

Tendo-se selecionadas as variáveis importantes, o próximo passo seria avaliar quantitativamente sua influência sobre a resposta de interesse, bem como suas possíveis interações. Para fazer isso com o mínimo de experimentos pode-se empregar planejamento fatorial completo, isto é, obter modelos mais sofisticados empregando a modelagem por mínimos quadrados. Dentre algumas técnicas, existem casos particulares da modelagem por mínimos quadrados, que são modelagem de misturas.

Importante lembrar aqui que, **construir modelos não basta . É preciso também avaliar se eles são realmente adequados à situação que se pretende descrever.** Só então tem sentido extrair conclusões desses modelos. Um modelo mal-ajustado faz parte da ficção científica, não da ciência.

## 2 - 5. Revisão Bibliográfica

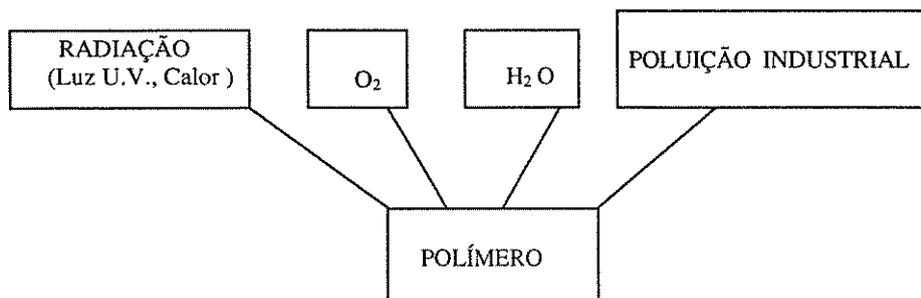
Nestes vários trabalhos é possível perceber que os polímeros têm tido uma tendência a nível mundial e segundo KOCKOTT<sup>50</sup> a ocupar o segundo lugar, atrás do aço, na escala de utilização dos materiais.

Os problemas de resistência ao envelhecimento são de bastante interesse, em particular por causa da aplicação destes polímeros, que em muitas vezes sofrem exposição ao intemperismo. Cada componente de um material, isoladamente, pode ser resistente ao envelhecimento, mas a interação de todos os componentes do mesmo é que determina a sua utilização. Frequentemente um efeito sinérgico pode ser observado, isto é, quando o efeito de dois (2) estabilizantes contidos no material é melhor que a soma do efeito individual de cada um deles.

Na Figura 2 - 21 são ilustrados os efeitos que, conforme KOCKOTT<sup>51</sup>, atuam sobre os polímeros, bem como alguns exemplos de componentes do mesmo.

Em seu trabalho, KOCKOTT mostrou a importância dos parâmetros a serem acompanhados durante o envelhecimento natural e acelerado, como já feito antes por ASHTON e SEREDA<sup>52</sup> os quais publicaram anteriormente sobre o estado da arte da

monitoração da temperatura, precipitação pluviométrica, umidade relativa, radiação solar e poluição e a importância disso no processo de envelhecimento do material.



- Estabilizantes
- Absorvedores
- Pigmentos
- Aditivos de processamento
- Plastificantes, etc..

Figura 2 - 21: Esquema ilustrativo dos fatores que interferem no desempenho do polímero e alguns dos seus componentes.

KOCKOTT explicou que, por razões econômicas, o envelhecimento dos materiais orgânicos deveriam ser realizados em testes de laboratório de curto tempo. Ele comentou ainda que a aceleração, em princípio, poderia ocorrer por 2 métodos: 1)- Exposição de amostras sob condições de utilização e acompanhamento do que foi chamado de “mudança molecular”, a qual mais tarde, indicaria uma mudança nas propriedades macroscópicas, e 2)- Exposição de amostras sob condições severas e medida das mudanças nas propriedades macroscópicas. Segundo o autor, este último

procedimento deveria ser preferencialmente utilizado; apesar de que algumas limitações dos envelhecimentos (distribuição da energia espectral, irradiância, etc) tenham sido mostradas por este trabalho.

A exposição de amostras de vários materiais, com o objetivo de verificar seus envelhecimentos acelerado e/ou natural, geraram vários trabalhos em diversas áreas e, através destes, pode-se perceber o quanto este assunto é complexo e inesgotável. Dentre muitos, temos alguns deles dos quais pode-se ter uma idéia sobre o que vem sendo feito.

ALBERTSSON<sup>53</sup>, por exemplo, estudou o sinergismo entre a biodegradação do polietileno de alta densidade e os fatores ambientais. A combinação da "corrosão" ambiental biótica e abiótica causou modificações no polietileno não modificado e, como há interação sinérgica dos fatores abióticos químicos, físicos e bióticos, fica difícil prever as conseqüências ou efeitos destes ao longo do tempo, nas características do material. Os resultados demonstraram que a degradação causada pelos fatores bióticos é maior do que a causada pelos abióticos e que a biodegradação é aumentada pela oxidação e pelo aumento da área superficial. Muitos fatores abióticos aumentaram a oxidação e o caráter hidrofílico e, como conseqüência, ocorreu maior solubilidade e difusão da água, causando assim, mudança na cristalinidade e perda dos aditivos e dos produtos de degradação. A degradação oxidativa foi acompanhada pela medida da quantidade de grupos carbonilas, por espectroscopia no infravermelho. Entretanto, na presença de microorganismos, os grupos carbonilas desapareceram e ao mesmo tempo houve um aumento das duplas ligações, o que foi percebido pela perda de peso. Como conclusão, houve um efeito

sinérgico entre a biodegradação, responsável pela diminuição da energia total do sistema, e outros mecanismos de degradação que aumentam a energia total, resultando na mineralização do polietileno de alta densidade pela natureza.

Considerando que os envelhecimentos causam modificações no polímero, MAR'IN & SHLYAPNIKOV <sup>54</sup> estudaram a perda de antioxidantes fenil-β-naftalamina e 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol em polietileno sob condições naturais (em ambiente externo, em solo e em reservatório de água) e foi demonstrado que a velocidade da perda do antioxidante correspondeu à lei de primeira ordem, ou seja -  $d[A]_p / dt = k [A]_p$ , onde  $[A]_p$  é a concentração do antioxidante.

Ainda quanto ao intemperismo natural, HOWARD <sup>55</sup>, da Bell Laboratories, fez uma análise de campo da rede telefônica, nos EUA, e confirmou que a falha prematura do isolamento do cabo telefônico, constituído de polietileno de baixa densidade, em terminações do tipo pedestal, é devido à aceleração da reação de oxidação do polímero causada pelo cobre. Esta degradação evidentemente resulta também da interação de certos números de variáveis como por exemplo, temperatura, espessura da parede do isolamento, pigmentação e migração dos estabilizantes.<sup>56</sup>

Em Murray Hill, na Bell Telephone Laboratories, WINSLOW & HAWKINS <sup>57</sup> acompanharam algumas propriedades, tais como propriedades elétricas e mecânicas e a descoloração de plásticos envelhecidos naturalmente. Os resultados mostraram que a mudança molecular e morfológica causada pelas reações de cisão e reticulação são função da espessura da amostra e do tipo do polímero. A descoloração indica a formação de cromóforos polienos os quais causam perda nas propriedades dielétricas,

sendo esta proporcional à concentração dos grupos polares. Como resultado o trabalho também mostrou que a resistência dos plásticos dependia da quantidade de radiação ultravioleta absorvida e que defeitos ou impurezas na estrutura molecular do polímero reduziram a fotoestabilidade das poliolefinas e de outros plásticos.

Seguindo a mesma linha, LA MANTIA<sup>58</sup> acompanhou a variação das propriedades mecânicas também no envelhecimento natural de polietileno de baixa densidade, onde observou uma redução no alongamento à ruptura e na resistência à tração com o aumento do tempo de exposição. Ainda neste trabalho foi acompanhada a variação da viscosidade intrínseca.

Conforme pode-se observar, inúmeros elementos ambientais interferem no processo degradativo durante o envelhecimento natural. No trabalho de ZAHRADNIK & JURRIAANSE<sup>59</sup> foram analisados os vários fatores que contribuem para a degradação do polipropileno (PP) durante o envelhecimento natural, e concluiu-se que os mesmos tornam o processo difícil de ser reprodutível. Foi monitorada a dose de radiação ultravioleta (UV), em uma faixa estreita de comprimentos de onda e analisado seu efeito em amostras de polipropileno, além de calculada a taxa de radiação UV total, nos diferentes ângulos de exposição (45°, horizontalmente e perpendicularmente ao Sol). Quando a taxa de degradação do PP foi determinada em função da dose de UV, em certas bandas estreitas de comprimento de onda, a diferença entre a variação nas diferentes estações do ano foi menor que quando foi considerada a taxa da radiação UV total. Foi mostrado que é possível reduzir as variações entre os envelhecimentos acompanhando-se a temperatura das amostras durante as estações do ano e as características de radiação UV. Este

fato demonstrou que fica mais fácil a comparação entre diferentes lugares, dos envelhecimentos realizados.

Para GROSSMAN<sup>60</sup>, durante o desenvolvimento de novos produtos, não é possível esperar anos para se avaliar o comportamento dos materiais durante seu envelhecimento natural; assim, através de ensaios acelerados, é possível em semanas, obter-se os dados quanto ao desempenho dos mesmos. É reconhecido que a luz solar, temperatura e outros fatores são importantes na deterioração dos polímeros. Para simular o efeito da luz solar, necessita-se de uma fonte que emita o comprimento de onda da luz de todo o espectro solar. No entanto, freqüentemente a melhor aproximação é feita quando reproduzimos os menores comprimentos de onda do ultravioleta. Isto é discutido, em detalhes, por FAZANO<sup>38</sup>, que apresenta os aspectos básicos sobre fontes luminosas utilizadas no intemperismo artificial dos materiais.

GARNER & PAPILO<sup>61</sup> realizaram testes de exposição acelerados em painéis onde foram envelhecidos plásticos com estabilizantes à luz. Nos campos de testes foi utilizado um acessório que continha espelhos, através dos quais a luz solar era intensificada.

Outros trabalhos<sup>62 63 64 65 66 67 68</sup> relataram sobre o envelhecimento e como reproduzi-lo em laboratório. Trabalhos de GROSSMAN mostraram também a importância da radiação UV, da temperatura, da condensação e da habilidade da energia UV em quebrar as ligações moleculares. Foi comentado também que o sucesso dos testes de envelhecimento acelerado em laboratório pode ocorrer se os principais conceitos forem considerados, ou seja: 1)- Simular os efeitos da luz solar

com lâmpadas UV-B; 2)- Simular chuva com calor e 3)- Acelerar os efeitos de UV e condensação pela elevação da temperatura de teste. Alguns dos artigos citados anteriormente também mostraram a influência básica no envelhecimento do material quando da exposição sob temperatura, radiação UV e umidade, tendo indicado que os mais importantes fatores de envelhecimento são temperatura, radiação ultravioleta e umidade, e que seus efeitos são drásticos quando balanceados.

Dentro destes mesmos objetivos, LESELYN<sup>69</sup> produziu um trabalho contendo 3 partes, sendo que nas Partes I e II comparou o envelhecimento realizado com lâmpada de arco xenônio de alta irradiância resfriada com água ( $1,65 \text{ W.m}^{-2}\text{nm}^{-1}$  a 340 nm) e com uma lâmpada arco xenônio padrão de  $0,55 \text{ W.m}^{-2}\text{nm}^{-1}$  a 340 nm. Ele demonstrou nestes trabalhos que usando alta irradiância é possível ter um método de teste acelerado, mas que são necessárias mudanças adicionais na temperatura no painel negro e nos ciclos escuros/claros para otimizar a correlação com os envelhecimentos naturais.

O objetivo da parte III foi testar as mudanças dos parâmetros e comparar os resultados experimentais após testes de envelhecimentos com lâmpadas de arco xenônio de “alta irradiância” realizadas em pesquisas prévias (partes I e II), visando poder tornar mais viável o uso das lâmpadas com intensidade de luz maiores, em envelhecimentos que testam os materiais. Foram expostos 19 tipos de polímeros a  $900 \text{ kJ.m}^{-2}$  a 340 nm. Os mesmos testados foram submetidos a envelhecimentos, sendo que uma análise estatística foi feita para se obter uma correlação entre envelhecimento acelerado e o ambiente da Flórida. Os dados mostraram que quanto maior a intensidade de luz maior será o fator de aceleração. Pelo aumento da temperatura do painel preto, do número de ciclos claros/escuros e dos

números de ciclo de “spray” de água, a taxa do envelhecimento dos materiais, comparados com os inicialmente testados usando alta irradiância, pode ser aumentada. Os parâmetros de teste dos envelhecimentos dos materiais e os coeficientes de correlação foram mostrados. Valores de correlação relativamente grandes são encontrados em um nível de irradiância de  $1,00 \text{ W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$  a 340 nm. Através da análise macroscópica os dados das trincas mostraram um comportamento similar ao das medidas de cor, indicando assim que resultados similares podem ser observados quando se acompanha a degradação por outras propriedades que não o aparecimento de cor. Os valores dos fatores de aceleração mostraram que o uso da alta irradiância pode ser melhor sucedido para alguns materiais do que para outros. Acelerações maiores, em alguns casos, combinadas com a falta da degradação em outros, indicam que uma prática desejável é usar altas temperaturas e maiores frequências de ciclos nos projetos de testes de alta irradiância.

SCHMIDT<sup>70</sup> relatou o trabalho da comissão 434 da REA (Rural Electrification Administration), mostrando a utilidade da análise térmica diferencial (DTA) em métodos de envelhecimentos em estufa, para prever o tempo de isolamento de cabos telefônicos. O método de estufa em ar é proposto pela REA como um teste de qualificação dos compostos de enchimentos e isolamentos dos condutores dos cabos telefônicos. O trabalho mostrou que outros fatores ambientais podem afetar o tempo de vida e podem provocar a degradação dos mesmos. Se a luz do sol entra no interior do pedestal, o isolamento irá trincar e falhar, resultando em barulho e pequenas perdas na transmissão. As falhas mecânicas nas terminações e as reentradas nos isolamentos dos condutores dos cabos telefônicos são fatores que influenciam o tempo de vida dos mesmos.

HAMID & PRICHARD<sup>71</sup> constataram que a queda das propriedades dos polímeros, induzidas por envelhecimento, é motivada por todos os fatores que causam o envelhecimento, os quais incluem radiação solar, temperatura, umidade, vento, chuva, poluentes ambientais, ciclos térmicos como noite fria e dia quente e abrasão. Polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) foi exposto ao envelhecimento natural, e a sua degradação foi monitorada pelas variações nas propriedades mecânicas, pelas variações na espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e na calorimetria diferencial de varredura (DSC). Três modelos matemáticos foram desenvolvidos com parâmetros de envelhecimento independentes e propriedades mecânicas (tensão máxima), mudança na estrutura química (crescimento de carbonila), e propriedades térmicas (percentual de cristalinidade) como parâmetros dependentes. As propriedades mecânicas são mais dependentes da porção da radiação (UV) solar total; mudanças de estrutura química parecem ser sinergicamente afetadas por radiação total solar e UV. Umidade e outros fatores ambientais foram menos significativos na degradação induzida pelos envelhecimentos, quando foram consideradas algumas propriedades do PEBDL.

GRUNE & TALARICO<sup>72</sup> estudaram o efeito da temperatura elevada em vários isolamentos de fios e cabos e, segundo eles, este assunto tem sido acompanhado e procurado ser entendido por aproximadamente 40 anos, desde o uso de poli(cloreto de vinila) e outros termoplásticos da National Electrical Code em 1940. A influência ambiental, combinada com elevadas temperaturas e umidade, foi estudada para vários materiais como PVC-[poli(cloreto de vinila)], PET-[poli(tereftalato de etileno)] e diversos polietilenos. Todos os materiais que podem ser utilizados em isolamentos, foram submetidos a elevadas temperaturas e em 98-100% de umidade relativa. Após exposição ambiental acelerada, as amostras envelhecidas “isotermicamente” foram testadas quanto às propriedades físicas e à

mudança no Peso molecular (PM) observada por cromatografia de permeação em gel (GPC). A análise termogravimétrica (TGA) atendeu bem as expectativas do mecanismo de degradação para cada sistema de isolamento.

As informações coletadas, usando técnicas isotérmicas e dinâmicas, foram úteis na determinação do critério final para a predição do tempo de vida dos materiais. Os gráficos de Arrhenius foram deduzidos dos dados e produziram os valores de energia de ativação aparentes ( $E_a$ ) para os estudos de envelhecimentos acelerados e natural dos diversos materiais testados.

Para SOMMER et alii<sup>73</sup> os processos radicalares são a chave das reações na fotodegradação dos polímeros. A Ressonância do Spin Eletrônico (ESR) é uma técnica sensível para medir/detectar as substâncias paramagnéticas. O método de tempo de envelhecimento ultrapequeno considera a concentração dos radicais gerados no corpo das amostras poliméricas como função do tempo de irradiação. Em menos de 3 horas, pode-se chegar à quantificação do número de radicais formados nas amostras, quando expostas à luz de espectro específico, sugerindo que estudos de correlação de algumas propriedades podem ser o caminho. Evolução do tipo de radicais e o comportamento deles como função da temperatura também podem fornecer informações sobre os mecanismos de degradação.

DAVID et alii<sup>74</sup> acompanharam em Bruxelas/ Bélgica, as variações em filmes de polietileno contendo vários aditivos durante ensaios de envelhecimento natural e acelerado, em equipamento de Weather-Ometer. A comparação entre os foto-iniciadores foi feita utilizando-se GPC e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

INAMDAR & NEMA<sup>75</sup> realizaram ensaios acelerados em amostras de PP, utilizados em capacitores, onde no envelhecimento, as amostras foram submetidas a condições agressivas. Foram realizadas medidas de propriedades elétricas durante pequenos intervalos de tempo obtendo-se uma curva de degradação. A tensão dielétrica foi uma das

propriedades mais importantes, a qual descreveu quantitativamente a qualidade do isolamento ou revestimento.

HOEKSTA<sup>76</sup> obteve o perfil de degradação de amostras de polietileno de alta densidade (PEAD) após envelhecimento natural e artificial. Testes de tensão em microfolha (MFTT) e a técnica de coluna de gradiente de densidade foram os que forneceram melhores resultados. Geralmente não há correlação razoável entre as diferentes condições de exposição, com respeito à mudança na tensão, índice de ramificação e densidade versus a distância da superfície exposta. Uma diminuição na resistência à tração corresponde a um aumento na densidade. A menor sensibilidade do índice de carbonila e vinila e a maior quantidade de dispersão, comparadas com o MFTT e as medidas de densidade, são causadas pela baixa quantidade de grupos carbonila e vinila formados na oxidação. A grande quantidade da dispersão pode ser devido ao uso de filmes finos e o uso de KBr o qual mostra um pico da água perto da carbonila.

SEBAA et alii<sup>77</sup> estudaram a termo a fotodegradação do polietileno de baixa densidade (PEBD) estabilizados e não estabilizados, mostrando o efeito do envelhecimento nas curvas de DSC. A forma e o tamanho do pico de fusão variam significativamente no envelhecimento térmico e na foto-irradiação acelerada, mas nenhuma mudança foi observada no envelhecimento natural, inclusive na cristalinidade, que foi mantida. As temperaturas de fusão permaneceram fixas em toda a exposição. O decaimento nas propriedades mecânicas e as modificações da estrutura química foram seguidas pelos resultados de espectroscopia IR, especialmente próximo à região das carbonilas. Quando investigada a deformação na ruptura, observou-se que a resistência à degradação, causada pela irradiação de luz UV no PEBD estabilizado, foi superior que a do PEBD não estabilizado. Simples correlação foi observada entre a falha da propriedade mecânica, a velocidade de oxidação e a morfologia. Uma das principais conclusões deste trabalho foi

que a luz UV atuou como fator mais predominante em relação à temperatura, no processo de degradação.

GUPTA & CHIANG <sup>78</sup> analisaram a mudança na superfície e no volume de filmes de acrílico quando expostos em vários ensaios de envelhecimento acelerado de laboratório e natural, indicando uma forte correspondência entre a degradação vista no Weather-Ometer com lâmpada de arco xenônio na Flórida e em exposição da luz solar acelerada por jogos de espelhos, conhecido por EMMA (Montagem Equatorial com Aceleração por Espelhos). Neste caso, o método de Reflectância Total Atenuada (ATR) foi um método analítico para acompanhar a mudança na superfície e no volume do polímero.

JOHNSON & SHAW <sup>79</sup> usaram a distribuição do peso molecular em estudos de predição de tempo de vida do isolamento de polietileno de baixa densidade através do envelhecimento do mesmo e como conclusão ressaltaram a validade desta técnica para este objetivo.

TIDJANI et alii <sup>80</sup> estudaram o foto-envelhecimento de diferentes PELBD, nominalmente, etileno-buteno (EB) e etileno-hexeno (EH). Os experimentos foram realizados sob exposições natural e acelerada. O trabalho investigou a mudança no alongamento à ruptura e a modificação na estrutura química, medida pela técnica de infravermelho, ocorridas no processo de foto-envelhecimento. Os resultados mostraram que a mudança no alongamento à ruptura foi diferente nos dois modos de envelhecimento. Há dificuldade de se estabelecer uma relação entre o crescimento de grupos carbonila e as mudanças devido a irradiação UV. Em adição, pareceu que a densidade, a permeabilidade do oxigênio, e o tipo da  $\alpha$  olefina do polímero podem ter um efeito de aumentar a mudança

no alongamento à ruptura. Os dados do trabalho mostraram que a predição da resistência ao envelhecimento dos polímeros pode ser baseada na mudança mecânica e na modificação da estrutura química, para minimizar possíveis erros.

SCOTT <sup>81</sup> demonstrou que através de testes ambientais programados pode-se obter uma correlação entre equipamentos de teste acelerado de laboratório e resultados obtidos em uma exposição natural. Há um conceito que com uma programação de testes acelerados em laboratório pode-se obter resultados similares aos encontrados fora do laboratório. Os resultados de correlação foram feitos comparando-se amostras expostas em painéis na Flórida e as envelhecidas em equipamentos utilizando-se lâmpadas de arco xenônio. As curvas de reflectância espectral, dados de mudança de cor e valores de índice de amarelamento mostraram boas concordâncias no tipo, direção e mudanças para cada uma das quatro amostras de plástico reforçado com fibra de vidro (FPR) utilizadas. Segundo a conclusão do trabalho, SCOTT sugere que o programa de testes seja válido para as quatro amostras de FPR, porém não pode ser representativo para todos os materiais.

MILKE & TRUBIROHA <sup>82</sup> observaram, através dos seus resultados, uma correlação insatisfatória entre os envelhecimentos natural ou através de equipamentos, pela diferença de simulação dos parâmetros climáticos de aquecimento, umidade, lavagem, assim como contaminantes nas unidades. Investigações das lâmpadas fluorescentes são tratadas, bem como o efeito da variação dos parâmetros. Constatou-se que eles influenciam nos resultados e nas causas das falhas dos plásticos.

NYGREN & GRÄNÄS <sup>83</sup> mostraram a aplicação de um método multifatorial em envelhecimento artificial do material de isolamento de cabos telefônicos. O artigo mostra

---

que o método é baseado na estatística de fatorial fracionado em um modelo experimental. Tensão elétrica, luz UV, temperatura, contaminação e chuva foram os fatores ambientais considerados. Cada fator foi variado em dois níveis para simular o ambiente terrestre. Os experimentos foram realizados considerando-se canais climáticos e cada fator como um ambiente específico. O estudo do envelhecimento pelo método fatorial fracional forneceu um entendimento do processo de degradação do material. Os fatores ambientais individuais foram calculados e utilizados na correlação do processo de degradação. Neste trabalho foi utilizada a medida de ângulo de contato em borrachas EPDM (etileno-propileno-monômero dieno), sendo que as amostras foram envelhecidas em um Weather-Ometer da Atlas do tipo Ci 65 e Xr 35.

Os resultados das medidas das propriedades dos materiais no teste artificial podem ser correlacionados com resultados de vários sítios de teste ambiental natural.

Baseados no que vimos neste item, principalmente nos últimos trabalhos onde são tratadas as correlações, e tendo em vista a necessidade de um estudo bastante minucioso do envelhecimento Natural x Acelerado para a padronização deste trabalho, resolvemos nos dedicar aos objetivos já expostos no capítulo 1

## 2 - 6. Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> SCHNABEL, W. - Polymer Degradation, Principles and Practical Applications. 1ª ed. New York, Hanser International, 1981. 227p.
- <sup>2</sup> DAVID, C. et alii - Eur. Polym. J. **26** . (1) : 47-52. 1990.
- <sup>3</sup> KOCKOTT, D. - Polymer Degradation and Stability. **24** (4): p.245-246. 1989.
- <sup>4</sup> HOESKTRA, H.D. - Polymer Preprints. **34** (2) : p. 213-214. 1993.
- <sup>5</sup> DAVID, C. et alii. - Polymer Degradation and Stability. **37**. p.233-245. 1992.
- <sup>6</sup> NILSEN, L.E. - Mechanical Properties of Polymers and Composites. 1ª ed. New York, Marcel Dekker, 1984. v.2. 556p.
- <sup>7</sup> MANO, E.B. - Introdução à Polímeros. 1ª ed. São Paulo, Editora Edgard Blucher Ltda., 1985. 111p.
- <sup>8</sup> RODRIGUES, F. - Principles of Polymer Systems. 2ª ed. London, Hemisphere Publishing Corporation, 1982. 575p.
- <sup>9</sup> BRYDSON, J.A.. Polyethylene and aliphatic polyolefins other than polyethylene, and diene rubbers. In:\_. Plastics Materials. 1ª ed. London, Butterworth & Co. (Publishers) Ltda., 1975. p. 182-247.
- <sup>10</sup> VOLLMERT, B. - Polymer Chemistry . New York, Springer-Verlag, 1973. 652p.
- <sup>11</sup> FREIRE, E. et alii. - Propriedades mecânicas de compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro. In:\_. Polímeros : Ciência e Tecnologia. São Carlos, Associação Brasileira de Polímeros, Jul/Set. p.25-32. 1994.
- <sup>12</sup> WILLIAMS, D.J. - Polymer Science and Engineering. New York, Prentice Hall, 1971. 401 p.
- <sup>13</sup> FRANK, H. - Polypropylene - Osterreichische Stickstoffwerk- A. G. Linz , Austria, 1969.
- <sup>14</sup> ROSEN, S.L. - Fundamental Principles of Polymeric Materials. 2ª ed. London, Wiley Interscience Publication, 1982. 346p.
- <sup>15</sup> SAHÃO Jr.; S. - Polipropileno Reforçado com Sistema Híbrido Fibro-Particulado: Fibra de vidro/CaCO<sub>3</sub>, Tese de Mestrado. São Carlos, Programa de Pós-graduação da UFSCar, 1995. 142p.
- <sup>16</sup> ELIAS, H.G. - Structure and Properties. In:\_. Macromolecules. 1ª ed. New York, Plenum Press, 1984. v.1. p.521.
- <sup>17</sup> ROSA, D.S. - Modificação de polietileno de baixa densidade, polipropileno isotático e suas blends, por radiação gama. Tese de Mestrado. Campinas. Programa de Pós-Graduação da UNICAMP, 1991. 118p.
- <sup>18</sup> WHITE, J.R. & TURNBULL, A. - Journal of Materials Science. **29**. p.584-613. 1994.
- <sup>19</sup> ROSA, D. S. & VOLPONI, J.E. - Avaliação do desempenho em campo de produtos plásticos de telecomunicações. In:\_. Anais do II Seminário Internacional de Desempenho e Qualidade de Produtos. Brasília, Telecomunicações Brasileiras S.A., 1994. p.395-407.
- <sup>20</sup> AGNELLI, J. A. M. - Apostila do Curso Degradação e Estabilização de Polímeros. São Carlos, Associação Brasileira de Polímeros - ABPol, 1991. 115p.
- <sup>21</sup> SHAH, V. - Handbook of Plastic Testing Technology. 1ed. New York, John Wiley & Sons, 1984. 493p.
- <sup>22</sup> RANBY, B. & RABEK, J.F. - Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers. \_ ed. London, John Wiley & Sons Ltd., 1975. 573p.
- <sup>23</sup> GROSSMAN, D.M. - Surf. Coat. Aust. **25**. 3 : p.6-13. 1988.
- <sup>24</sup> SEARLE, N.Z. - Analytical Photochemistry and Photochemical Analysis, Solids, Solutions and Polymers. J.M.FITZGERALD. 1ed. Local. Marcel Dekker, Inc. 1971. cap. 9.
- <sup>25</sup> NAZARI, G. - Ind. D. Gomma. **36**. part 7/8 : p.49-53. 1992.
- <sup>26</sup> KELEN, T. - Polymer Degradation . 1ed. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1983. 211p.
- <sup>27</sup> CHINELATTO, M.A - Estudo da Termooxidação e da Fotooxidação em polipropileno contendo Talco e Negro de Fumo - Influência do Sistema de Estabilização . Tese de Mestrado. São Carlos. Programa de Pós-Graduação da UFSCar, 1993. 115p.
- <sup>28</sup> DAVIS, A. & SIMS, D. - Weathering of Polymers. 1ed. London, Applied Science Publishers Ltd., 1983. 289p.
- <sup>29</sup> GUGUMUS, F. - Polymer Degradation Stability. **27** . p.19. 1990.
- <sup>30</sup> MANTIA, F.P. La - Polymer Degradation Stability. **15** . p.283. 1986.
- <sup>31</sup> BILLIANI, J. & FLEISCHMANN, E. - Polymer Degradation Stability. **28**, p.67. 1990.
- <sup>32</sup> ALLEN, N.S. - Degradation and Stabilization of Polyolefins . 1ª ed. Essex, Applied Science Publishers Ltd., 1983. 384p.
- <sup>33</sup> QAYYUM, M.M. & WHITE, J.R. - Journal Applied Polymer Science. **43**. p. 129. 1993.
- <sup>34</sup> Environmental Research Testing and Technology. In: \_ Manual South Florida Test Services Inc. USA.
- <sup>35</sup> KELEN, T. - Methods of Studying Polymer Degradation. In:\_. Polymer Degradation. 1ª ed. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1983. cap. 2. p. 10-42.

- <sup>36</sup> GYSLING, H. - Antioxidants and U.V. Stabilizers. *Kunststoffe* . **66** p. 670-674. Out. 1976.
- <sup>37</sup> VOLPONI, J.E. - Utilização de Ensaio de Envelhecimento Natural e Artificial no Estudo de Degradação Polimérica . In:-. Comunicação Interna no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Telebrás. Campinas. Telecomunicações Brasileiras S.A. 1989. 15p.
- <sup>38</sup> FAZANO, C. A. T. V. - Aspectos básicos sobre Fontes Luminosas usadas no Intemperismo Artificial de Materiais. In:-. Revista Tintas & Vernizes, Setembro-Outubro. p.27-33. 1990
- <sup>39</sup> GYSLING, H.; Antioxidants and U.V. stabilizers. *Kunststoffe*; **66**; 670-674; Out. 1976.
- <sup>40</sup> KINMONTH, R. A. et alii - Sources of variability in laboratory weathering. In:\_. Polymer Eng. Science. **10** ( 5 ) : 1970.
- <sup>41</sup> KINMONTH, R.A. - Plast. Technol. **11**, p.34. 1965.
- <sup>42</sup> HOWARD, J.B. & GILROY, H. M. - Polymer Eng. Science. **9**. p. 286. 1969.
- <sup>43</sup> CLARK, J.E.- Weathering . In:\_. MARK, H.F. & BIKALES, N.M. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 1a ed. New York, Interscience Publishers, 1986. v. 14. p.779-794.
- <sup>44</sup> GROSSMAN, G.W. - Correlation of laboratory to natural weathering. In:\_. Journal Coat.Tech. **49** 633: p.45-54. 1977.
- <sup>45</sup> CARYL, C.R. - ASTM Bull. **55** . 243 : p. 479. 1960.
- <sup>46</sup> NEWLAND, G.C. & TAMBLYN, J.W. - Applied Polymer Sympia **4** : p.119. 1967.
- <sup>47</sup> DAVIS, A. et alii - Journal Applied Polymer Science **20** : p.1165. 1976.
- <sup>48</sup> DAVIS, A. et.alii - Polymer Degradation and Stability **1** : p.121. 1979.
- <sup>49</sup> BRUNS, R.E. et alii - Planejamento e Otimização de Experimentos. 1ªed. Campinas, Editora da Unicamp. 1995. 291p.
- <sup>50</sup> KOCKOTT, D. - Polymer Degradation and Stability. **25** p.181-208. 1989.
- <sup>51</sup> KOCKOTT, D. - Polymer Degradation and Stability **24** p.245-246. 1989.
- <sup>52</sup> ASHTON, H.E. & SEREDA, P.J. - Durability of Building Materials. **1** p.49-65. 1982.
- <sup>53</sup> ALBERTSSON, A.C - Combined Biological and Physical Impact on Polyethylene Building Material. In:\_. Report n° 35. Swedish Plastic and Rubber Institute. 1982.
- <sup>54</sup> MAR'IN, A.P. & SHLYAPNIKOV, Yu A. ; Polymer Degradation and Stability **31** : p. 181-188. 1991.
- <sup>55</sup> HOWARD, J.B. - Proc. 21 st. International Wire and Cable Symp. 1972 . p.329.
- <sup>56</sup> PUSEY, B.B. et alii - Proc. 20 th. International Wire. and Cable Symp. 1971. p.209-217.
- <sup>57</sup> WINSLOW, F.H. & HAWKINS, W.L. - Applied Polymer Symposia. **4**, p.29-39. 1967.
- <sup>58</sup> LA MANTIA, F.P. - European Polymer Journal. **20**, n° 10. p.993-995 1984.
- <sup>59</sup> ZAHRADNIK, B. and JURRIANSE, A. - Annual Technical 42nd Conf.SPE. Soc. of Plastics Engineers. 1984. p.397-400.
- <sup>60</sup> GROSSMAN, D. - Br.Ink. Maker . **24** ( 1 ) : p.21-28. 1981.
- <sup>61</sup> GARNER, B.L. & PAPILO, P.J. - I&EC Product Research and Development. **1**, ( 4 ) : p.249-253. 1962.
- <sup>62</sup> KOCKOTT, D. - Die Angewandte Makromolekulare Chemie. **137** p. 1-13. 1985.
- <sup>63</sup> GROSSMAN, D.M. - Surf. Coat. Aust. **25**:3. p.6-13. 1988.
- <sup>64</sup> ZAHRADNIK, B. and JURRIANSE, A. - Annual Technical 42nd Conf.SPE. Petrorria; South of Africa; Soc. of Plastics Engineers. 1984. p.397-400.
- <sup>65</sup> LAUS, T. - Plastics and Rubber: Materials and Applications. p. 77-81. 1977.
- <sup>66</sup> GROSSMAN, D. - Br.Ink. Maker . **24** ( 1 ) : p.21-28. 1981.
- <sup>67</sup> BRENNAN, P.J. - Journal of Vinyl Technology. **12**, ( 2 ) : p. 73-77. 1990.
- <sup>68</sup> GROSSMAN, D.M. - Journal of Coatings Technology. **49**, ( 633 ) : p.45-54. 1977.
- <sup>69</sup> HERLING, R. - Memorando informativo Oficial da Atlas Electrical Devices Company. Atlas Electrical Devices Company. 1992. 129p.
- <sup>70</sup> SCHMIDT, G. A. - Prod. 26th International Wire and Cable Symp. 1977. p. 161-181.
- <sup>71</sup> HAMID, S.H. & PRICHARD, W.H. - Journal of Applied Science. **43**. p. 651-678. 1991.
- <sup>72</sup> GRUNE, G.L. & TALARICO, T.L. - International Wire & Cable Symposium Proceedings. 1985. p.187-211.
- <sup>73</sup> SOMMER, A et alii - Society of Automotive Engineers Transactions. **99**. n° 5. p. 926-935. 1990.
- <sup>74</sup> DAVID, C. et alii . Polymer Degradation and Stability . **37**. p. 233-245. 1992.
- <sup>75</sup> INAMDAR, H.P. & NEMA, R.S. - Fouth International Conf. on Dielectric Materials. 1984. p.107- 110.
- <sup>76</sup> HOEKSTA, H.D. - Polymer Preprints. **34** ( 2 ) : p. 213-214. 1993.
- <sup>77</sup> SEBAA, M. et alii - Journal of Applied Polymer Science **47**. p.1897-1903. 1993.

- 
- <sup>78</sup> GUPTA, G. & CHIANG, C.P. - Polymeric Materials Science and Engineering, Proceedings of the ACS Division of Polymer Materials Science and Engineering . Washington, Publ. by ACS, Books & Journals Division, 1990. p.667-671.
- <sup>79</sup> JOHNSON, J.F. & SHAW, M.T. Annual Report on the Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Storrs, Connecticut , 1979. p.602.
- <sup>80</sup> TIDJANI, A. et alii - Journal of Applied Polymer Science, **47**. p. 211-216. 1993.
- <sup>81</sup> SCOTT, J.L. ANTEC, p. 75-85. (1985).
- <sup>82</sup> MILKE, W. & TRUBIROHA, P. - Journal Material Pruefung **30**, n° 10, p.316-21. 1988.
- <sup>83</sup> NYGREN, G. & GRÅNÅS, A. Nordic Insulation Symposium Nord-IS. 1992 . v. 15. p. 5.3/1-8.

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

### 3 -1. Material Utilizado

O polímero utilizado neste trabalho foi o polipropileno homopolímero fornecido na forma de grãos (“pellets”) pela OPP-Petroquímica S.A., denominado Brastec H301, contendo sistema de estabilização de processo. Segundo as informações de catálogo e do informativo técnico do fabricante, o referido material apresenta boa processabilidade e as seguintes características:

- índice de fluidez (ASTM-D-1238, Condição L): 1,0 g/10min
- densidade a 23 °C (ASTM-D-792A-2): 0,9 g/cm<sup>3</sup>
- resistência à tração no escoamento (ASTM-D-638): 34 MPa
- alongamento no escoamento (ASTM-D-638): 12 %
- módulo de flexão (ASTM-D-790-B): 1,5 GPa
- resistência ao impacto Izod a 23 °C com entalhe (ASTM-D-256-A): 35 J/m
- dureza Rockwell (ASTM-D-785-A): 99 R
- temperatura de deflexão térmica a 1820 kPa (ASTM-D-648): 55 °C
- ponto de amolecimento Vicat (ASTM-D-1525): 154 °C
- isotaticidade: 96,5 %
- grau de cristalinidade: 47 %

### 3 - 2. Preparação dos Corpos de Prova

Os corpos de prova para os testes de impacto e de tração foram preparados em uma injetora Pavan Zanetti - Tipo NFN 150P, utilizando as seguintes condições:

- tempo de injeção + recalque = 11 - 12 segundos
- tempo de resfriamento do molde = 20 segundos
- pressão de injeção = 35 Kgf/cm<sup>2</sup>
- temperatura do molde = 30 - 40 °C
- temperatura na zona 1 (entrada) = 180 °C
- temperatura na zona 2 (plastificação) = 200 °C
- temperatura na zona 3 (plastificação) = 200 °C
- temperatura no bico = 200 °C

### 3 - 3 . Tratamento Térmico do tipo “Annealing”<sup>1</sup>

Os corpos de prova para os ensaios de tração e de impacto foram colocados em um dessecador, onde foi aplicado vácuo de 60 cm.Hg (para a retirada do ar) e em seguida atmosfera de nitrogênio ultrapuro. Este procedimento foi efetuado por cerca de três vezes para garantir que os corpos de prova estivessem inteiramente sob atmosfera de nitrogênio. O dessecador foi colocado em uma estufa, sem circulação de ar, a 95±5 °C por 24 horas e em seguida estabilizado à temperatura ambiente de 25±1 °C por 48 horas.

### 3 - 4. Ensaio Físico-Químicos, Químicos e Mecânicos

#### 3 - 4.1. Análise de Aditivos do Polipropileno

Os polímeros apresentam uma tendência à degradação durante o seu processamento e/ou uso. Embora alguns sejam intrinsecamente resistentes, a utilização destes materiais é melhorada pela incorporação de aditivos, denominados estabilizantes, cuja função é minimizar a intensidade dos fenômenos degradativos. Assim, é relevante que estes materiais tenham, quando expostos em condições agressivas, uma aditivação correta para sua proteção das degradações térmicas, mecânicas, fotoquímicas, biológicas, etc.

Dentre os aditivos mais importantes para nosso trabalho temos :

##### 3 - 4.1.1. Análise do antioxidante primário Irganox 1010

Este aditivo é um antioxidante fenólico conforme a estrutura apresentada na Figura 3 - 1 e normalmente é utilizado como estabilizante de processo e contra o envelhecimento térmico a longo prazo.

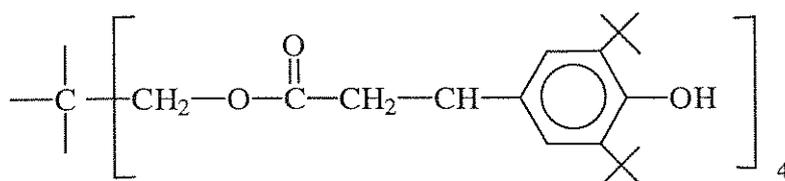


Figura 3 -1 - Estrutura química do antioxidante primário Irganox 1010

Para a análise deste aditivo foram utilizados os seguintes métodos :

**a ) - Reagentes de grau analítico ;**

- clorobenzeno P.A.
- metanol P.A.
- metanol (HPLC)
- amostra de referência de Irganox 1010

**b ) - Preparação de amostras de PP para análise dos aditivos por HPLC<sup>2</sup>;**

A preparação das amostras foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: pesar 1,0 g do polímero com precisão de 0,1 mg em frasco de Erlenmeyer de 200,0 ml e diluir com clorobenzeno a 40,0 ml. Refluxar (utilizando agitador magnético com aquecimento) até a dissolução do mesmo. Deixar esfriar e precipitar o polímero através da adição, sob mistura, de 40,0 ml de metanol. Realizar uma análise do Tempo de Indução Oxidativa (OIT), por DSC, no precipitado para verificação da eficiência da extração (para uma extração efetiva o OIT deve ser inferior a 1 min). Secar em banho-maria o filtrado e ressolubilizar em 10 ml de metanol grau HPLC. Transferir para um balão volumétrico de 25 ml e completar o volume com o mesmo solvente. Recolher aproximadamente 2,0 ml da solução resultante com seringa descartável. Filtrar através de unidade de filtro de 0,45 $\mu$ m e em seqüência, por outra de 0,10  $\mu$ m diretamente no frasco(vial) para injeção no cromatógrafo, de pelo menos em triplicata.

**c ) - Acessórios do HPLC utilizado ;**

- bomba: Waters 510
- amostragem automática: WISP Waters 717
- detector UV: photodiode array Waters em 280 nm
- integrador: data module Waters 746

**d ) - Condições do HPLC ;**

- coluna: Nova Pack C18 - 60 A - 4  $\mu$ m (3,9 x 150 mm)
- fase móvel: metanol/água/ácido acético (98/1/1)
- vazão: 1 ml/min
- temperatura: ambiente
- detecção: UV 280 nm
- volume de injeção: 20  $\mu$ l
- integrador: velocidade do papel 0,5 cm/min - amortecimento de sinal 32

**e ) - Identificação e quantificação do aditivo ;**

Os tempos de retenção dos aditivos dissolvidos em metanol grau HPLC foram usados para a identificação dos mesmos quando da injeção das amostras.

A quantificação do Irganox 1010 e do Irgafos 168 foi realizada usando metodologia de padrão externo, que consiste na correlação de dados de uma curva de calibração de

resposta do detector em função da concentração de uma solução padrão com os dados da solução da amostra.

### f) - Cálculos ;

Todas as injeções no HPLC devem ser realizadas de tal maneira que os dados obtidos estejam na região linear de detecção da curva resposta do detector em função da área.

Através dos dados de injeções da solução padrão consegue-se um fator de correção a ser utilizado nas análises:

$$FM = A \text{ padrão} / M \text{ padrão} \quad \text{Eq.(3.1)}$$

onde: FM = fator de correção

A padrão = área do padrão (média)

M padrão = massa de padrão

injetada (g)

$$Pi = (Vt \cdot Ai \cdot 100) / (Vi \cdot Ma \cdot FM) \quad \text{Eq.(3.2)}$$

onde: Pi = porcentagem de substância de interesse na amostra

Vt = volume total de diluição da amostra (ml)

Vi = volume de injeção (ml)

Ai = área da amostra

Ma = massa inicial de amostra (g)

A Figura 3 - 2 abaixo mostra um cromatograma típico das análises de Irganox 1010.

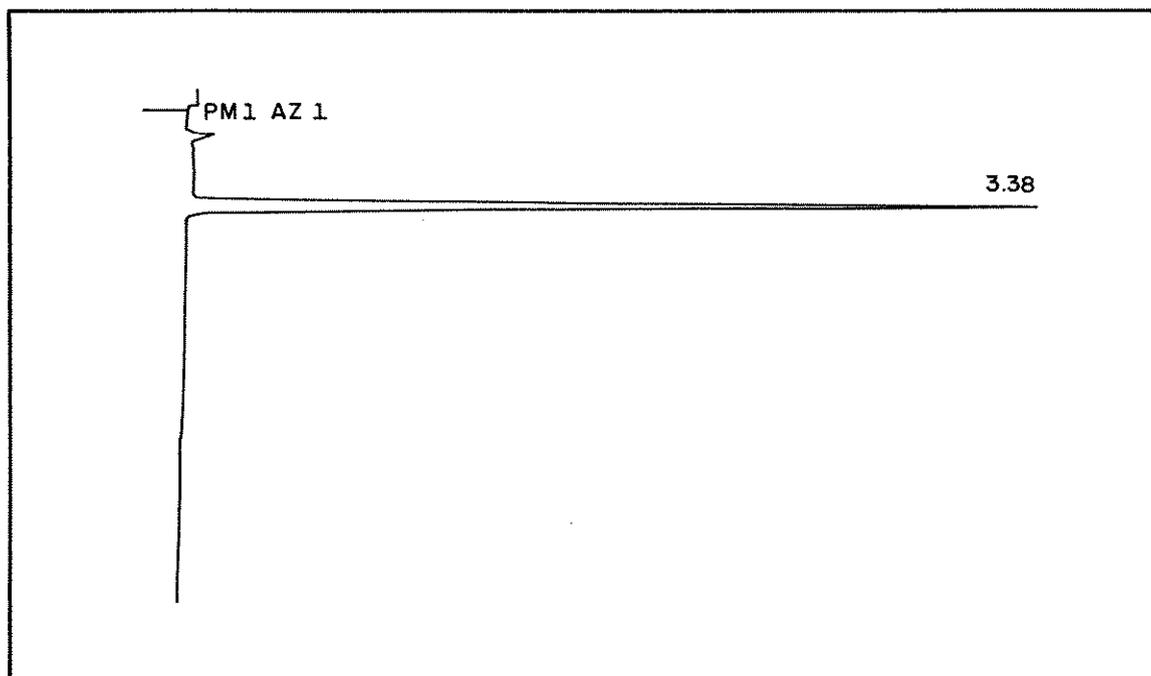


Figura 3 - 2 - Cromatograma típico das análises de Irganox 1010.

### 3 - 4.1.2. Análise do antioxidante secundário Irgafos 168

A metodologia desta análise foi a mesma utilizada para o Irganox 1010 (item 3 - 4.1.1), considerando o tempo de retenção do Irgafos 168 e a metodologia de padrão externo para a quantificação. A seguir é apresentada, na Figura 3 - 3, a estrutura do Irgafos 168.

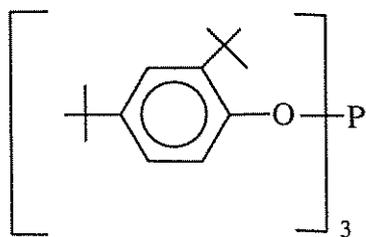


Figura 3 - 3 - Estrutura do antioxidante secundário, do tipo fosfito, Irganox 168.

A Figura 3 - 4 a seguir mostra um cromatograma típico das análises do antioxidante secundário Irganox 168.

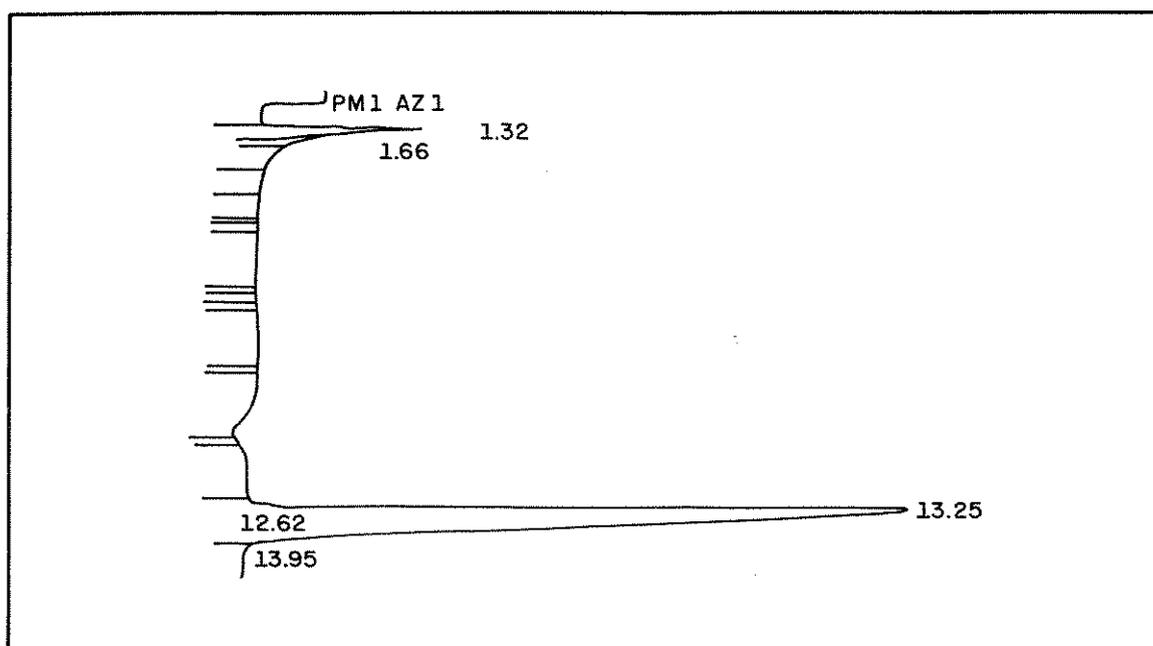


Figura 3 - 4 - Cromatograma típico das análises do antioxidante secundário Irganox 168

### 3 - 4.1.3. Análise de outros aditivos

Foi utilizado o método de preparação de amostra citado no item 3 - 4.1.1.b. e após a injeção observaram-se os diferentes tempos de retenção para posterior identificação.

### 3 - 4.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é um método termoanalítico importante em que se submete uma amostra a uma variação programada de temperatura e, se mede a quantidade de energia requerida para manter tanto a amostra, como um material inerte de referência na mesma temperatura. Assim, quando uma transição endotérmica ocorre na amostra, há um aumento na energia que lhe é transmitida. Este é o princípio dos equipamentos que operam por compensação de potência.

O forno do equipamento de termo-análise possui duas posições, sendo que em uma é colocado o porta amostra com o polímero e na outra o porta-amostra vazio como referência. A referência é necessária pois o aparelho gasta uma dada energia para variar a temperatura do porta-amostra. Determina-se assim a entalpia da transição<sup>3</sup>

Numa curva de DSC, transições primárias aparecem como picos e as áreas sob estes são proporcionais às correspondentes variações de entalpia ( $\Delta H$ ). Esta técnica pode ser utilizada para determinar o grau de cristalinidade de polímeros pela Eq. (3.3) a seguir<sup>4 5 6</sup> :

$$\text{grau de cristalinidade} = \frac{(\Delta H_m)}{(\Delta H_0)} \times 100, \quad \text{Eq.(3.3)}$$

sendo que o valor de entalpia padrão ( $\Delta H_0$ ) para o polipropileno foi tomado da literatura<sup>7</sup>;  $\Delta H_0$  é o valor teórico calculado para uma situação ideal que supõe um polímero 100 % cristalino e  $\Delta H_m$  = entalpia de fusão da amostra ( $\Delta H_m = 209 \text{ kJ.kg}^{-1}$ )

### 3 - 4.2.1. Determinação da Temperatura de Fusão e do grau de cristalinidade

Para determinação destas propriedades, foram pesados cerca de 10 a 20 mg de cada amostra e introduzidos em recipientes padrão de alta condutividade térmica, colocados no interior do compartimento de amostra do calorímetro; um recipiente vazio foi colocado similarmente no compartimento de referência. Em todas as medidas de DSC as amostras foram mantidas sob atmosfera de nitrogênio. Os programas de aquecimento e resfriamento das amostras são mostrados na Tabela 3 - 1.

Tabela 3 - 1: Programas de aquecimento e resfriamento utilizados nas análises de DSC.

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
<b>1ª Corrida</b>			
<b>Aquecimento</b>			
Temperatura Inicial (°C)	25,0	25,0	25,0
Rampa	10,0°C/min. até 250°C	10,0°C/min.até 200°C	40,0°C/min.até 250°C
Isoterma		por 2,0 min.	por 2,0 min.
<b>Resfriamento</b>			
Temperatura Inicial (°C)		200°C	200°C
Isoterma		1,0 min.	1,0 min.
Rampa		10,0°C/min.até 50°C	10,0°C/min.até 50°C
Isoterma		2,0 min.	2,0 min.
<b>2ª Corrida</b>			
Isoterma		2,0 min.a 50°C	2,0 min.a 50°C
<b>Aquecimento</b>			
Rampa		40,0°C/min.até 250°C	40,0°C/min.até 250°C

### 3 - 4.2.2. Determinação do Tempo de Indução Oxidativa <sup>8</sup>

É um método analítico utilizado para avaliar a estabilidade térmica de um material polimérico a temperaturas elevadas.

Com esta metodologia, pode-se medir o grau de estabilidade a uma determinada temperatura, através do tempo que o polímero levará para iniciar a degradação sob uma atmosfera oxidante.

Para este teste é utilizado um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) ou um Analisador Térmico Diferencial (DTA), previamente calibrados quanto a temperatura, pois este é um fator crítico na determinação de tempo que o material levará para degradação.

#### a ) - Sistema de Calibração

Para determinação do tempo de indução oxidativa, um fator de suma importância é a temperatura. Variações de 1 °C em isotermas de um mesmo material podem ocasionar variações de 2 a 3 minutos no O.I.T <sup>9</sup>.

São utilizados na calibração da temperatura os seguintes metais com suas respectivas temperaturas de fusão: Índio (156,6 °C), Estanho (231,9 °C), Zinco (419,4°C), dentre outros.

### **b ) - Procedimento<sup>10</sup>**

É retirado do corpo de prova aproximadamente 0,1g de amostra que é cortada em pedaços com diâmetros que variam de 1 a 1,6 mm. Para selecionar partículas nestas dimensões são utilizadas duas peneiras que têm como objetivo selecionar e homogeneizar o material. Desta forma, cerca de 8-10 mg do material são acondicionados em um porta-amostra de alumínio aberto.

A amostra é aquecida até a temperatura estabelecida para teste ( $200 \pm 0.3$  °C) em atmosfera inerte de nitrogênio (50 a 60 ml/min). Ainda em atmosfera inerte, deixa-se por três minutos em isoterma para estabilização.

Após a fase de estabilização, troca-se a atmosfera de inerte para oxidante com oxigênio super seco (50 a 60 ml/min) e passa-se a registrar na corrida as variações de energia em função tempo.

Enquanto não ocorrer a oxidação, o aparelho traçará uma curva paralela ao eixo das abcissas ("X"). Iniciando o processo de oxidação, a curva sofrerá uma deflexão (exoterma) até um ponto denominado Tempo de Oxidação Máximo(OMT). A partir do OMT, há uma tendência da curva retornar ao mesmo nível da linha de base inicial.

### **c ) - Cálculos**

Para determinar o O.I.T. (Tempo de Indução Oxidativa) prolonga-se a linha de base além da exoterma oxidativa. Traça-se a tangente à exoterma até interceptar o

prolongamento da linha de base. O OIT é medido do zero até a intersecção da tangente com o prolongamento da linha de base <sup>[4]</sup> . Temos na Figura 3 - 5 um exemplo de um termograma de O.I.T.

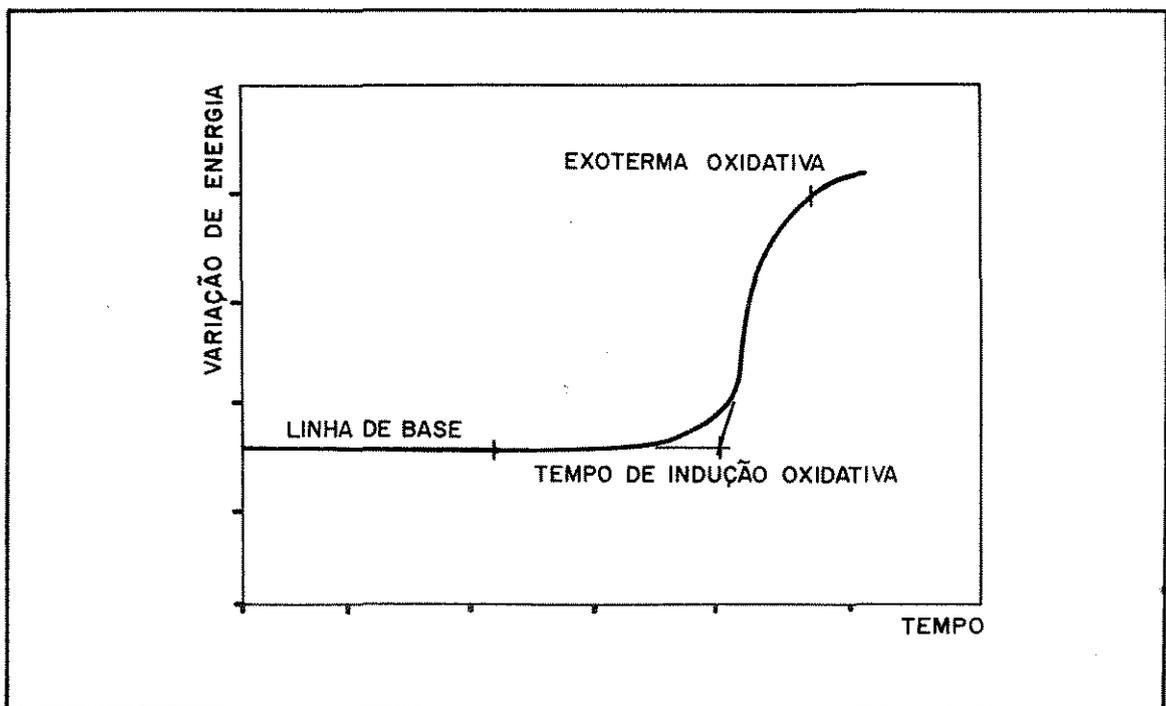


Figura 3 - 5 : Termograma obtido através de DSC isotérmico, onde se observa o ponto de O.I.T.

Através da média de três corridas, tem-se o valor de O.I.T.

### 3 - 4.3. Ensaio Mecânicos

A estrutura molecular dos polímeros proporciona características próprias a estes materiais. Dentre estas características incluem-se as propriedades mecânicas.

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pela resposta destes à tensões ou deformações aplicadas. A natureza desta resposta depende principalmente da temperatura e do tempo, assim como da estrutura e das condições de preparação do polímero.

A avaliação das propriedades mecânicas pode ser de forma estática ou dinâmica, envolvendo ensaios destrutivos ou não destrutivos do polímero. Por exemplo, módulos elásticos, tensão e deformação no escoamento, são parâmetros que podem ser caracterizados sem atingir a ruptura do polímero. Por outro lado, tensão e deformação na ruptura, resistência ao impacto, número de ciclos de vida sob fadiga, etc, são propriedades mecânicas determinadas no limite da resistência destrutiva do polímero<sup>11</sup>

Existem vários modos para solicitar um polímero de forma estática; dentre eles temos tração, compressão, flexão, cisalhamento, etc. Em ensaios tensão\deformação, os principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros são: módulo de elasticidade, tensão e deformação no escoamento, tensão e deformação na ruptura e a tenacidade. A Figura 3 - 6 ilustra estes parâmetros numa curva tensão\deformação.

O módulo de elasticidade em tração é obtido através da inclinação da curva a baixas deformações e está diretamente relacionado com a rigidez do polímero. Pode ser correlacionado com a energia necessária para deformar as ligações entre os átomos de carbono na cadeia principal. Quanto mais rígida a cadeia polimérica, maior será o módulo E.

O comportamento mecânico dos polímeros pode ser facilmente visualizado observando-se a curva tensão/deformação. A Figura 3 - 7 ilustra dois polímeros diferentes sob tração, um com comportamento dúctil e outro com comportamento frágil.

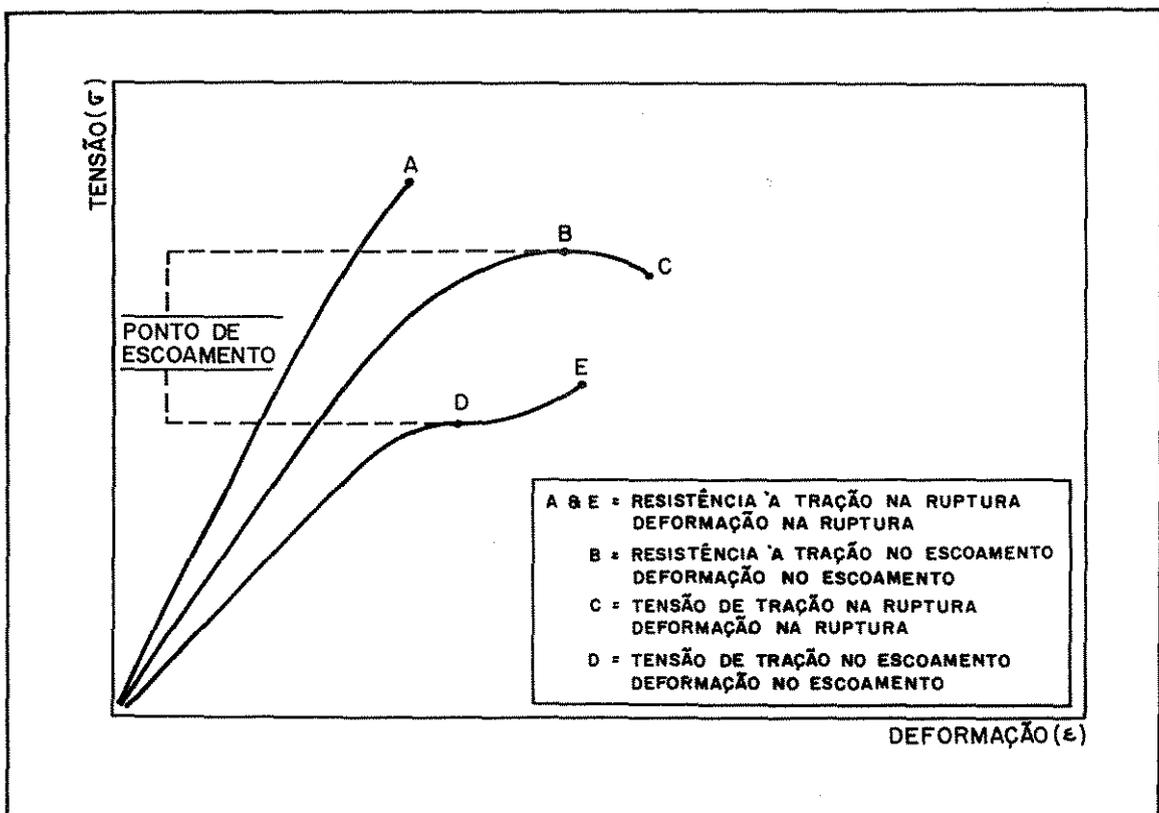


Figura 3 - 6 : Curva tensão-deformação sob tração de Nylon 6.6.

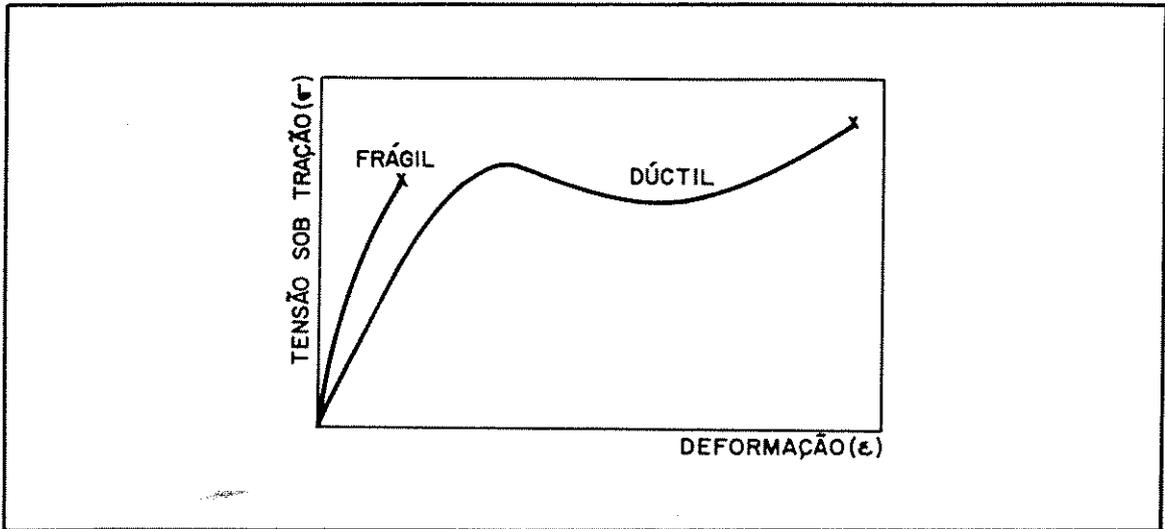


Figura 3 - 7 : Ilustração de um comportamento dúctil e frágil através de uma curva tensão-deformação sob tração.

### 3 - 4.3.1. Procedimento

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos, Kratos modelo K2000MP, utilizando corpos de prova do tipo I, segundo a ASTM D 638 <sup>12</sup> e de acordo com as seguintes condições:

- célula de carga : 200 kgf
- velocidade da travessa igual a 50,0 mm/min (velocidade do ensaio)
- referência elástica inferior 10 %
- referência elástica superior 30 %
- pré-carga (% CMP): 1 %
- distância entre garras: 115 mm

Antes de iniciar efetivamente os ensaios, foram realizados testes em lotes de cinco (05) corpos de prova para se obter as melhores condições possíveis: fundo de escala, velocidade da garra, tipo da garra, etc. Após a definição de tais condições, realizaram-se oito (08) ensaios por amostra. Quando um conjunto de ensaios apresentou um desvio maior que 30 % do valor médio, novos ensaios foram realizados em lotes de 5 corpos de prova.

### 3 - 4.3.2. Cálculo das Propriedades Mecânicas

#### a ) - Módulo de Elasticidade em tração(E)

O módulo é obtido através da inclinação da curva a baixas deformações ou seja:

$E = \sigma / \varepsilon$  Eq.(3.4) até 0,3% de deformação, onde :  $\sigma$  = tensão de tração (Kgf/cm<sup>2</sup>)

$\varepsilon$  = alongamento (%)

#### b ) - Resistência à tração na ruptura ( $\sigma_{m\acute{a}x}$ )

Definida como sendo  $\sigma_{m\acute{a}x} = F_{m\acute{a}x} / A_o$  Eq. (3.5)

onde :  $\sigma_{m\acute{a}x}$  = resistência à tração na

ruptura(kgf/cm<sup>2</sup>)

$F_{m\acute{a}x}$  = força máxima (kgf)

$A_o$  = área da seção transversal (cm<sup>2</sup>)

### c) - Alongamento na Ruptura ( $\epsilon$ )

Definido como sendo  $\epsilon = \Delta L/L_0$  Eq.(3.6)

onde :  $\Delta L = L - L_0$  = diferença entre o comprimento do corpo de prova em um dado instante do ensaio e o comprimento inicial do corpo de prova ( $L_0$ ) e  $L$  = comprimento do corpo de prova em um dado instante do ensaio.

### 3 - 4.4. Determinação do Índice de Carbonila

Espectroscopia no infravermelho aplicada ao estudo dos polímeros é a técnica espectroscópica molecular que tem sido considerada mais versátil na atualidade. Pode ser aplicada a uma larga faixa de materiais de origem orgânica e inorgânica.

A radiação na região do infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A região de maior utilização para a análise de compostos orgânicos está situada entre 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , também chamada de região do infravermelho médio.

A radiação na região do infravermelho é absorvida e convertida por uma molécula em energia rotacional ou vibracional molecular. Há dois tipos principais de vibrações moleculares: estiramento( $\nu$ ) e deformação angular( $\delta$ ).

Em um espectro de infravermelho a posição das bandas pode ser apresentada tanto como comprimento de onda ( $\mu\text{m}$ ), como em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). As intensidades das absorções são expressas em transmitância (% T) ou em absorvância (A). Transmitância é a razão entre a intensidade da radiação transmitida pela amostra e a intensidade da radiação incidente sobre a amostra. Já a absorvância é a quantidade de radiação que a amostra absorve e se relaciona com a transmitância através da equação :

$$A = -\log T \quad (\text{Eq.3.7})$$

O valor da absorvância depende da concentração da amostra (c), do caminho óptico (espaço que a radiação atravessa a amostra = L) e da absortividade molar ( $\alpha$ ), característica para cada substância. A equação que envolve esses três parâmetros é dada por :

$$A = -\log T = \alpha \cdot L \cdot c \quad (\text{Eq.3.8})$$

que é conhecida como Lei de Lambert-Beer.

A Espectfotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier pode ser definida como uma espectrometria “multiplex”, isto é, uma técnica em que há detecção simultânea de vários comprimentos de onda. Sua principal vantagem em relação ao método anterior dispersivo é o uso mais eficiente da energia radiante da fonte, isto é, uma razão sinal/ruído (S/R) muito mais favorável.

Um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) basicamente consiste de duas partes<sup>13</sup>:

- um sistema óptico vedado, que usa um interferômetro Michelson, e
- um computador .

O computador controla o sistema óptico, adquire e arquiva dados, realiza operações sobre os dados e desenha o espectro. Contudo, a maior vantagem do FTIR é o uso do interferômetro. O interferômetro, por exemplo o de Michelson, é capaz de dividir um feixe de radiação em duas partes e depois recombiná-las, após causar o atraso em uma delas.

O aparelho consiste de dois espelhos planos mutuamente perpendiculares, um dos quais move-se segundo um eixo perpendicular a seu plano. A radiação da fonte é parcialmente refletida até o espelho fixo e parcialmente transmitida até o espelho móvel. No retorno, ocorre interferência e parte da radiação é focalizada no detector. Para entender melhor o processo consideremos a radiação que chega ao interferômetro como monocromática, infinitamente estreita e perfeitamente colimada; isto significa uma excelente nitidez na imagem do espectro, rapidez, sensibilidade e precisão e exatidão nas análises <sup>14</sup>

### **3 - 4.4.1. Reflectância Interna Múltipla (MIR)**

Essa técnica, também chamada de Análise de Superfície via infravermelho, é fundamentada pelo princípio de que a radiação desta região, a qual reflete totalmente na superfície interna do prisma (cristal de TaBr e TaI).

Quando um material que absorve a radiação na região do infravermelho é colocado em contato com o prisma, através de um sistema de espelhos, o feixe penetrará numa camada fina da superfície da amostra e perderá energia naqueles comprimentos de onda onde o material absorve (a intensidade é atenuada) originando um espectro da superfície da amostra<sup>14</sup>.

Materiais que podem ser estudados usando MIR:

- amostras líquidas como soluções aquosas, voláteis;
- amostras sólidas como géis, elastômeros, pós, pastas, filmes, papel, coberturas, contaminantes em superfícies, lubrificantes e superfícies com alta reflexão.

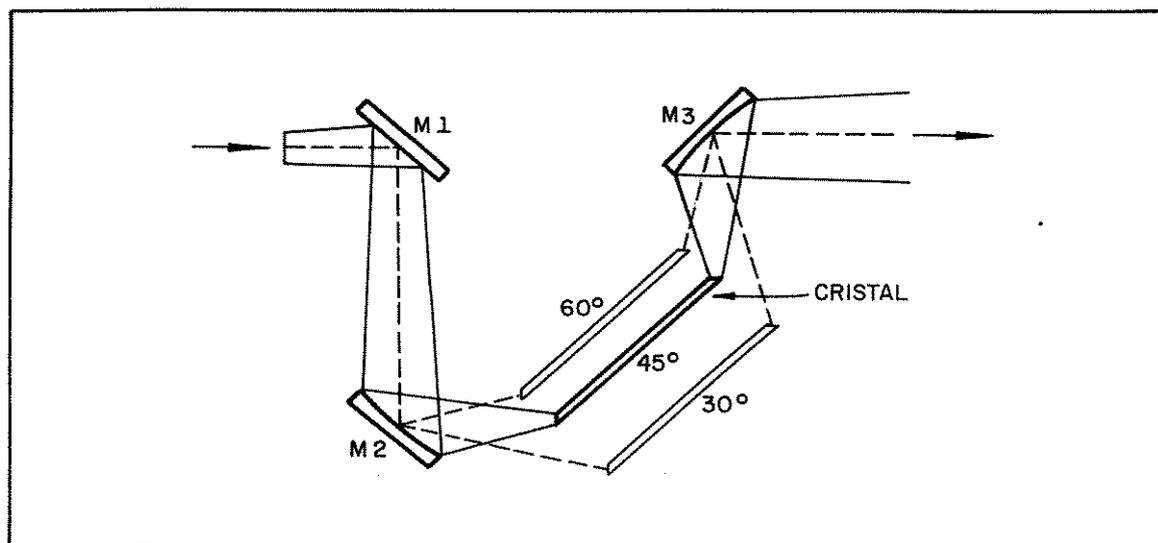


Figura 3 - 8 - Diagrama óptico do acessório MIR.

O uso da Reflectância Interna Múltipla (MIR) é visto como acessório no Espectrômetro de Infravermelho (equipamento de Infravermelho com Transformada de Fourier) (Figura 3 -8). Como alguns materiais são opacos ou aditivados com compostos coloridos, há a necessidade de usar a técnica de reflectância especular para esta análise.

No caso dos polímeros como os polietilenos e o polipropileno, que apresentam em suas moléculas somente hidrocarbonetos (átomos de hidrogênio e carbono), seus espectros de infravermelho são bem definidos, onde podemos verificar suas absorções características. Quando uma molécula destes polímeros é “atacada” por, agentes agressivos, surge o aparecimento de ligações duplas com o oxigênio, formando grupamentos do tipo carbonila. Podemos verificar os sinais de degradação através de seus espectros de infravermelho, pois a região de absorção da carbonila é bem específica e de total confiabilidade na análise.

### 3 - 4.4.2. Metodologia <sup>14</sup>

Preparou-se a amostra tornando sua superfície de contato plana e sem rebarbas, sem retirar as partes degradadas. Após montar o sistema e alinhar os espelhos, coloca-se a amostra de maneira que tenha o melhor contato (aderência) com o prisma.

Prende-se a amostra e faz-se com que a radiação incida sobre o prisma juntamente com a amostra. Finalmente, ao término da corrida obtém-se o espectro.

O índice de carbonila é medido pelo método da linha de base através da obtenção das alturas do pico de referência ( $2854-2834\text{ cm}^{-1}$ ) no espectro e do pico a  $1740-1720\text{ cm}^{-1}$ .

O cálculo do índice de carbonila é feito de acordo com a equação abaixo :

$IC = A_{1720} / A_{2854}$  (Eq.3.9) onde : IC = valor do índice de carbonila.

$A_{1720}$  = altura do pico ( $\text{cm}^{-1}$ ) referente a absorvância de  $1720 \text{ cm}^{-1}$ .

$A_{2854}$  = altura do pico ( $\text{cm}^{-1}$ ) referente a absorvância de  $2854 \text{ cm}^{-1}$ .

Um espectro de infravermelho, ilustrando o cálculo do IC, é mostrado a seguir na Figura 3 - 9.

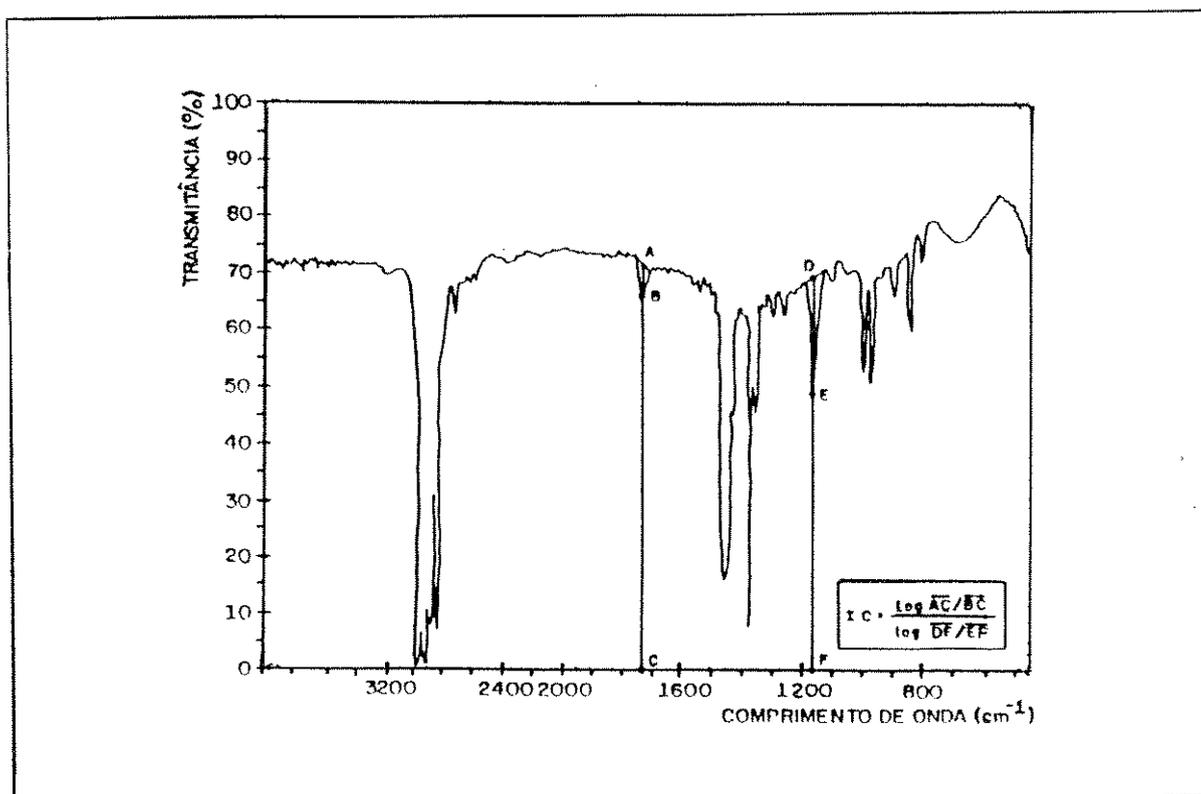


Figura 3 - 9 : Espectro de infravermelho com ilustração do cálculo de IC.

### **3 - 4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As técnicas de microscopia eletrônica vêm tendo um papel importante na investigação da morfologia de materiais poliméricos, uma vez que muitas microestruturas de polímeros não podem ser analisadas por microscopia óptica, devido à sua resolução limitada<sup>15</sup>. Esta apresenta algumas vantagens em relação a microscopia óptica, como maior resolução, maior profundidade de campo, permitindo a observação da amostra em três dimensões<sup>17,16</sup>.

Há basicamente dois modos de formação de imagem. A imagem pode ser formada por elétrons retroespalhados (elétrons primários elasticamente espalhados pelos átomos da amostra que escapam da amostra) ou por elétrons secundários (que são produzidos pelo feixe primário de elétrons e retroespalhados, emitidos da amostra com baixa energia)<sup>17,18</sup>

A preparação das amostras em MEV é bastante simples quando comparada com a microscopia eletrônica de transmissão, porque a análise é superficial, o que torna a espessura da amostra um fator secundário.

#### **3 - 4.5.1. Procedimento para Análise de Fratura no MEV**

As amostras utilizadas foram corpos de prova de tração do tipo I, moldadas por injeção<sup>13</sup>, após ensaio de tração segundo a norma ASTM-D-638 em uma máquina universal de ensaios mecânicos Kratos K2000 MP de acordo com as seguintes condições:

- célula de carga de 200 kgf;
- velocidade da travessa igual a 50,0 mm/min;
- referência elástica inferior 10 %;
- referência elástica superior 30 %;
- pré-carga (% CMP) 1%;
- distância entre garras de 115 mm.

As amostras de PP, em temperatura ambiente, foram cortadas para se obter um tamanho adequado para o MEV, com uma serra bastante fina sem que houvesse nenhum prejuízo na superfície das mesmas, principalmente na região da fratura. Em seguida foram coladas nos porta-amostras para MEV, com cola de prata - Marca Dotite, com superfície de fratura voltada para cima. Os porta-amostras foram metalizados num aparelho metalizador SCO - 040 marca Balzers, utilizando a técnica de “sputtering” sob as seguintes condições:

- material de metalização: ouro
- corrente: 33 mA
- pressão: 0.05 mbar de argônio
- temperatura: 23 °C
- tempo de deposição: 50 s
- tensão: 312 V
- gás: argônio
- tempo de metalização: 30 s para todas as amostras, exceto as com envelhecimento natural de 3 a 4 meses (50 s).

As amostras foram submetidas ao microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-35 CF, a diferentes ampliações, nas seguintes condições:

- tensão aplicada: 15 KV
- corrente de emissão:  $0,2 \times 10^{-10}$  A
- filme utilizado: Polaroid 667

Os resultados das micrografias foram registrados utilizando filme Polaroid 667, em diferentes ampliações.

### **3 - 4.5.2. Procedimento para Análise de Superfície**

Na análise superficial por MEV utilizou-se os corpos-de-prova de impacto, com tamanho original de 6,0 x 1,3 x 0,4 cm. Cortou-se os corpos-de-prova no sentido transversal, na região do entalhe, como ilustra a Figura 3 -10.

As amostras cortadas foram preparadas como visto anteriormente no item 3 - 4.5.1.

As superfícies observadas foram as do lado exposto à radiação ou seja, do lado oposto ao ponto de injeção. O microscópio utilizado foi da marca JEOL, mod. JSM-35CF, sendo acoplado a ele uma máquina fotográfica para filmes Polaroid 667. As fotomicrografias foram obtidas utilizando tensão aplicada de 15 KV e corrente de emissão de  $0,2 \times 10^{10}$  A.

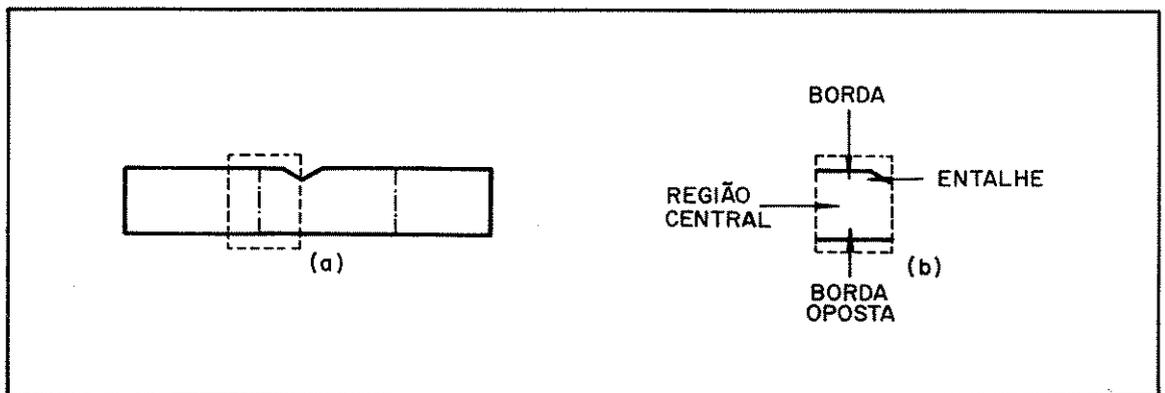


Figura 3 - 10 : Ilustração do corpo de prova para teste de impacto (a) e da região retirada para a observação do MEV (b).

### 3 - 4.6. Microscopia Óptica

A microscopia óptica permite a análise macroscópica de grandes áreas, além de ser de utilização simples, rápida e pouco dispendiosa. A imagem é formada devido à interação da luz com a amostra e a resolução mínima possível é de  $0,5 \mu\text{m}$ .

Utilizou-se os corpos de prova de impacto e observou-se as superfícies das amostras do lado exposto à radiação ou seja, do lado oposto ao ponto de injeção.

O microscópio utilizado foi da marca Leitz mod. Metalux II. As condições utilizadas para a obtenção das fotografias foram de aumento de 100 vezes, utilizando uma lente objetiva de 10x/0,20 e luz transmitida.

### **3 - 4.7. Análise do Comportamento Dinâmico-Mecânico**

A análise Dinâmico Mecânica - DMA (também conhecida por Análise Térmica Dinâmico-Mecânica - DMTA), aplicada a polímeros, vem apresentando uma grande aceitação nos últimos anos. Isto se deve a algumas características únicas desta técnica, que permitem a análise da amostra sob uma nova dimensão. Incluem-se nesta lista não só os materiais puros como também e principalmente, sistemas poliméricos monofásicos e polifásicos abrangendo blendas poliméricas, copolímeros e compósitos. O fato da sensibilidade obtida por esta técnica ser por volta de três ordens de grandeza superior à de uma técnica de análise térmica convencional estática (tais como DSC, TMA, etc), torna possível sua utilização para a determinação de transições físico-químicas fracas, normalmente imperceptíveis pelas outras técnicas. Assim, áreas reconhecidamente de difícil estudo têm encontrado uma outra ferramenta com grande potencial de elucidação, tanto em termos qualitativos como também quantitativos. Fatores tais como frequência e amplitude de solicitação, taxa de aquecimento, etc., normalmente influenciam nos resultados, exigindo que a apresentação e/ou comparação dos resultados obtidos sejam feitas nas mesmas condições experimentais que, portanto, poderiam ser consideradas condições padronizadas.

Quando um material elástico é solicitado através da aplicação de uma tensão senoidal este responde imediatamente através de uma deformação também senoidal. Todos os materiais poliméricos são viscoelásticos, isto é, apresentam simultaneamente em condições deformacionais componentes elásticos e plásticos. Portanto, quando se ensaia um polímero solicitado com uma tensão senoidal, a deformação resposta será também senoidal, porém atrasada com relação à solicitação, como mostra a Figura 3 - 11.

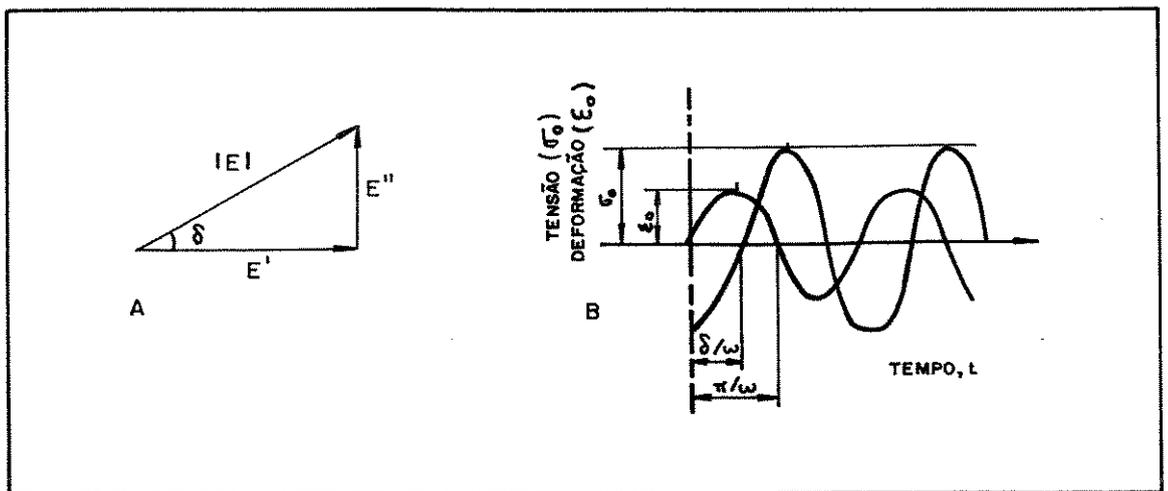


Figura 3 - 11 : Relação entre parâmetros usados para expressar os resultados de medidas dinâmico-mecânicas com vibração senoidal forçada.

Este atraso é o resultado do tempo necessário para que ocorram rearranjos moleculares (acomodação molecular) associados aos fenômenos de relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela, ou ainda de grupos laterais ou parte deles. Assim, a deformação resposta se apresentará fora de fase com relação à solicitação aplicada. Nestas condições para facilidade de análise do comportamento é conveniente separar a resposta em uma componente completamente em fase, dita elástica, e em uma componente completamente fora de fase, dita viscosa. Portanto, o módulo de elasticidade do sistema  $E^*$  é a soma vetorial do módulo relativo a componente elástica  $E'$ , conhecido por módulo de estocagem ou armazenamento e o módulo relativo à componente plástica  $E''$ , conhecido por módulo de perda<sup>17</sup>.

Em um ensaio cíclico, a tensão e a deformação podem ser expressas por:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Eq. (3.10)}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Eq. (3.11)}$$

Onde  $\omega$  é a frequência e  $\delta$  é o ângulo de fase.

Extendendo a equação 3.10 acima, temos que :

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen} \omega t \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \cdot \text{sen} \delta \quad \text{Eq. (3.12)}$$

A tensão então pode ser considerada composta de duas componentes, uma em fase com a deformação ( $\sigma_0 \cos \delta$ ) e outra fora-de-fase ( $\sigma_0 \text{sen} \delta$ ). Rearranjando a equação (3.12)

em termos do módulo de elasticidade este, também apresentará duas componentes, uma em fase (real) e outra fora de fase (imaginária):

$$E' = \sigma_0 / \varepsilon \times \cos \delta \quad \text{Eq.(4.13)}$$

e

$$E'' = \sigma_0 / \varepsilon \times \sin \delta \quad \text{Eq.(4.14)}$$

Assim, matematicamente é comum representar o módulo de elasticidade do sistema  $E^*$  como um número complexo composto pelas duas componentes :

$$E^* = E' + iE'' \quad \text{Eq. (4.15)}$$

Da mesma forma obtém-se o módulo de cisalhamento complexo ( $G^*$ ) como,

$$(G^*)^2 = (G')^2 + (G'')^2 \quad \text{Eq.(4.16)}$$

A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (dissipada na forma de calor) pela energia potencial máxima estocada por ciclo ( e portanto totalmente recuperável) é o dito amortecimento ou atrito interno. Este termo, também conhecido por tangente de perda, segundo a definição acima pode ser obtido através da relação entre os módulos de perda e estocagem, ou seja : amortecimento ou tangente de perda =  $\tan \delta = E'' / E' = G'' / G'$   
Eq.(4.17)

O amortecimento é um indicativo de quão longe está o comportamento do material do comportamento elástico ideal. Materiais com alto amortecimento dissipam muito da energia que foi usada para deformá-los, na forma de calor.

### 3 - 4.7.1. Procedimento

Os ensaios de DMTA foram realizados em um equipamento Analisador Térmico Dinâmico Mecânico da Rheometric Scientific mod. MKIII, módulo combinado, utilizando acessório para teste de flexão, com corpo-de-prova fixo em dois (02) pontos. Os corpos-de-prova tinham 14 x 12 x 2 mm ( $\log k = -4,356$ ) de dimensão e as condições utilizadas foram as seguintes:

- frequência: 1 Hz
- deformação: 64  $\mu\text{m}$
- taxa de aquecimento: 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- faixa de temperatura: - 20  $^{\circ}\text{C}$  a 80  $^{\circ}\text{C}$

### 3 - 4.8. Envelhecimento Natural

Este tipo de envelhecimento é empregado em estudos de longo prazo, que visam a obtenção de informações a respeito dos efeitos da degradação sobre uma determinada classe de polímeros. Ele apresenta a vantagem de expor diretamente a amostra às condições encontradas em campo, embora seja necessária a realização de ensaios em diferentes localidades, para abranger todas as possíveis variações climáticas.

Um dos fatores mais importantes sobre o grau de envelhecimento de materiais poliméricos em campos de teste é o ângulo de exposição das amostras. Várias sugestões são encontradas na literatura (conforme já citado anteriormente no capítulo 2), mas ainda não há um consenso sobre o assunto.

Outro item importante para a realização de testes de campo é a determinação das condições experimentais, ou seja, o monitoramento constante de alguns fatores climáticos mais relevantes para a degradação de polímeros como taxa de radiação solar global, taxa de radiação ultravioleta, temperatura e umidade.

### **3 - 4.8.1. Procedimento**

O campo de teste escolhido para este tipo de teste foi o da cidade de Campinas que tem latitude a  $22^{\circ} 50' S$  e longitude a  $47^{\circ} 05' O$ .

As amostras, cerca de 120 corpos de prova, para os ensaios de tração e de impacto, foram instaladas em painéis confeccionados em aço inoxidável, com a superfície traseira livre, para permitir maior circulação de ar e evitar a ocorrência de temperaturas elevadas. Estes painéis foram instalados em um ângulo de  $5^{\circ}$  com face para o Equador (norte) e as retiradas dos corpos de prova foram programadas em horas de exposição. O ângulo de  $5^{\circ}$  foi escolhido porque ao longo do ano a intensidade de radiação UV é maior que em outros.

### **3 - 4.8.2. Determinação da Temperatura Ambiental**

O registro da temperatura foi realizado por um termohigrógrafo Wilh Lambrecht GmbH Guttinger - mod. 252C, onde obteve-se o registro da temperatura durante todo o dia pelo período do ensaio de envelhecimento.

Um mapa diário foi obtido ( conforme ilustra a Figura 3 -12) e foram encontrados os valores de temperaturas máxima e mínima. Também foi calculada a temperatura média diária, considerando a média aritmética entre as temperaturas máxima e mínima diária.

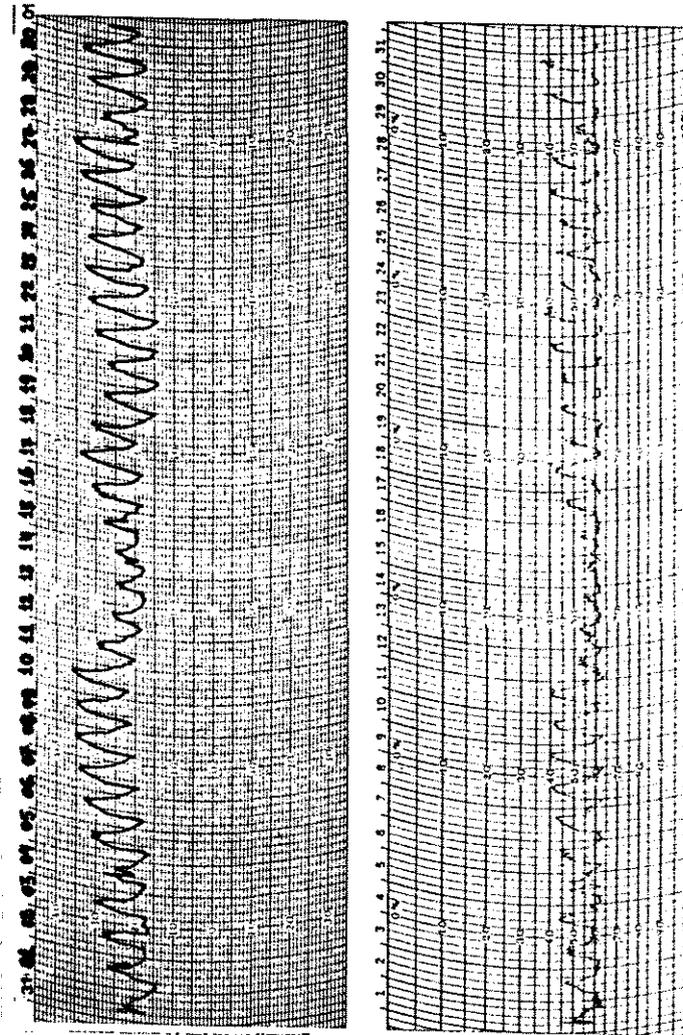


Figura 3 - 12 : Ilustração do mapa diário obtido do termohigrógrafo.

### 3 - 4.8.3. Determinação da Radiação Ultravioleta

Os valores de radiação correspondentes à região do ultravioleta podem ser expressos através dos dados de irradiância em  $W/m^2$ . Estes dados foram obtidos utilizando uma estação de monitoração ambiental mod. MM 900/950 da Ele International, onde as

medidas foram obtidas a cada 10 minutos, sendo registrados os valores a cada 24 horas nos comprimentos de onda entre 300 e 326 nm e calculados os valores na faixa de 300 a 340 nm, adotando a distribuição espectral como uma reta e a relação de semelhança de triângulo. Foram obtidos os valores referentes à somatória diária de um mês e a somatória dos valores de irradiância nas retiradas das amostras ou seja, quais valores de irradiância a que cada amostra foi submetida.

### 3 - 4.9. Envelhecimento Acelerado

Após a preparação dos corpos de prova e do tratamento térmico (“annealing”), os corpos-de-prova dos ensaios de tração e de impacto foram furados em uma de suas extremidades (diâmetro do furo de aproximadamente igual a 1 mm) por onde passou-se um fio metálico revestido de polipropileno de comprimento igual a 10 cm. Através destes fios, cada corpo de prova foi pendurado nos carrosséis do equipamento de envelhecimento acelerado (Weather-ometer). O envelhecimento artificial foi realizado empregando-se uma lâmpada de arco-xenônio a uma potência de 6500 watts e mantendo valores de irradiância a 340 nm de  $0,35 \text{ W/m}^2$ . O envelhecimento obedeceu as normas G-26 e ASTM-2565 nas seguintes condições:

**- condição 1:**

- temperatura: 60 °C
- tempo de irradiação: 102 min.
- tempo de irradiação e spray: 18 min.

**- condição 2:**

- temperatura : 70 °C
- tempo de irradiação : 102 min.
- tempo de irradiação e spray : 18 min.

### 3 - 5. Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> PERLMAN, J. - Plastics, Resins, Rubbers, Fibers. In : \_\_. MARK, H.F. - Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 1 ed. New York , Interscience Publishers, 1986. v. 2. p. 138-150.
- <sup>2</sup> HANEY, M.A. & DARK, W.A. - A Reverse-Phase High Pressure Liquid Chromatography Method for Analysis of Additives in Polyolefins. Journal of Chromatographic Science, v.18, 655-659, Dec. 1980.
- <sup>3</sup> VOGEL, A.I. et alii - Análise Térmica. In:\_. Análise Inorgânica Quantitativa. 4. ed. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1981. p637.
- <sup>4</sup> PORTER, R.S. & JOHNSON, J.F. - Analytical Calorimetry. 1.ed. New York, Plenum Press, 1974. p.17.
- <sup>5</sup> WENDLANDT, W.W.M. - Differential Thermal Analysis Instrumentation. In: \_\_. Thermal Methods of Analysis. 2.ed. New York, John Wiley & Son, 1974. p.192-318.
- <sup>6</sup> RODRIGUES,F. - Physical States and Transition. In: \_\_. Principles of Polymer States. 2.ed. New York, Hemisphere Publishing Corporation, 1982. p.33-50.
- <sup>7</sup> AGGARWAL, S.L. - Physical constants of Poly(ethylene) and poly(propylene). In: \_\_. BRANDRUP, J. and IMMERGUT, E.H. Polymer Handbook. 2.ed. New York, John Wiley & Sons, 1975. p.v13 - v28.
- <sup>8</sup> ASTM -E-473-85 - Standard Definitions of Terms Relating to Thermal Analysis. In: \_\_. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1988. v. 14.02.
- <sup>9</sup> ASTM -D-3895-80 - Standard Test Method for Copper-Induced Oxidative Induction Time of Poliolefins by Thermal Analysis. In: \_\_. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1986. v. 08.03. p.251-255.
- <sup>10</sup> ABNT - Projeto 3.086.02.057 - Método de Ensaio de Tempo de Indução Oxidativa (OIT) para cabos ópticos. Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Normas Técnicas. Dez. 1993.
- <sup>11</sup> NILSEN, L.E. - Mechanical Test and Polymer Transitions. In: \_\_. Mechanical Properties of Polymers and Composites. 1.ed. New York, Marcel Dekker Inc. 1974. v.1. Cap.1. p.1-37.
- <sup>12</sup> - ASTM-D-638/90 - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. In: \_\_. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1991. Section 8.1. p.157-168.
- <sup>13</sup> - JOEKES, I. et alii - Apostila do Curso Introdução à Espectroscopia no Infravermelho. São Paulo, DM Training, 1994. 49p.
- <sup>14</sup> -ALENCASTRO, R.B. - Apostila do Curso de Infravermelho com Transformada de Fourier. Rio de Janeiro, Instituto Brasileiro do Petróleo, Set. 1992. 65p.
- <sup>15</sup> -SIQUEIRA, D.F. - Adesão e Morfologia de Pares Poliméricos através de Técnicas Experimentais. Tese de Mestrado. Campinas, Editora da Universidade Estadual de Campinas, 1990.
- <sup>16</sup> -PADILHA, A.F. & AMBROSIO Fº, F. - Técnicas de Análise Microestrutural. 1 ed. Cidade , Ed. Hemun, 1985. 190p.
- <sup>17</sup> - CANEVAROLO Jr., S.V. - Análise Dinâmico-Mecânica para Sistemas Poliméricos - parte 1. Polímeros: Ciência e Tecnologia. São Carlos, Associação Brasileira de Polímeros, 1991. Abr./maio. p.36-42

## **CAPÍTULO 4**

# **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4 - 1. Caracterização inicial do Polipropileno

### 4 -1.1. Espectroscopia no Infravermelho

O polipropileno utilizado neste estudo, foi caracterizado inicialmente por espectroscopia de infravermelho, segundo a metodologia contida no item 3-4.4.2. Neste ensaio foram realizadas análises dos corpos de prova sem e com “annealing”, denominados PPs/ann e PPc/ann., respectivamente .

Os espectros obtidos na caracterização do PPs/ann. e PPc/ann., por espectroscopia de infravermelho com Reflectância Interna Múltipla (MIR) são mostrados na Figura 4-1, que se segue;

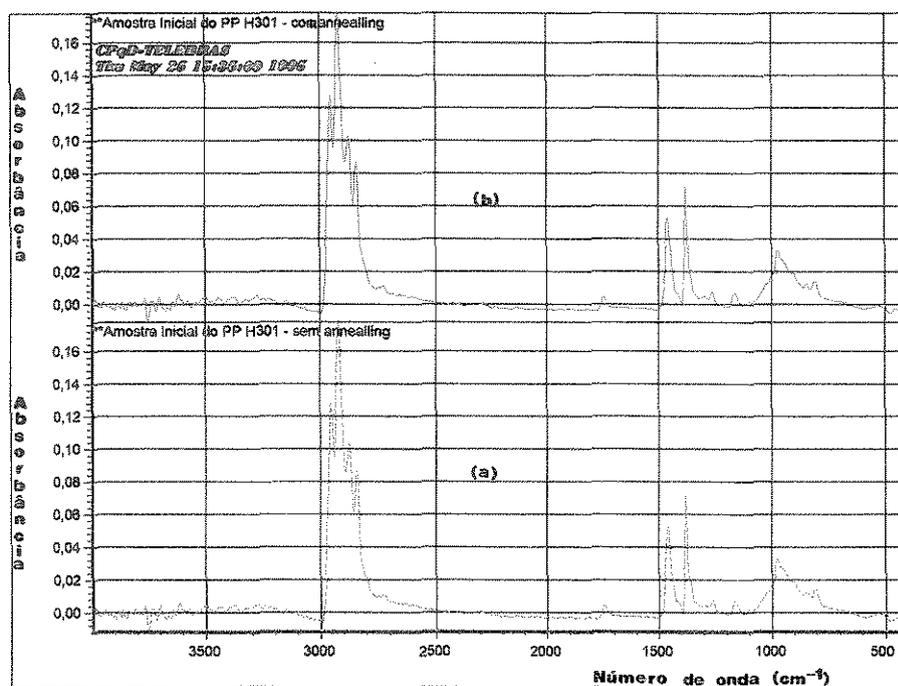


Figura 4-1 : Registro dos espectros de absorção na região do infravermelho das amostras PPs/ann.(a) e PPc/ann. (b); espectros obtidos por MIR.

Pode-se observar que as bandas apresentadas nos espectros de infravermelho, apresentados na Figura 4-1, do polipropileno sem e com “annealing” foram as mesmas, o que mostra que o “annealing” não causou alteração na estrutura no polipropileno isotático, dentro do limite de detecção do equipamento e desta técnica.

Na Tabela 4-1, que se segue, são ilustradas as principais bandas identificadas nos espectrogramas do PP sem e com “annealing” ( vide Figura 4-1) e suas atribuições.

Tabela 4-1 : Identificação das principais bandas de absorção do PPI sem e com “annealing” e suas atribuições<sup>1,2</sup>.

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	Atribuição
2949	muito forte	$\nu_a \text{CH}_3$
2916	muito forte	$\nu_s \text{CH}_2$
2867	forte	$\nu_s \text{CH}_3$
2837	forte	$\nu_s \text{CH}_2$
1742	muito fraca	$> \text{C}=\text{O}$
1454	média	$\delta_s(\text{CH}_3) + \delta_a(\text{CH}_3)$
1376	forte	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1359	ombro	$\delta_a(\text{CH}) ; \nu_a (\text{C-C})$
1261	muito fraca	$\delta_t(\text{CH}_2)$
1166	muito fraca	$\nu_s (\text{C-C})$
997	muito fraca	$r_s(\text{CH}_3)$
972	muito fraca	$r_a(\text{CH}_3) + \nu_s (\text{C-C})$
899	muito fraca	$r_a(\text{CH}_3) ; r_s(\text{CH}_3) ; \nu_a(\text{C-C}) ; \nu_s(\text{C-C})$
840	muito fraca	$r\text{CH}_2$

onde :

$\nu_s$  = deformação axial simétrica

$\nu_a$  = deformação axial assimétrica

$\delta_s$  = deformação angular simétrica

$\delta_a$  = deformação angular assimétrica

$\delta_t$  = deformação angular assimétrica do tipo tesoura

$r_a$  = balanço assimétrico

$r_s$  = balanço simétrico

A intensidade de absorção em  $1742\text{ cm}^{-1}$ , referente aos grupos carbonílas<sup>3</sup> dos ácidos carboxílicos, ésteres, etc., foi muito pequena, não sendo constatado diferença significativa entre as amostras PPs/ann. e PPc/ann. Este fato sugere que o “annealing” foi um processo que não causou degradação no material.

#### 4 - 1.2. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Na análise por HPLC, as amostras de PPs/ann. e PPc/ann. foram preparadas de acordo com o item 3-4.1, e as concentrações dos aditivos presentes estão mostradas na Tabela 4-2, a seguir.

Tabela 4-2 : Resultados das concentrações de estabilizantes presentes no PP, pelos ensaios de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

<b>ESTABILIZANTES</b>	<b>PPs/ann. (%)</b>	<b>PPc/ann. (%)</b>
Irgafos 168 <sup>(*)</sup>	0,08±0,01	0,08±0,03
Irganox 1010 <sup>(**)</sup>	0,024±0,002	0,034±0,006

(\*) antioxidante secundário

(\*\*) antioxidante primário

Pelos tempos de retenção observados nos cromatogramas, foi constatada a presença de apenas dois estabilizantes, citados na Tabela 4 - 2. O Irganox 1010 trata-se de um

antioxidante primário da classe dos fenóis estericamente impedidos, cujo mecanismo de funcionamento é a eliminação do radical formado pela doação de um hidrogênio<sup>4,5</sup>. O Irgafos 168, encontrado nas amostras, é um fosfito orgânico aromático, conhecido como antioxidante secundário ou preventivo, muito utilizado como antioxidante desativador de hidroperóxidos.

Este sistema de estabilização encontrado no PP (Irganox 1010 + Irgafos 168) é considerado um sistema básico de estabilização de processo, sendo os valores de concentração, observados por cromatografia, pequenos em relação ao esperado. A concentração de Irganox 1010 está dentro do erro experimental da técnica. Uma evidência deste fato é que a quantidade de Irganox 1010 no PPc/ann. foi maior que no PPs/ann., o que é uma incoerência, pois após o material sofrer um tratamento térmico, mesmo que em atmosfera inerte, seria esperado um leve consumo de estabilizante e não um aumento na concentração do mesmo, quando comparado com o PPs/ann.

#### **4 - 1.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

Os resultados obtidos nos ensaios térmicos para as amostras de PP sem e com “annealing”, são mostrados na Tabela 4-3, a seguir :

Tabela 4-3 : Resultados médios da caracterização térmica do polipropileno sem e com “annealing”.

ENSAIO	PP s/ ann.	PP c/ ann.
Temperatura de fusão na Condição 1 (°C)	166,8±0,3	166,9±0,7
Cristalinidade na Condição 1 (%)	45,3±0,5	46,6±0,7
Temperatura de fusão na 2 <sup>a</sup> corrida da Condição 2 (°C)	167,1±0,4	168,4±2,9
Cristalinidade na Condição 2 (%)	45,3±0,6	47,6±0,3
Temperatura de fusão pela 2 <sup>a</sup> corrida na Condição 3 (°C)	166,8±0,7	167,0±0,4
Cristalinidade calculada pela 2 <sup>a</sup> corrida na Condição 3 (%)	45,2±0,7	53,5±0,6
Tempo de Indução Oxidativa a 190 °C - ( min.)	4,2±0,6	1,7±0,4

Condições vide item 3.4.2.1

As temperaturas de fusão das amostras de PPs/ann. e PPc/ann. não foram significativamente diferentes e o mesmo comportamento foi observado quanto aos valores de cristalinidade obtidos com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, no DSC. No entanto, a diferença encontrada no comportamento mecânico de PPs/ann. e PPc/ann. (conforme será mostrado no item 4-1.4) motivou uma investigação mais profunda sobre os valores de cristalinidade. Para isso foram alteradas as condições no ensaio de DSC e, para uma velocidade de aquecimento maior (40 °C/min.), foi observado que o valor de cristalinidade para PPc/ann. foi 20 % superior ao do PPs/ann. Para a temperatura de fusão, não foi observada diferença entre as amostras com e sem tratamento térmico nesta velocidade de aquecimento. Estes resultados estão de acordo com o trabalho apresentado por Frontini<sup>6</sup>, o qual mostrou que o ponto de fusão não é influenciado pelo “annealing”. Em nosso trabalho não foi observado o ombro no termograma, atribuído, no mesmo artigo, às

devido aos diferentes tamanhos e/ou grau de perfeição nos cristais. Tanto em nosso trabalho como no de Frontini, foi observado um pico mais estreito e pontiagudo para o PPc/ann., conforme é observado na Figura 4-2, devido ao aumento na perfeição dos cristalitos<sup>6</sup>.

Os resultados de Tempo de Indução Oxidativa (OIT) confirmaram a justificativa dada na análise de HPLC, visto que as amostras com "annealing" apresentaram valores de OIT menores do que sem "annealing", conforme mostra a Figura 4-3. Isto está dentro do esperado pois com tratamento térmico deve haver um leve consumo de estabilizante térmico no PPc/ann.

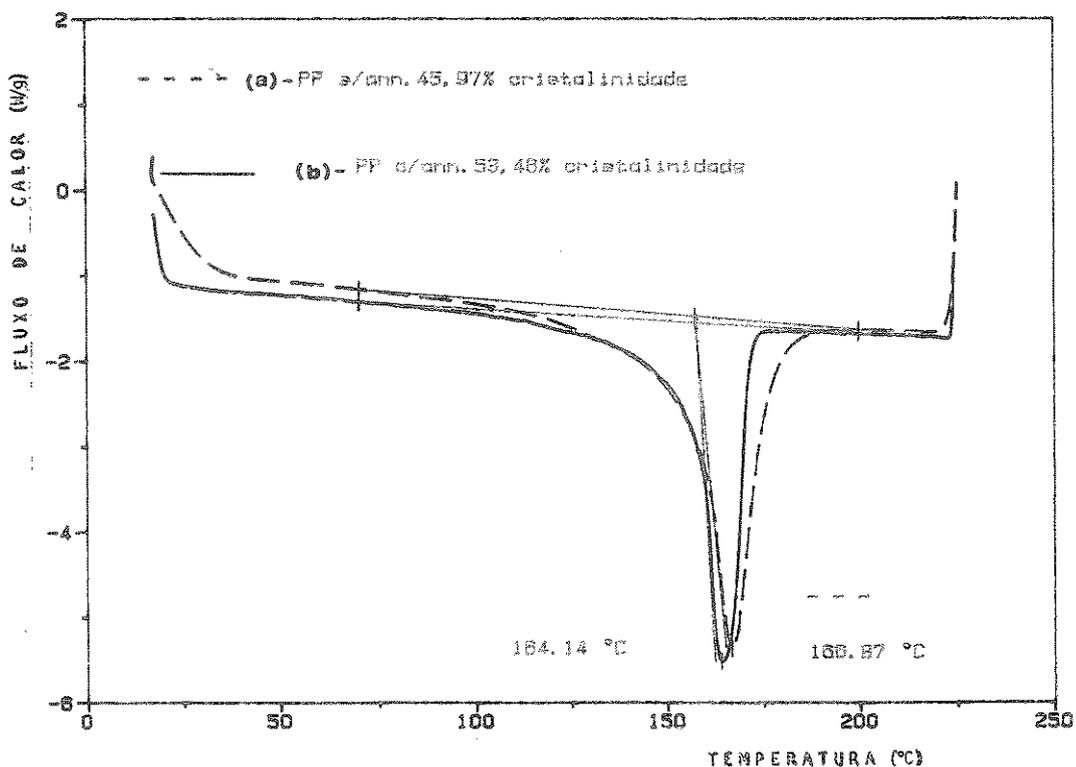


Figura 4-2 : Termogramas obtidos da análise por DSC do PP/ann. (a) e PPc/ann. (b).

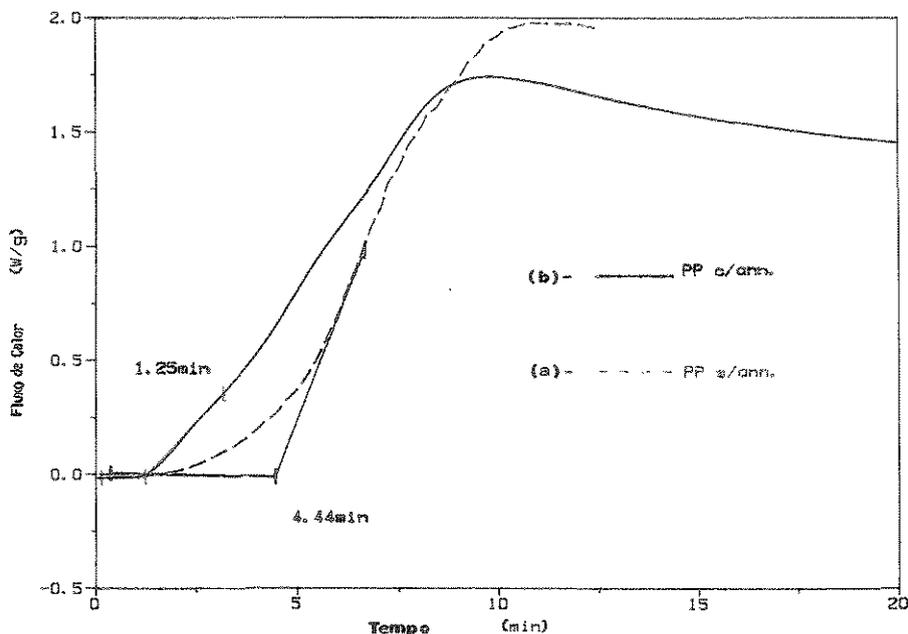


Figura 4-3: Termogramas mostrando os valores de OIT obtidos por DSC para o PPs/ann.(a) e PPc/ann.(b).

#### 4 -1.4. Ensaio Mecânicos

Os resultados e os desvios padrão dos ensaios mecânicos estão apresentados na Tabela 4-4 e foram calculados através das curvas obtidas nos ensaios de tração, conforme método 3-4.3.

Tabela 4-4 : Resultados médios e desvios-pradão dos ensaios mecânicos de PPs/ann. e PPc/ann.

ENSAIOS	PPs/ann.	PPc/ann.
Tensão de tração (MPa)	34,0±0,5	37,4±0,2
Alongamento na ruptura (%)	236±5	32,0±4,7

A Tabela 4 - 4 mostra que, com o tratamento térmico, houve uma variação significativa nas propriedades mecânicas, ou seja, um aumento em torno de 10% na resistência à tração e uma redução de aproximadamente 87% no alongamento na ruptura inicial, atribuídas às variações na porcentagem de cristalinidade e nos tamanhos dos cristais, provocadas pelo tratamento térmico. A redução nos valores de alongamento na ruptura das amostras com “annealing” pode ser explicada, de acordo com BABETO<sup>7</sup> como uma provável relaxação das tensões congeladas, inerentes ao processo de injeção dos corpos de prova. Com a relaxação das tensões, aumenta-se a mobilidade das cadeias, visto por microscopia, e por conseguinte a cristalinidade. Assim, diminuem as regiões amorfas onde ocorrem os deslizamentos das cadeias poliméricas que caracteriza a deformação plástica. Portanto, quanto maior a cristalinidade menor a deformação plástica e conseqüentemente menor o alongamento na ruptura. Outras evidências que são utilizadas para justificar as mudanças nas propriedades mecânicas são apresentadas no item 4-1.5.

Continuando nesta linha, observou-se também um comportamento de fratura diferenciado entre as amostras PPs/ann. e PPc/ann., conforme mostra Tabela 4-5.

Tabela 4-5 : Comportamento de fratura do PPs/ann. e PPc/ann. após ensaio de tração

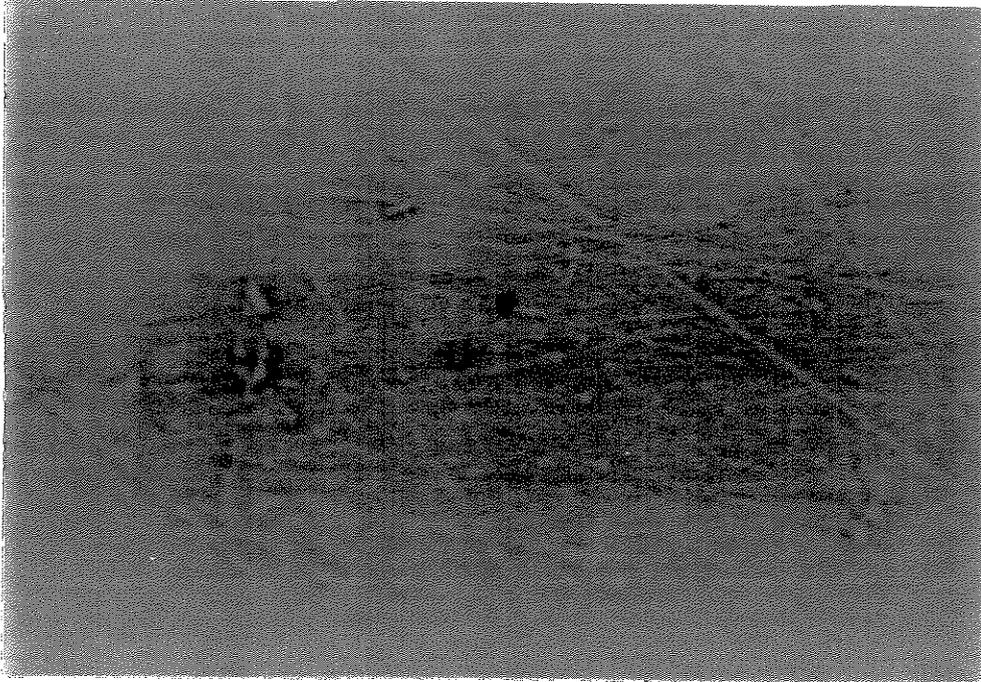
Amostras	Características Observadas	Observações
PPs/ann.	Excessivamente Dúctil	Amostras com alongamento de aproxim. 25 cm
PPc/ann.	Pouco Dúctil	Amostras apresentaram alongamento curto (< 1 cm)

Como pode-se constatar, o PPs/ann. apresentou um comportamento bastante dúctil, sofrendo um alongamento de aproximadamente 25 vezes maior que o PPc/ann., como esperado devido a mudança significativa no teor de cristalinidade da amostra com “annealing”.

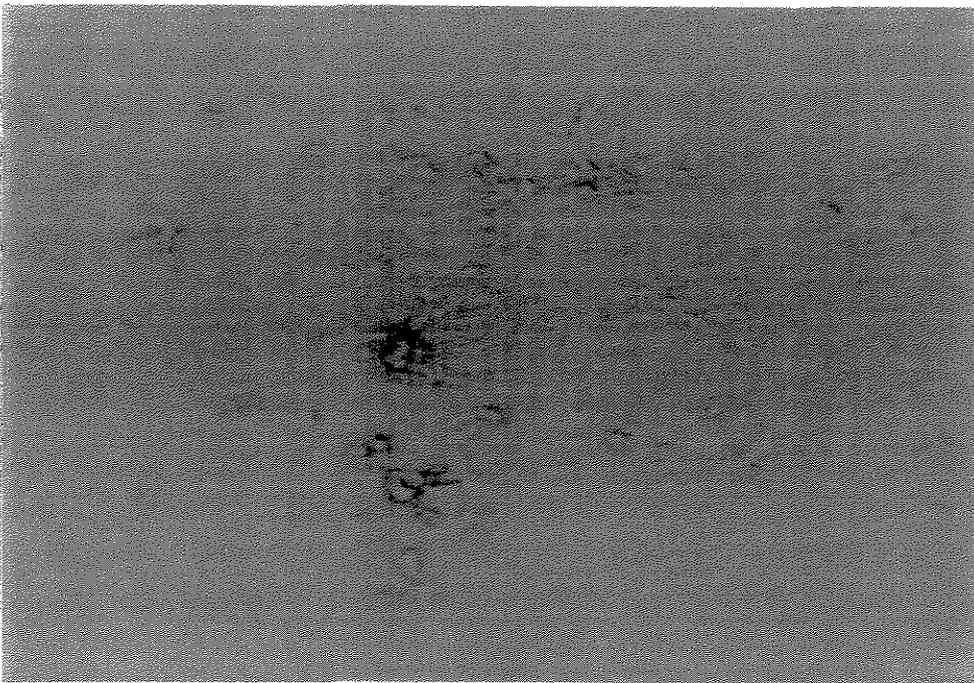
#### **4 -1.5. Microscopias óptica e eletrônica de varredura**

As fotografias obtidas por microscopia óptica das amostras de PPs/ann. e PPc/ann. estão mostradas na Figura 4-4. Como podemos observar, as amostras com “annealing” (b) apresentam um maior número de esferulitos. É conveniente observar aqui que tanto a amostra (a) como a (b), estão riscadas devido à presença de riscos no molde utilizado na etapa de processamento do polímero.

Os estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados através da análise das superfícies bem como das superfícies de fratura do PPs/ann. e PPc/ann., conforme mostrado nos itens 3-4.5.2 e 3-4.5.1, respectivamente. Os resultados obtidos por esta técnica para amostras sem envelhecimento podem ser vistos na Figura 4-5.



(a)



(b)

Figura 4-4 : Fotomicrografias obtidas por microscopia óptica de amostras sem envelhecimento (a)- PPs/ann. e (b)- PPc/ann. com aumento de 100 vezes.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou, de uma maneira mais clara, um maior número de esferulitos nas amostras, como pode ser visto nas Figura 4-5 (a) e (b); revelando um comportamento similar ao observado por microscopia óptica.

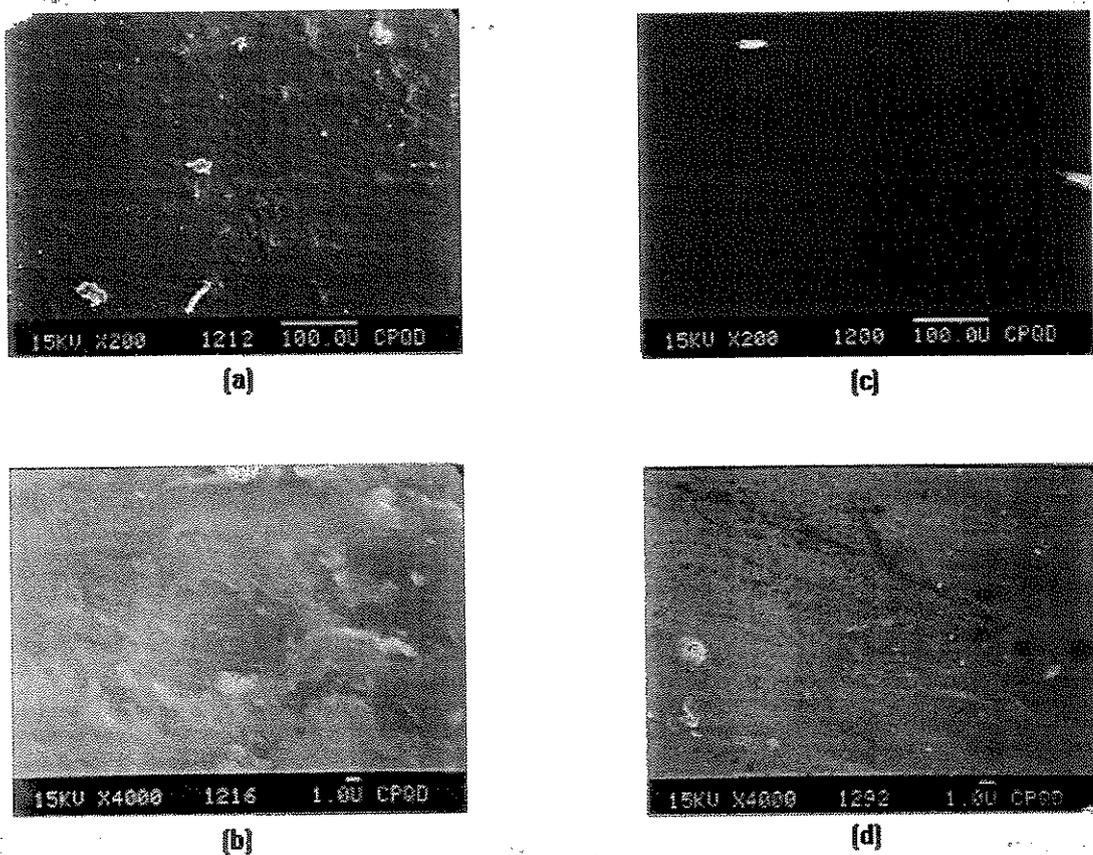


Figura 4-5 : Fotomicrografias obtidas por MEV de amostras de PPI sem envelhecimento; (a) e (b) com "annealing", (c) e (d) sem "annealing".

As fotomicrografias obtidas através de MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração ensaiados, estão mostradas na Figura 4-6, que se segue.

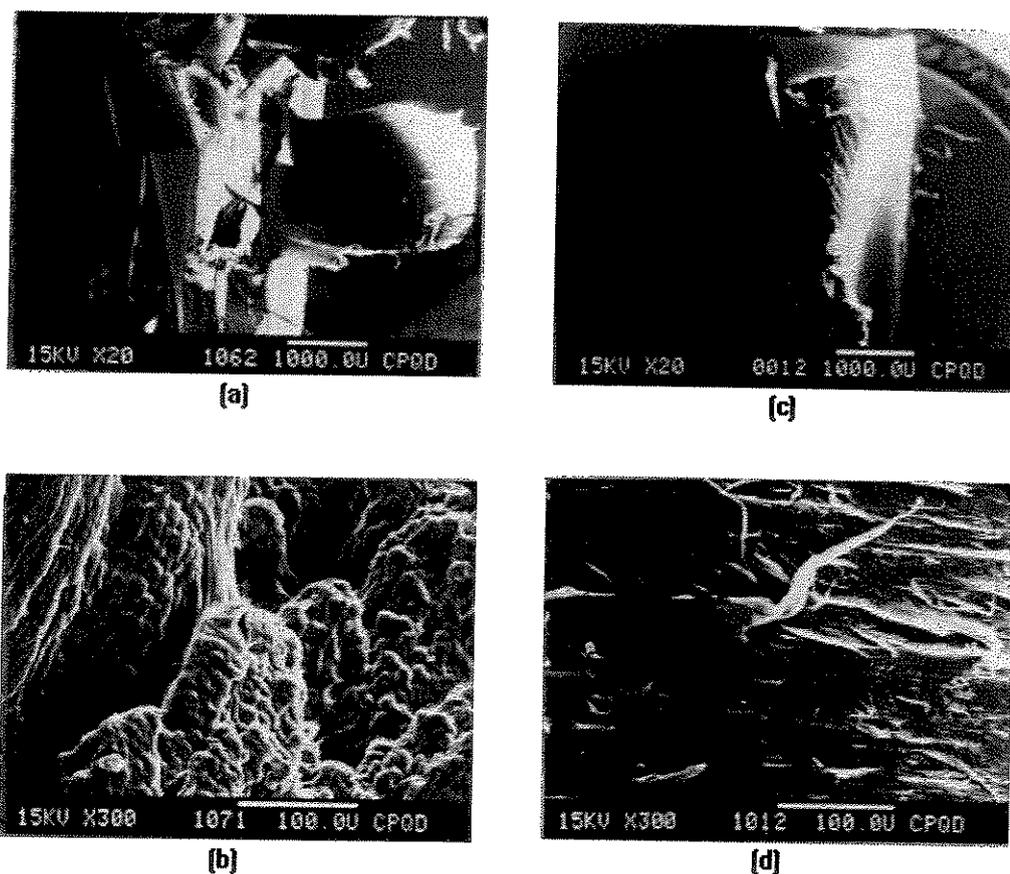


Figura 4-6 : Fotomicrografias de superfícies de fratura do PP obtidas por MEV de amostras sem envelhecimento: sem “annealing” (a), (b) e com “annealing” (c),(d).

Quando são comparadas as Figuras 4-6 (b) e (d), observa-se uma maior organização das cadeias para a amostra PPc/ann. [4-6(d)], enquanto é vista uma morfologia diferente para as moléculas do PPs/ann. [4-6(b)]. Na fotomicrografia 4-6(a), que tem um sistema não organizado para suas cadeias, observa-se uma fratura em diversos sentidos, a qual foi caracterizada como um comportamento dúctil. Já na Figura 4-6(c) é observada uma fratura frágil, o que pode ser atribuído a uma maior orientação das cadeias; isto também será discutido por Análise Dinâmico-Mecânica (item 4-1.6).

#### 4 -1.6. Análise Dinâmico-Mecânica

Os resultados obtidos na caracterização do PPs/ann. e PPc/ann. utilizando a metodologia descrita no item 3 - 4.7, são mostrados na Tabela 4 - 6 e ilustrados na Figura 4-7 e 4-8.

Tabela 4-6 : Valores médios de amortecimento ou tangente de perda ( $\tan \delta$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e módulo de perda ( $E''$ ) para o PPs/ann. e PPc/ann.

	<b>PPs/ann.</b>	<b>PPc/ann.</b>
<b><math>\tan \delta</math></b>	0,0608	0,0585
<b><math>T_g</math> (°C)</b>	15,9	14,3
<b><math>E''</math> (MPa)</b>	108,3	114,8

Conforme foi comentado anteriormente (item 4-1.3), o “annealing” provocou um aumento na cristalinidade e conseqüente mudança nas propriedades mecânicas do

polipropileno. Com o “annealing”, houve uma redução nos valores do amortecimento ou tangente de perda ( $\tan \delta$ ), o que indica que com o tratamento térmico o material dissipa uma menor quantidade de energia quando o mesmo é submetido a uma solitação dinâmica-mecânica para deformá-lo. Em outras palavras estes resultados indicam também que o “annealing” aproxima o material de um comportamento elástico; segundo Ramalho <sup>8</sup>, o material elástico é aquele que quando nele é aplicada uma força aparece uma força em sentido oposto de mesma intensidade, que tende a trazê-lo à sua situação de repouso.

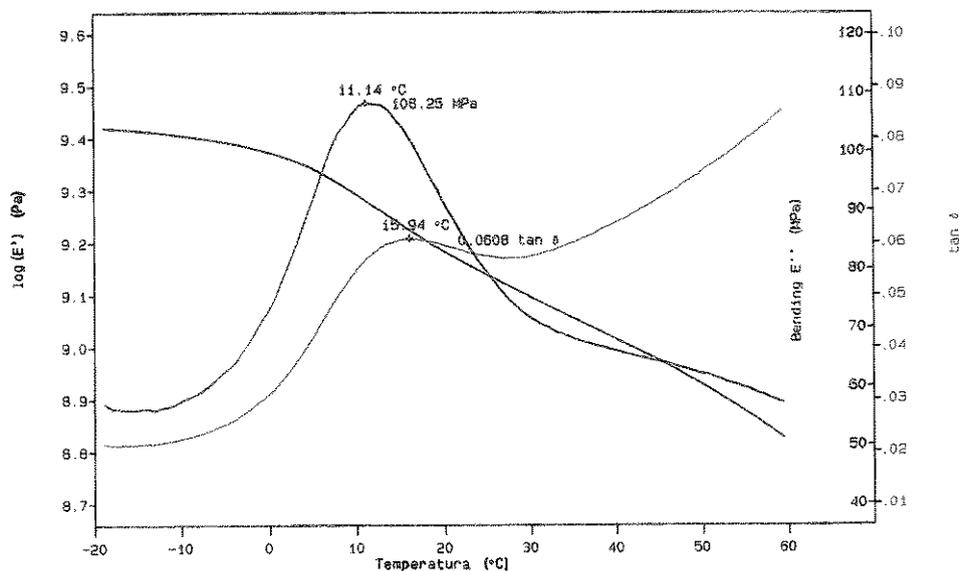


Figura 4-7 : Comportamento do Amortecimento ( $\tan \delta$ ), Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) e Módulo de Perda ( $E''$ ) obtidos no DMTA do PPs/ann; frequência 1 Hz.

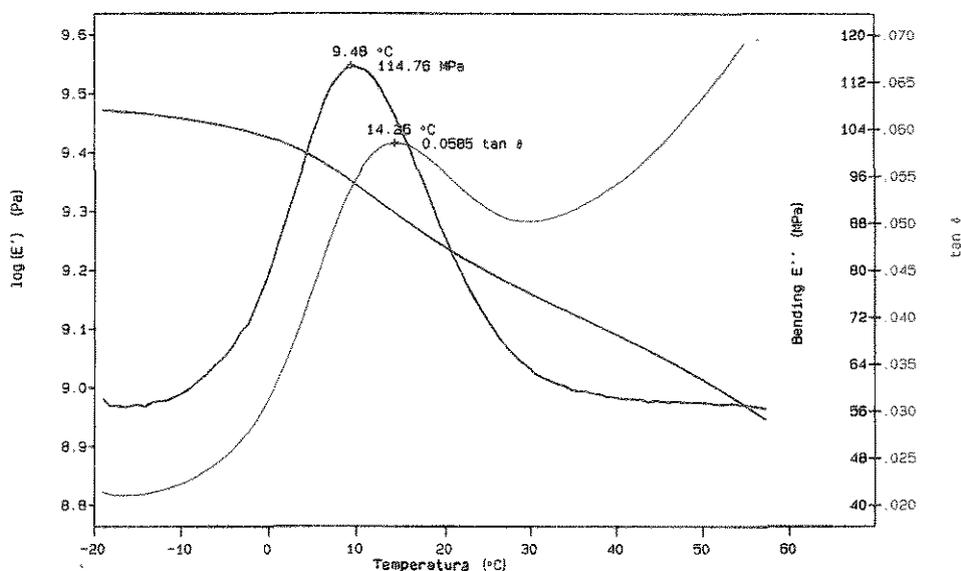


Figura 4-8 : Comportamento do Amortecimento ( $\tan \delta$ ), Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) e Módulo de Perda ( $E''$ ) obtidos no DMTA do PPc/ann.; frequência 1 Hz.

Como pode ser observado, na Tabela 4-6, os valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), determinados através do máximo da curva de  $\tan \delta$ , são menores para as amostras de PPc/ann. do que PP/ann., indicando que há uma maior facilidade na movimentação molecular do PPc/ann. O tratamento térmico tornou o PP mais cristalino ou seja apresentou menor quantidade de fase amorfa, numa estrutura com menor concentração de tensões<sup>9</sup>. Assim é necessária uma quantidade menor de energia para início da mobilidade das cadeias. Portanto, quando os polímeros são submetidos a uma solicitação senoidal, o efeito resposta senoidal no PPc/ann. será mais em fase que no caso do PP/ann. Este menor atraso, do efeito de resposta do PPc/ann., é resultado de um menor tempo para que

ocorram os arranjos moleculares associados ao fenômeno de relaxação das cadeias poliméricas ou segmentos dela, ou ainda de grupos laterais ou parte deles. Assim, a plastificação de uma fase aumenta a mobilidade das cadeias dentro desta fase, reduzindo a sua  $T_g$  e o seu maior teor de cristalinidade reduz o alongamento na ruptura. Este comportamento é de suma importância para explicar a redução drástica do alongamento na ruptura, devido ao fato que quando o material com “annealing” é submetido a uma força, apresenta uma resposta rápida e um comportamento mais elástico<sup>10,11</sup>, minimizando assim os efeitos viscoelásticos durante o ensaio de tração.

Este efeito pode ser influenciado também pelas condições da interface entre a fase amorfa e cristalina, podendo ser maior ou menor, dependendo da qualidade desta.

#### **4 -2. Envelhecimento acelerado em Weather-Ometer**

Após a preparação das amostras para os ensaios de tração e de impacto, seguido do “annealing” dos corpos-de-prova, estes foram furados em suas extremidades e instalados no carrossel do equipamento de Weather-Ometer, conforme mostrado no item 3-4.9.

Um planejamento de retiradas das amostras foi realizado e registrou-se a quantidade de radiação a que as mesmas foram submetidas durante os envelhecimentos, conforme é mostrado na Tabela 4-7, para a condição 1/ 60°C, e na Tabela 4-8 para a condição 2/ 70°C.

Tabela 4-7 : Valores de radiação a que as amostras de PPc/ann. foram submetidas em Weather-Ometer na condição 1.

Nº de ciclos do envelhecimento	Nº de horas de envelhecimento ( h )	Intensidade de radiação acumulada na amostra (Ly)
0,5	96	2,4
1,0	192	4,6
1,5	288	7,2
2,0	384	9,2
2,5	480	11,7
3,0	576	13,9
3,5	672	16,4
4,0	768	18,8
4,5	864	21,2
5,0	960	23,6
5,5	1.056	25,9
6,0	1.152	28,1
7,0	1.344	32,7
9,0	1.728	40,5
10,0	1.920	45,1
11,0	2.112	50,1
15,0	2.880	69,7

Tabela 4-8 : Valores de radiação a que as amostras de PPc/ann. foram submetidas em Weather-Ometer na condição 2/ 70°C.

Nº de ciclos do envelhecimento	Nº de horas de envelhecimento	Intensidade de radiação acumulada na amostra (Ly)
	64	1,6
	128	3,2
1,0	192	4,9
	256	6,5
	320	8,1
2,0	384	9,9
	448	11,4
	512	13,0
3,0	576	14,5
	640	16,3
	704	17,9
4,0	768	20,0
	832	21,0
5,0	960	23,8

Houve uma padronização quanto à disposição dos corpos-de-prova no interior do Weather-Ometer, onde adotou-se que a face envelhecida era sempre a oposta às marcas dos pinos de extração, após injeção. Este procedimento foi uma garantia para que as amostras, após o envelhecimento, fossem submetidas (na mesma face do corpo-de-prova) às doses de radiação citadas anteriormente. Todos os ensaios de acompanhamento do processo degradativo são sensíveis a intensidade de radiação a que as amostras são submetidas e portanto o controle da dose de radiação se faz necessário, uma vez que as possíveis variações das intensidades de radiação nas amostras provocariam alterações nos resultados dos ensaios. Para se obter os valores de intensidade da radiação acumulada, foram acompanhados os valores de cada ciclo no Weather-Ometer, através do painel de controle contido no modelo do equipamento utilizado, e feita a somatória para cada retirada. Um ponto relevante a ser destacado é que as intensidades de radiação medidas são realizadas no comprimento de onda de 340 nm. Para uma padronização deste trabalho, os resultados das propriedades acompanhadas após o envelhecimento, mostrados a seguir, serão citados utilizando-se em paralelo os valores de radiação em Langley (Ly) pois, embora esta não seja uma unidade do Sistema Internacional, a maioria dos trabalhos usualmente utiliza esta unidade<sup>12</sup>.

#### **4 -3. Ensaios dos PPI envelhecidos em Weather-Ometer**

Para melhor comparação e acompanhamento dos resultados dos corpos-de-prova envelhecidos, os mesmos serão citados em sub-item.

#### 4 - 3.1. Alongamento na ruptura (%)

As tabelas 4-9 e 4-10 mostram os valores médios e os desvios padrão para o alongamento na ruptura das amostras de PPI envelhecidos em Weather-Ometer nas condições 1 e 2.

Tabela 4-9 : Valores médios de Alongamento na ruptura (%) e seus respectivos desvios-padrão para o PPI em função da intensidade de radiação recebida durante o envelhecimento em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C.

<b>Intensidade de radiação acumulada na amostra (Ly)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>
0	32±5
2,4	40±8
4,6	28±6
7,2	21±2
9,2	17±5
11,7	10±2
13,9	8,5±0,8
16,4	5,9±0,2
18,8	5,4±0,3
21,2	5±1
23,6	6,8±0,2
25,9	6,4±0,2
28,1	6,1±0,3
32,7	5,8±0,2
40,5	5,7±0,4
45,1	5,1±0,6
50,1	5,2±0,4
69,7	4,4±0,6

Tabela 4-10: Valores médios de Alongamento na ruptura (%) e seus respectivos desvios-padrão para o PPI em função da intensidade de radiação recebida durante o envelhecimento em Weather-Ometer na condição 2/ 70°C.

<b>Intensidade de radiação acumulada na amostra (Ly)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>
0	32±5
1,6	31±7
3,2	23±5
4,9	20±6
6,5	11±2
8,1	9,7±0,7
9,9	8,1±0,4
11,4	8,0±0,6
13,0	7,8±0,2
14,5	7,4±0,5
16,3	7,5±0,5
17,9	7,5±0,4
20,0	7,4±0,8
21,0	8,5±0,4
23,8	8,0±0,3

Na Figura 4-9 é ilustrado o comportamento do alongamento na ruptura sob envelhecimento acelerado em Weather-Ometer nas condições 1 e 2, denominados posteriormente também de 60 e 70 °C, respectivamente.

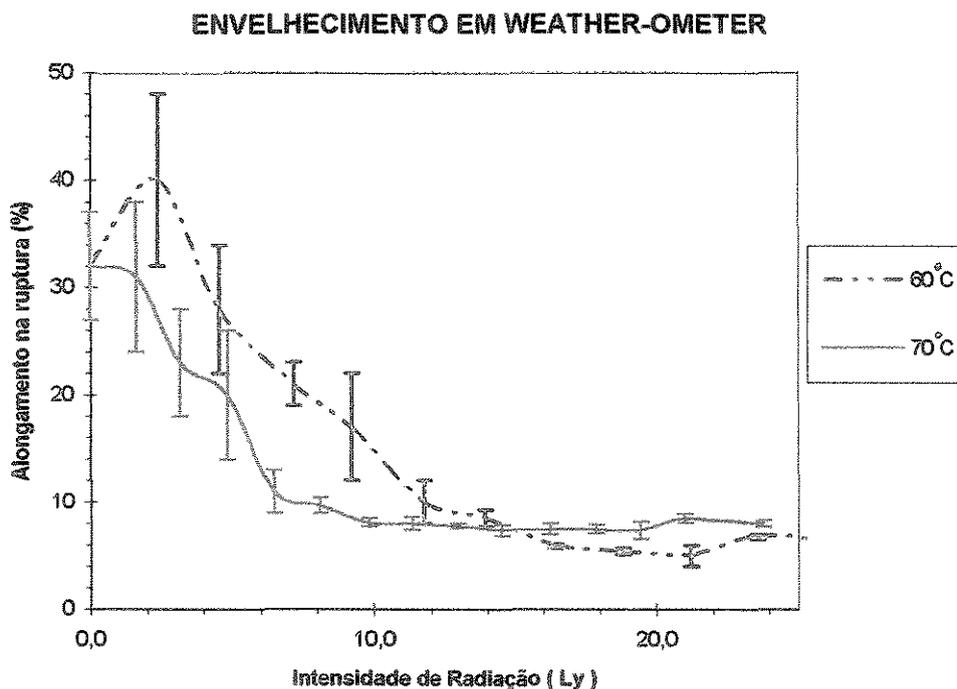


Figura 4-9 : Alongamento na ruptura do PPI sob envelhecimento em Weather-Ometer nas condições 1/ 60°C e 2/ 70 °C.

Com o envelhecimento a 60 °C, ocorreu um pequeno aumento do alongamento na ruptura a 2,4 Ly comparado com o valor inicial. Este aumento no valor de alongamento na ruptura pode ser atribuído ao fato de que, no início do processo de envelhecimento ocorre uma competição entre o mecanismo de cisão e reticulação, sendo que, para temperaturas menores, ocorre uma menor contribuição da cisão. Este fato concorda com DAVID<sup>13</sup>, que diz que a razão entre a cisão e a reticulação é uma função da temperatura. Segundo ele, a temperatura altera a etapa de propagação, no mecanismo de degradação, provocando mudanças nas concentrações de radicais P' e PO' em gaiolas ("clusters"), no interior do polímero, e por isso ocorrendo alterações, como por exemplo na reticulação.

Para o envelhecimento a 70 °C observamos que o processo de oxidação é mais agressivo, pois a curva está deslocada para a esquerda, ou seja, é necessário um menor tempo de envelhecimento para se chegar a um mesmo estado de degradação, quando se comparam os valores de alongamento na ruptura a 60 °C e 70 °C.

Com o envelhecimento há uma redução no alongamento na ruptura, o que está de acordo com QAYYUM & WHITE<sup>o14</sup> que relataram a diminuição nesta propriedade de amostras de PPI sob envelhecimento natural. Eles citaram também que amostras envelhecidas em tempos menores que 1 ano formam um estiramento/estreitamento em forma de pescoço durante o ensaio de tração, enquanto que amostras cujos tempos são maiores que 2 anos apresentam um comportamento de fratura mais frágil, sem a formação do pescoço. Este comportamento foi similar ao encontrado durante o envelhecimento no Weather-Ometer.

#### **4 - 3.2. Resistência à tração na ruptura**

As tabelas 4-11 e 4-12 mostram os valores médios e os desvios padrão para a resistência à tração na ruptura do polipropileno isotático (PPI), envelhecido em Weather-Ometer nas condições 1/ 60 °C e 2/ 70 °C.

Tabela 4-11 : Valores médios de Resistência à tração na ruptura (MPa) e seus respectivos desvios-padrão para o PPI em função da intensidade de radiação recebida durante o envelhecimento em Weather-Ometer na condição 1/ 60 °C.

<b>Intensidade de radiação acumulada na amostra (Ly)</b>	<b>Resistência à tração na ruptura (MPa)</b>
0	37,4±0,2
2,4	35,9±0,2
4,6	37,0±0,2
7,2	37,2±0,4
9,2	36,7±0,1
11,7	35±1
13,9	34±1
16,4	31±2
18,8	29,5±0,7
21,2	28±4
23,6	27,7±0,4
25,9	26,7±0,5
28,1	24,9±0,5
32,7	22,8±0,1
40,5	20,6±0,4
45,1	19±1
50,1	17,2±0,6
69,7	10,7±0,7

Tabela 4-12 : Valores médios de Resistência à tração na ruptura (MPa) e seus respectivos desvios-padrão para o PPI em função da intensidade de radiação recebida durante o envelhecimento em Weather-Ometer na condição 2/ 70 °C.

<b>Intensidade de radiação acumulada na amostra (Ly)</b>	<b>Resistência à tração na ruptura (MPa)</b>
0	37,4±0,2
1,6	37,2±0,2
3,2	36,2±0,6
4,9	36,0±0,7
6,5	34±2
8,1	34±2
9,9	30±2
11,4	29±2
13,0	28±1
14,5	27±1
16,3	25,0±0,6
17,9	24,8±0,9
20,0	22,9±0,4
21,0	22,1±0,4
23,8	21,6±0,4

Na Figura 4-10 é ilustrado o comportamento da Resistência à tração na ruptura do PPI sob envelhecimento acelerado em Weather-Ometer nas condições 1/ 60 °C e 2/70°C.

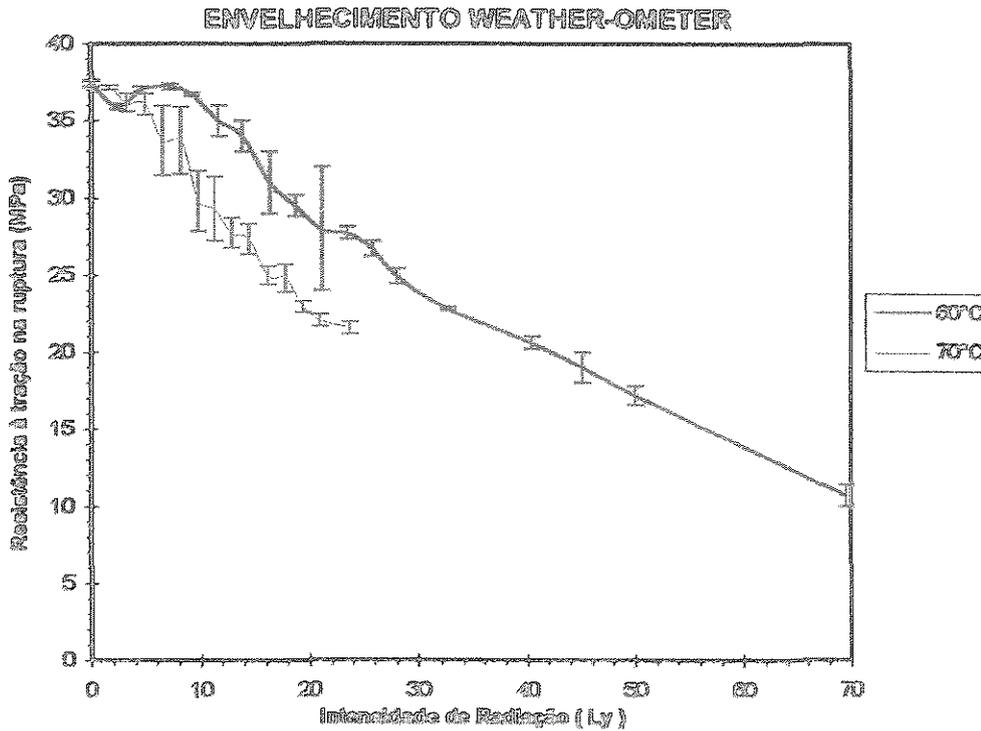


Figura 4-10 : Valores de Resistência à tração na ruptura do PPI sob envelhecimento em Weather-Ometer nas condições 1 / 60 °C e 2 / 70 °C.

Segundo a Figura 4-10 e as Tabelas 4-11 e 4-12 apresentadas, pode-se observar um comportamento decrescente na propriedade de resistência à tração na ruptura com o envelhecimento no Weather-Ometer. É observado também que a variação desta propriedade é menos significativa do que a do alongamento na ruptura, o que está em concordância com a literatura<sup>15,16,17, 63</sup>, no entanto os desvios-padrão apresentados por esta propriedade foram menores do que os do alongamento na ruptura.

A resistência à tração na ruptura mostrou também que o envelhecimento a 70 °C foi mais agressivo do que a 60 °C, conforme observado na Figura 4 -10 e constatado nos resultados de alongamento na ruptura.

#### 4 - 3.3. Módulo de Elasticidade em tração

A seguir são apresentadas as Tabelas 4-13 e 4-14 contendo os resultados médios de Módulo de Elasticidade e seus respectivos desvios-padrão do PPI envelhecido em Weather-Ometer nas condições 1 e 2. Estes dados são ilustrados na Figura 4-11.

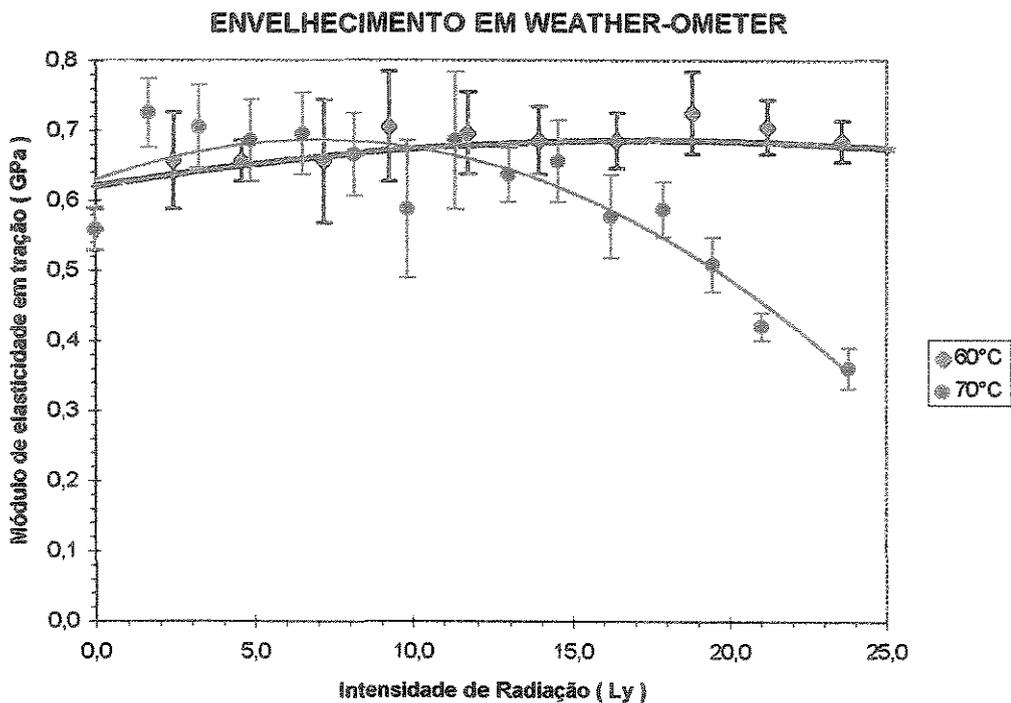


Figura 4-11 : Curvas de Módulo de Elasticidade para o PPI envelhecido em Weather-Ometer nas condições 1 / 60 °C e 2 / 70 °C.

Tabela 4-13 : Valores médios de Módulo de Elasticidade (GPa) e seus respectivos desvios-padrão para o PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C.

<b>Intensidade de radiação acumulada na amostra (Ly)</b>	<b>Módulo de Elasticidade (GPa)</b>
0	0,56±0,03
2,4	0,66±0,07
4,6	0,66±0,03
7,2	0,66±0,09
9,2	0,71±0,08
11,7	0,70±0,06
13,9	0,69±0,05
16,4	0,69±0,04
18,8	0,73±0,06
21,2	0,71±0,04
23,6	0,69±0,03
25,9	0,65±0,06
28,1	0,65±0,03
32,7	0,60±0,04
40,5	0,53±0,04
45,1	0,53±0,01
50,1	0,50±0,01

Tabela 4-14 : Valores médios de Módulo de Elasticidade (GPa) e seus respectivos desvios-padrão para o PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 2 / 70°C.

<b>Intensidade de radiação acumulada na amostra (Ly)</b>	<b>Módulo de Elasticidade (GPa)</b>
0	0,56±0,03
1,6	0,73±0,05
3,2	0,71±0,06
4,9	0,69±0,06
6,5	0,70±0,06
8,1	0,67±0,06
9,9	0,6±0,1
11,4	0,7±0,1
13,0	0,64±0,04
14,5	0,66±0,06
16,3	0,58±0,06
17,9	0,59±0,04
20,0	0,51±0,04
21,0	0,42±0,02
23,8	0,36±0,03

Através das curvas de tendências do módulo de elasticidade em tração, apresentadas na Figura 4-11, observa-se inicialmente que, com o envelhecimento a 70°C, há um enrijecimento do material, ou seja, um aumento do módulo de elasticidade em tração; após este aumento, há uma queda acentuada. Em Weather-Ometer a 60 °C, é observado apenas um leve aumento no módulo durante todo o envelhecimento. Estes comportamentos evidenciam também maior agressividade no envelhecimento à temperatura de 70 °C, quando comparado com o de 60 °C, bem como mostram que durante o processo degradativo ocorre um leve enrijecimento do PPI e em seguida uma redução no módulo de elasticidade em tração.

#### **4 - 3.4. Resistência ao Impacto**

Na avaliação da resistência ao envelhecimento de polímeros os valores de resistência ao impacto são comumente empregados. As Tabelas 4-15 e 4-16 mostram os valores médios com os respectivos desvios-padrão do ensaio de resistência ao impacto, para o PPI envelhecido em Weather-Ometer nas condições 1 / 60 °C e 2 / 70 °C.

Tabela 4-15 : : Valores médios de Resistência ao Impacto (J/m) e seus respectivos desvios-padrão para o PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C.

<b>Intensidade de radiação acumulada na amostra (Ly)</b>	<b>Resistência ao Impacto (J/m)</b>
0	27±2
2,4	22±2
4,6	20±2
7,2	20±3
9,2	20±2
11,7	19±2
13,9	19±2
16,4	17±1
18,8	17±1
21,2	16±2
23,6	15±2
28,1	14±1
32,7	13±1
40,5	11±1
45,1	10±1
50,1	9±1
69,7	6±1

Tabela 4-16 : Valores médios de Resistência ao Impacto (J/m) e seus respectivos desvios-padrão para o PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 2 / 70°C.

<b>Intensidade de radiação acumulada na amostra (Ly)</b>	<b>Resistência ao Impacto (J/m)</b>
0	27±2
1,6	23±2
3,2	19±2
4,9	18±1
6,5	14±1
8,1	13±1
9,9	13±1
11,4	11±1
13,0	10±1
14,5	9±1
16,3	9±1
17,9	8±1
20,0	8±1
21,0	6±2
23,8	6±1

Na Figura 4-12 que se segue são mostradas as curvas dos resultados de resistência ao impacto versus radiação acumulada do PPI.

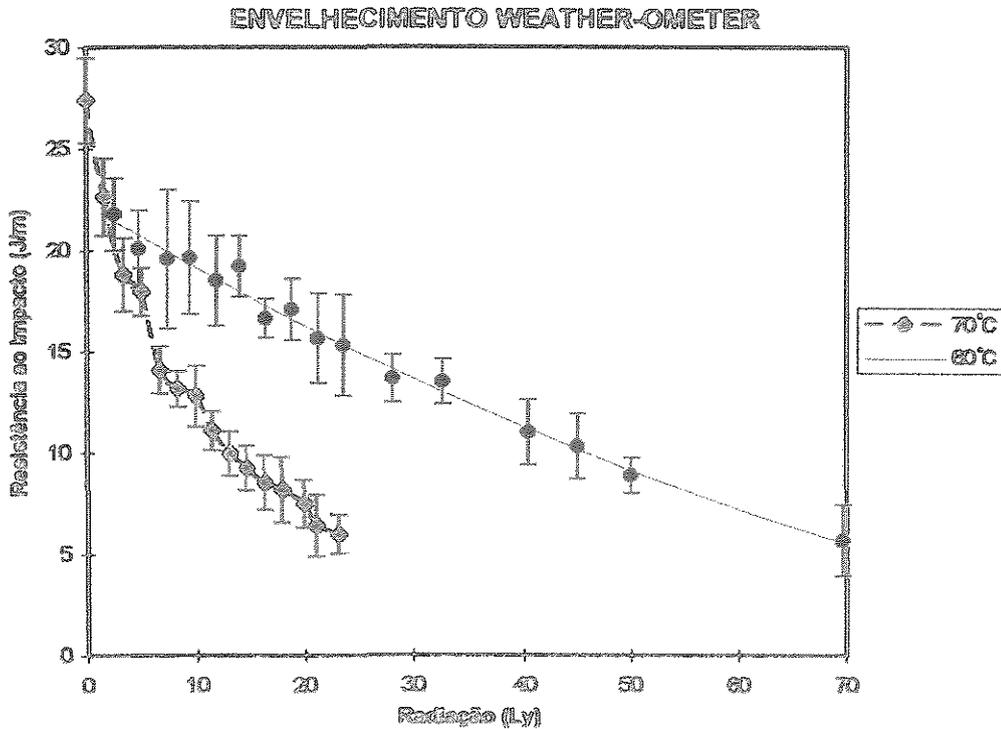


Figura 4-12 : Curvas de Resistência ao Impacto para o PPI envelhecido em Weather-

Ometer nas condições 1/ 60 °C e 2 / 70°C.

Quando foi feita a comparação do tempo de indução que a resistência ao impacto apresentou durante o envelhecimento, com as outras propriedades, constatou-se que o mesmo não foi o mais indicado para detectar as modificações causadas pelo envelhecimento. Dentre as propriedades mecânicas o valor do alongamento na ruptura foi o que mais cedo mostrou mudança com o envelhecimento no Weather-Ometer. Os valores de

desvios-padrão encontrados no ensaio de resistência ao impacto são considerados pequenos, isto provavelmente devido ao critério cuidadoso de posicionamento dos corpos de prova durante o ensaio, bem como uma maior uniformidade do entalhe, obtido com a passagem de um estilete<sup>18</sup>.

Pela Figura 4-12, é constatada também, como esperado neste trabalho, a maior severidade do envelhecimento em Weather-Ometer utilizando à temperatura de 70 °C, pela perda rápida da propriedade mostrada no perfil obtido.

#### **4 - 3.5. Espectroscopia no Infravermelho**

Os resultados obtidos neste ensaio ilustram as modificações estruturais ocorridas na superfície do PPI envelhecido em Weather-Ometer. Esta análise, como citado anteriormente, é tida como uma caracterização superficial, uma vez que, quando considerado um filme polimérico com uma determinada espessura, a concentração dos compostos carbonílicos oriundos dos processos degradativos diminui com o aumento efetivo da profundidade do polímero. Assim, visando entender as mudanças estruturais ocorridas durante o envelhecimento, utilizou-se esta técnica apenas em uma condição no Weather-Ometer. Na Tabela 4-17 são mostrados os valores de índice de carboníla durante o envelhecimento em Weather-Ometer na condição 1/ 60 °C, realizados conforme item 3-4.4. Neste trabalho procurou-se acompanhar a variação dos valores de índice de carboníla durante o envelhecimento na condição 1/ 60 °C, apenas para se conhecer as mudanças estruturais ocorridas durante o envelhecimento acelerado.

Tabela 4-17: Valores médios de Índice de Carbonila e seus respectivos desvios-padrão para o PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1 / 60°C.

<b>Intensidade de radiação acumulada na amostra (Ly)</b>	<b>Índice de Carbonila</b>
0	0,06±0,01
2,4	0,38±0,01
4,6	0,69±0,09
7,2	0,42±0,01
9,2	0,48±0,06
11,7	0,4±0,1
13,9	0,36±0,09
16,4	0,36±0,09
18,8	0,43±0,06
21,2	0,46±0,04
23,6	0,4±0,1
25,9	0,43±0,02
28,1	0,44±0,02
32,7	0,40±0,08
40,5	0,44±0,06
45,1	0,48±0,04
50,1	0,41±0,05
69,7	0,49±0,07

## ENVELHECIMENTO EM WEATHER-OMETER

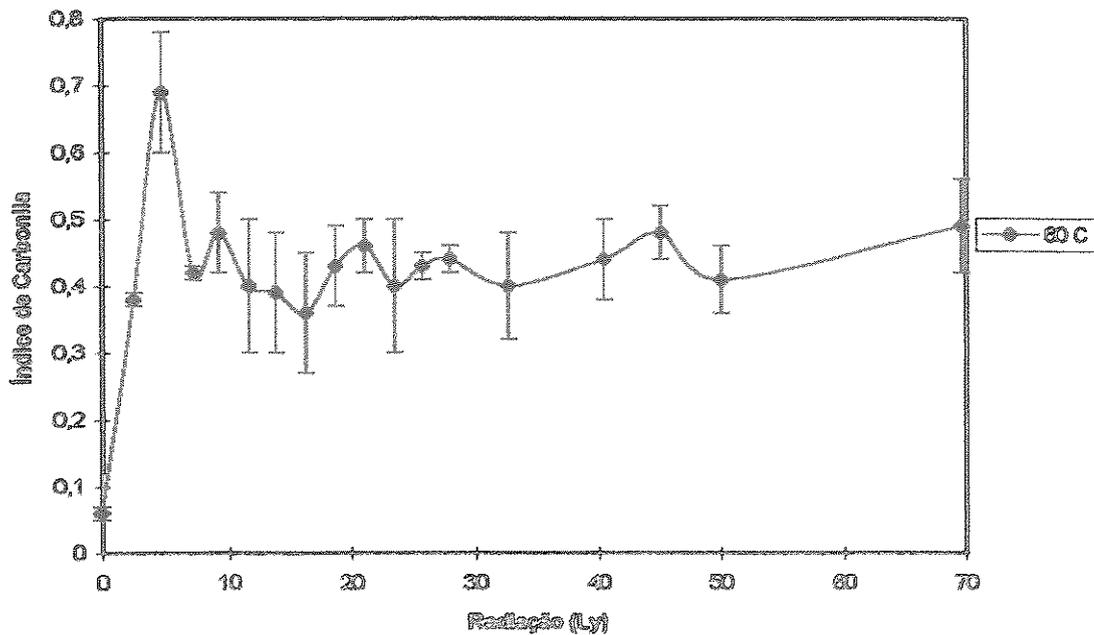


Figura 4-13 : Curva dos valores médios e seus respectivos desvios-padrão do Índice de Carbonila para o PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1 / 60 °C.

Estes resultados mostram que ocorre a formação de compostos carbonílicos já no início do envelhecimento. Na Figura 4-13 observa-se que existe um máximo na curva por volta de 4,6 Ly e em seguida uma diminuição para um patamar com índice de carbonila em torno de 0,4. Esta redução pode ser explicada pela migração dos compostos carbonílicos formados na superfície para o interior do polímero, sendo que há a estabilização em um patamar, onde ocorre uma saturação de compostos carbonílicos na superfície das amostras. Outro ponto relatado por RANBY & RABEK<sup>19</sup> é a volatilização dos compostos carbonílicos formados durante o processo degradativo do PP. Este efeito já foi investigado quando os produtos voláteis formados foram extraídos sob vácuo ou mesmo pela remoção com isopropanol. Outra hipótese é que, quando há uma grande concentração dos

compostos carbonílicos, parte dos mesmos são removidos fisicamente pelo “spray” de água, durante o envelhecimento no Weather-Ometer<sup>20</sup>.

Pela Figura 4-13 observa-se que o índice de carboníla é o resultado que mais cedo evidencia a ocorrência de um processo degradativo. Isto está de acordo com alguns autores<sup>21,03,22</sup>, que justificam esta evidência pelo fato que os grupos cetonas e hidroperóxidos quando fotolisados produzem os radicais livres, considerados os precursores do processo degradativo. Um ponto importante que é destacado, por estes mesmos autores, é que os hidrocarbonetos, como por exemplo o PPI, seriam indefinidamente estáveis à radiação solar, uma vez que os mesmos são “transparentes” a comprimentos de onda menores que 290 nm. No entanto, quando os hidrocarbonetos contem grupos cetonas e hidroperóxidos, oriundos tanto do início do processo degradativo como da etapa de processamento, absorvem na faixa do ultravioleta, do espectro solar, o que causa uma aceleração no processo degradativo, com posterior modificações nas propriedades macroscópicas, como por exemplo as propriedades mecânicas.

#### **4 - 3.6. Análise Dinâmico-Mecânica**

A Análise Dinâmico-Mecânica (DMTA) é uma técnica três ordens de grandeza superior a uma técnica de análise térmica convencional<sup>23</sup>, no que tange ao limite de detecção. Assim, a técnica de DMTA foi utilizada para investigar as modificações estruturais ocorridas durante o processo de envelhecimento em Weather-Ometer, tanto a 60°C como a 70 °C.

Nas Tabelas 4-18 e 4-19, mostradas a seguir, estão apresentados os valores médios do Módulo de Perda ( $E''$ ) e do Amortecimento ( $\tan \delta$ ).

Tabela 4-18 : Valores médios de Módulo de Perda ( $E''$ ) e Amortecimento ( $\tan \delta$ ) para o PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C.

Intensidade de radiação acumulada na amostra (Ly)	Módulo de Perda $E''$ (MPa)	Tg, calculado por $E''$ (°C)	Amortecimento, $\tan \delta$ .	Tg, calculado por $\tan \delta$ (°C)
0	139,9	10,8	0,0587	14,1
2,4	122,9	10,0	0,0560	13,3
7,2	135,2	11,0	0,0549	14,3
18,8	122,9	11,0	0,0498	14,2
50,1	75,1	11,0	0,0501	14,3

Tabela 4-19 : Valores médios de Módulo de Perda ( $E''$ ) e Amortecimento ( $\tan \delta$ ) para o PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 2/70°C.

Intensidade de radiação acumulada na amostra (Ly)	Módulo de Perda $E''$ (MPa)	Tg, calculado por $E''$ (°C)	Amortecimento, $\tan \delta$ .	Tg, calculado por $\tan \delta$ (°C)
0	139,9	10,8	0,0587	14,1
1,6	119,0	9,8	0,0600	13,0
3,2	126,5	9,7	0,0580	12,9
6,5	111,5	10,7	0,0568	13,9
8,1	111,1	10,6	0,0541	13,0
13,0	84,3	9,9	0,0533	13,0
16,3	80,3	9,8	0,0528	13,1
23,8	68,5	9,9	0,0535	13,9

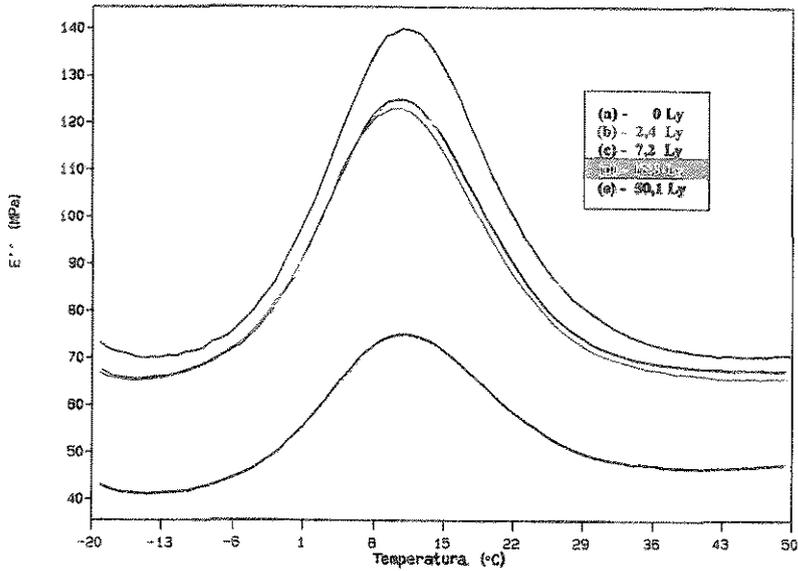


Figura 4-14 : Curva de  $E''$  em função da temperatura para PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1/60 °C.

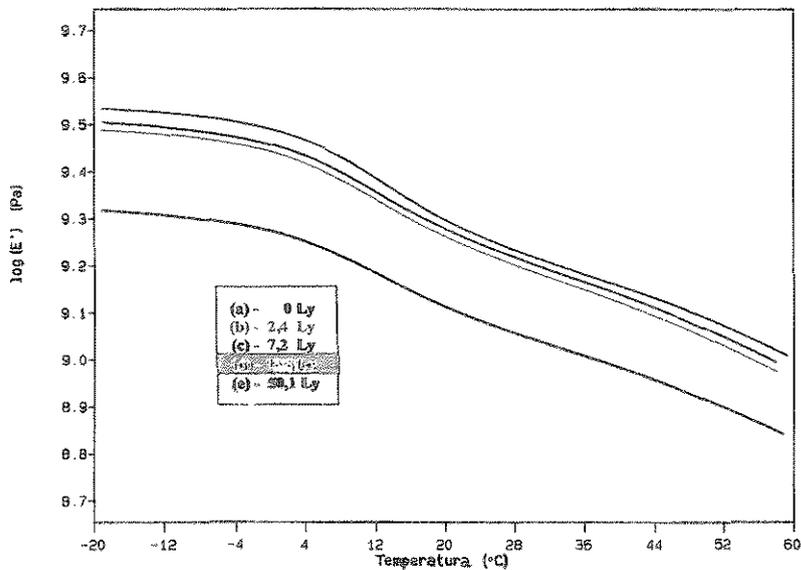


Figura 4-15 : Curva de  $E'$  em função da temperatura para PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1/60 °C.

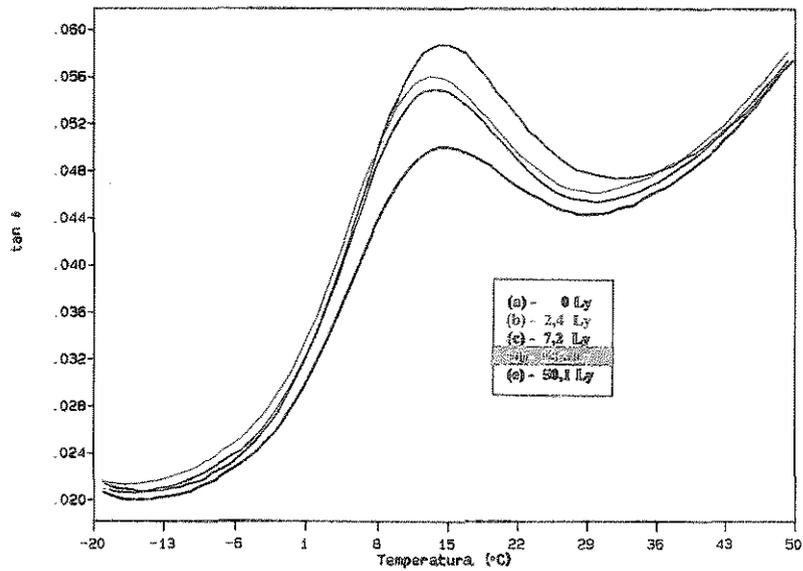


Figura 4-16 : Curva de  $\tan \delta$  em função da temperatura para PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1 /  $60^{\circ}\text{C}$ .

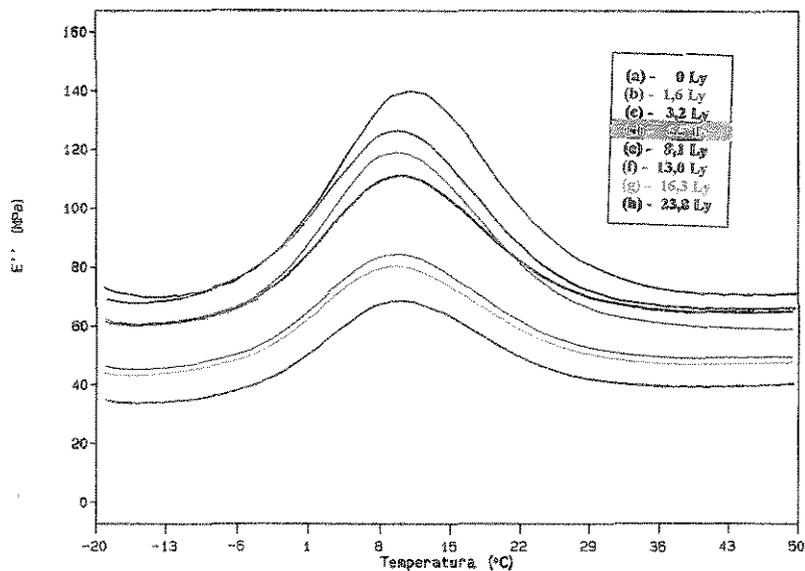


Figura 4-17 : Curva de  $E''$  em função da temperatura para PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 2 /  $70^{\circ}\text{C}$ .

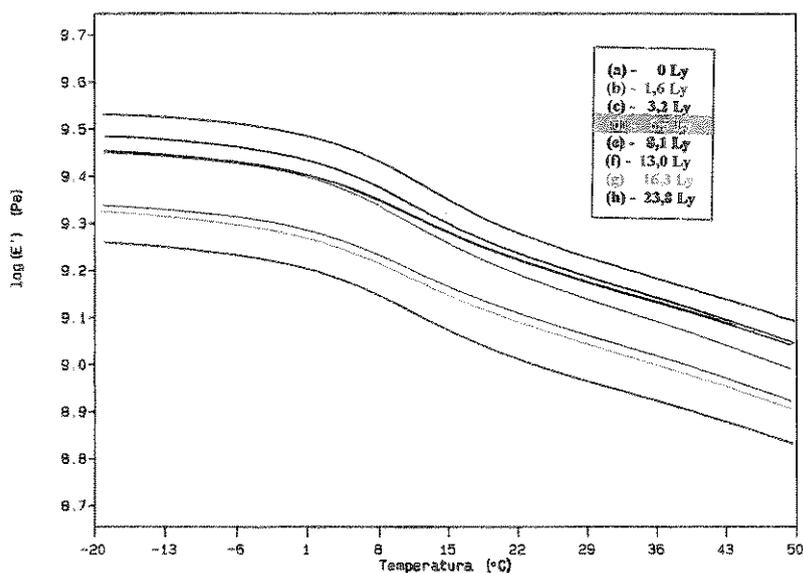


Figura 4-18 : Curva de  $E'$  em função da temperatura para PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 2 / 70  $^{\circ}\text{C}$ .

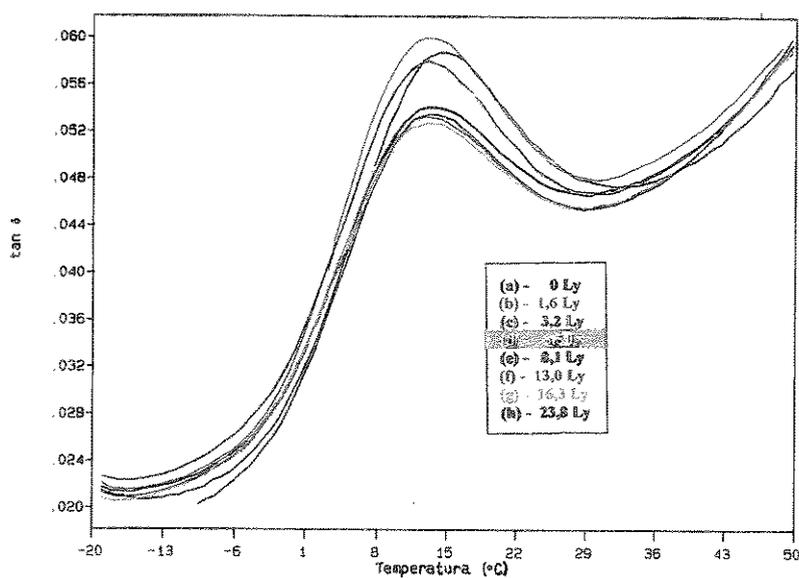


Figura 4-19 : Curva de  $\tan \delta$  em função da temperatura para PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 2 / 70  $^{\circ}\text{C}$ .

Considerando que as transições  $\alpha$  ocorridas no PPI são atribuídas à principal transição da fase amorfa, ou seja  $T_g$ , podem-se obter informações de forma indireta quanto ao comportamento da cristalinidade do material através das análises de DMTA<sup>24</sup>. Os resultados apresentados na Tabela 4-18 e das Figuras 4-14 e 4-16, referentes ao envelhecimento em Weather-Ometer na condição 1 (60°C), mostram que de uma maneira em geral, os valores de temperatura de transição vítrea, determinadas através do máximo das curvas de Módulo de Perda ( $E''$ ) e Amortecimento ( $\tan\delta$ ) em função da temperatura, se mantiveram constantes. No entanto, a amostra submetida à radiação de 2,4 Ly mostrou um  $T_g$  menor que o valor da amostra inicial. Embora inicialmente espera-se uma mudança nos valores de  $T_g$  com o envelhecimento, conforme relata BERTILSSON<sup>25</sup> em seu trabalho, no entanto TURI<sup>26</sup> diz que, de uma maneira geral, a variação no peso molecular não provoca necessariamente uma mudança significativa nos valores de  $T_g$ , conforme é observado em nossos resultados.

Para a condição 2/70°C, não ocorreu uma grande variação na  $T_g$ , sendo que houve uma maior instabilidade da temperatura de transição vítrea com o envelhecimento.

Os valores de  $\tan \delta$ , ou seja o amortecimento, das amostras envelhecidas em Weather-Ometer na condição 1 e 2, conforme ilustrado nas Figuras 4-16 e 4-19 e Tabelas 4-18 e 4-19, diminuíram à medida que houve aumento no tempo de envelhecimento. Isto indica que o material com maior tempo de envelhecimento, quando submetido a uma tensão, dissipa uma menor quantidade de energia, ou seja, o material se torna mais elástico. Assim, quando o material se torna mais elástico, este exige um menor tempo para uma resposta quando está colocado sob tensão. Como consequência, pode-se esperar uma

redução dos resultados de alongamento na ruptura das amostras com o envelhecimento. Este comportamento mecânico foi verificado em nossos resultados e concordaram com os de WETTON<sup>27</sup> que diz também que todos os estados de transição não estão em equilíbrio e sofrem mudanças nas propriedades, sendo que em alguns momentos pode não estar ocorrendo somente uma degradação química. Algumas mudanças são devidas, ao que é chamado por WETTON de “envelhecimento físico”. A maior característica deste fenômeno é que, o material sofre uma mudança reversível quando o mesmo é aquecido acima de  $T_g$  e resfriado para o estado vítreo. Isto pode no mínimo ser interpretado superficialmente como uma perda de volume livre. O envelhecimento físico é portanto, segundo WETTON, um fenômeno geral que provoca uma mudança drástica nas propriedades durante o envelhecimento físico; o  $T_g$ , obtido pelo Módulo de Perda ( $E''$ ), fica mais instável e o  $\tan \delta$  diminui.

Na Figura 4-15, onde é mostrado a Curva de  $E'$  em função da temperatura para PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C, pode-se observar que até 7,2 Ly há uma redução nos valores do  $E'$ , também verificada para as radiações de 18,8 Ly e 50,1 Ly uma visível mudança no comportamento das curvas. Para a condição 2 / 70°C, foi observado o mesmo comportamento no envelhecimento das amostras, sendo que a mudança nas curvas ocorreu para 6,5 Ly e 8,1 Ly.

Os valores de módulo de perda, obtidos das curvas de  $E''$  em função da temperatura, mostradas na Figura 4-14 e apresentadas na Tabela 4-18 para condição 1, sofrem uma redução com o aumento do processo de envelhecimento. Isto indica que as amostras, quanto mais envelhecidas, ao serem submetidas a uma tensão dissipam uma

---

menor quantidade de energia, ou seja o material se torna mais elástico. Este comportamento também é observado para a condição 2, ilustrado pela Figura 4-17 e Tabela 4-19.

#### **4 - 3.7. Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura**

As técnicas de microscopia foram muito importantes para a investigação da morfologia do PPI, quando submetido ao envelhecimento em Weather-Ometer. Os resultados obtidos pelas microscopias óptica e eletrônica de varredura (MEV) serão mostrados a seguir em dois itens : Análise Superficial e Análise de Superfície de Fratura.

##### **4 - 3.7.1. Análise Superficial do PPI envelhecido em Weather-Ometer**

Neste item serão mostrados os resultados das análises realizadas nas superfícies dos corpos-de-prova antes do ensaio de resistência ao impacto dos mesmos. Na Figura 4-20 é mostrada a fotomicrografia obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 2,4 Ly em Weather-Ometer.

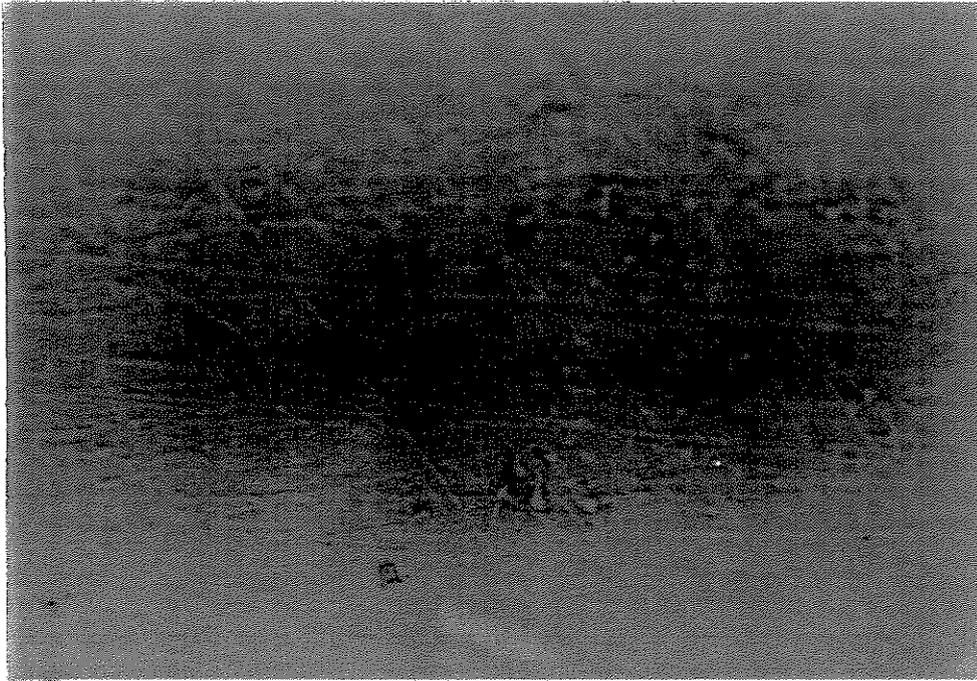
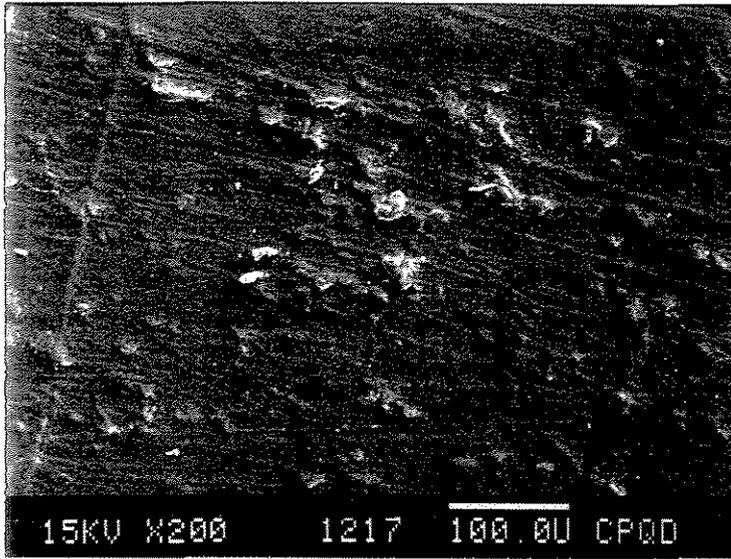
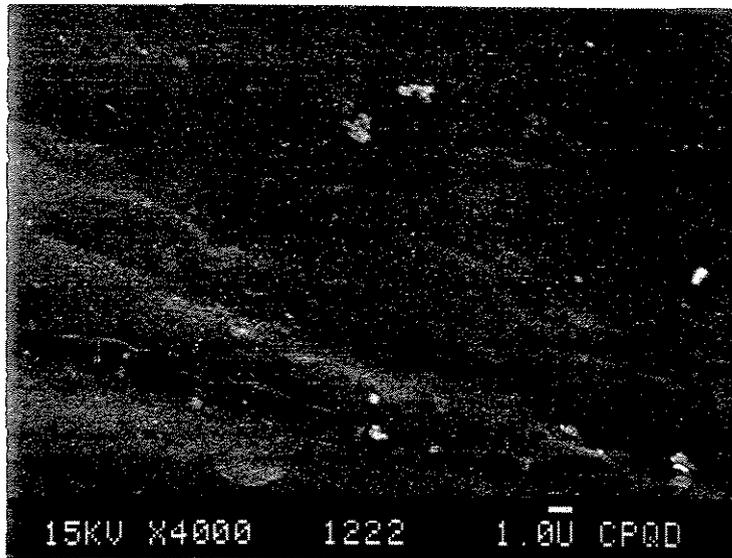


Figura 4-20 : Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 2,4 Ly em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C.

Para complementar a análise realizada com microscopia óptica, a mesma amostra foi melhor investigada por MEV, e os resultados obtidos são mostrados na Figura 4-21 (a) e (b).



(a)



(b)

Figura 4-21 : Fotomicrografias obtidas por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 2,4 Ly em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C, com aumento de : (a) 200 vezes e (b) 4000 vezes.

A fotomicrografia da Figura 4-20, mostra que a amostra não apresentou trincas provocadas pelo envelhecimento. É observado também, pelas Figuras 4-21 (a) e (b), que nesta etapa do envelhecimento não ocorreu alteração na morfologia do material, quando comparado com a amostra inicial [Figura 4-5 (a) e (b)]. Na temperatura de 60°C ou seja condição 1, as amostras envelhecidas com 9,2 Ly, conforme ilustra a Figura 4-22 utilizando microscopia óptica e as Figuras 4-23 e 4-24 por MEV, e as amostras expostas à uma intensidade de radiação maior, mostraram o aparecimento de trincas. No entanto, nas amostras envelhecidas com 9,2 Ly constatou-se, por MEV, uma heterogeneidade quanto a quantidade de trincas; nas bordas aparecem poucas trincas, enquanto que na região próxima ao entalhe e central das amostras (Figura 4-24) observa-se um número de trincas bastante grande.

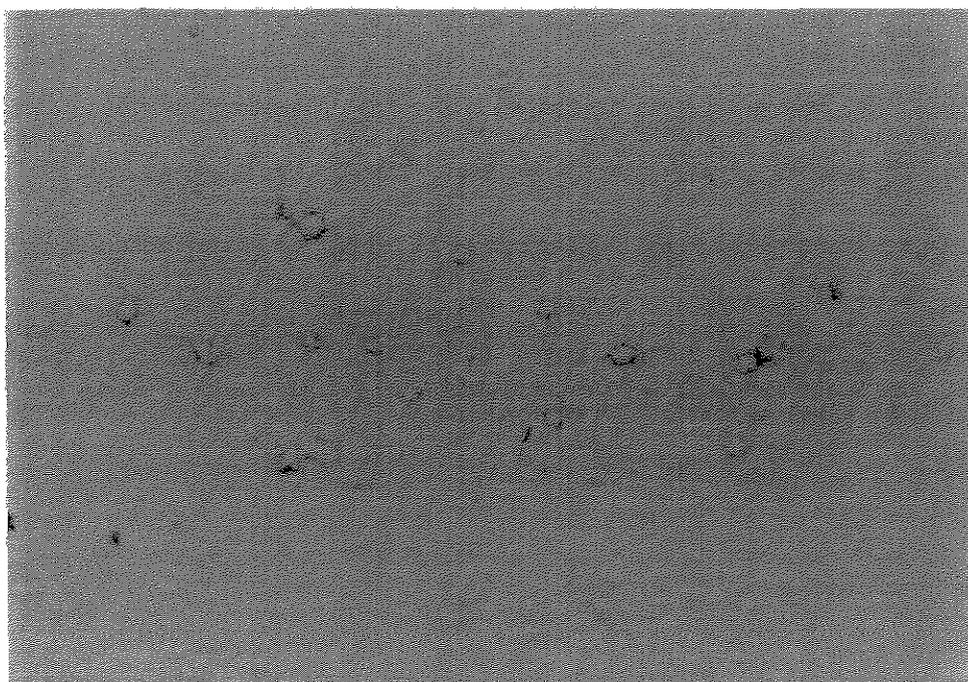


Figura 4-22 : Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica, do PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 9,2 Ly em Weather-Ometer na condição 1/60°C.

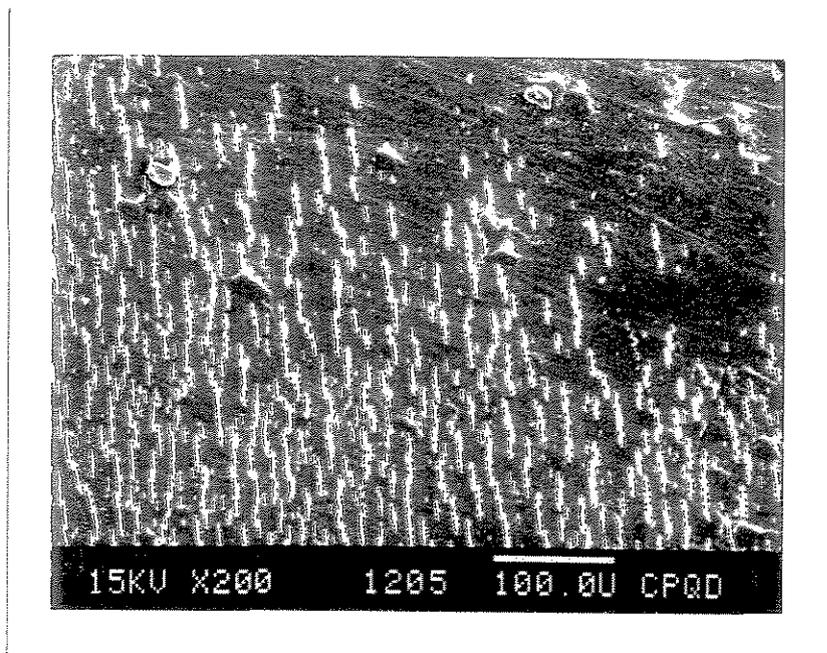


Figura 4-23 : Fotomicrografia, obtida por MEV, na região das bordas do corpo-de-prova do PPi submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 9,2 Ly em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C.

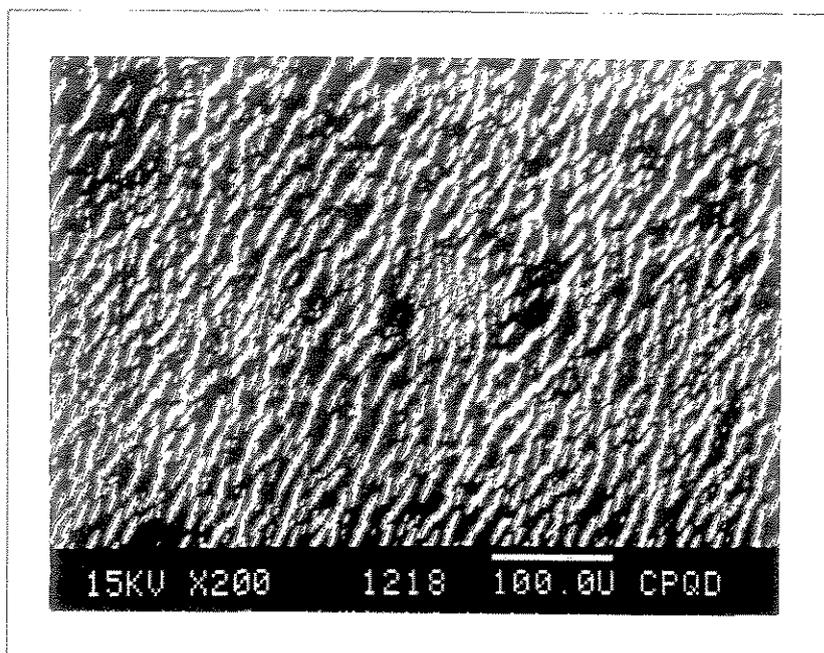


Figura 4-24 : Fotomicrografia, obtida por MEV, caracterizando a região central e próxima ao entalhe do corpo-de-prova de PPi submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 9,2 Ly em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C.

A Fotomicrografia da Figuras 4-25, mostra o comportamento das amostras envelhecidas com intensidade radiação de 28,1 Ly., onde o PPI submetido à esta radiação, apresentou-se visivelmente deteriorado (esbranquiçado), contendo grandes trincas por toda a amostra. Esta observação foi constatada por microscopia óptica (Figura 4-25) e MEV conforme ilustra a Figura 4-26.

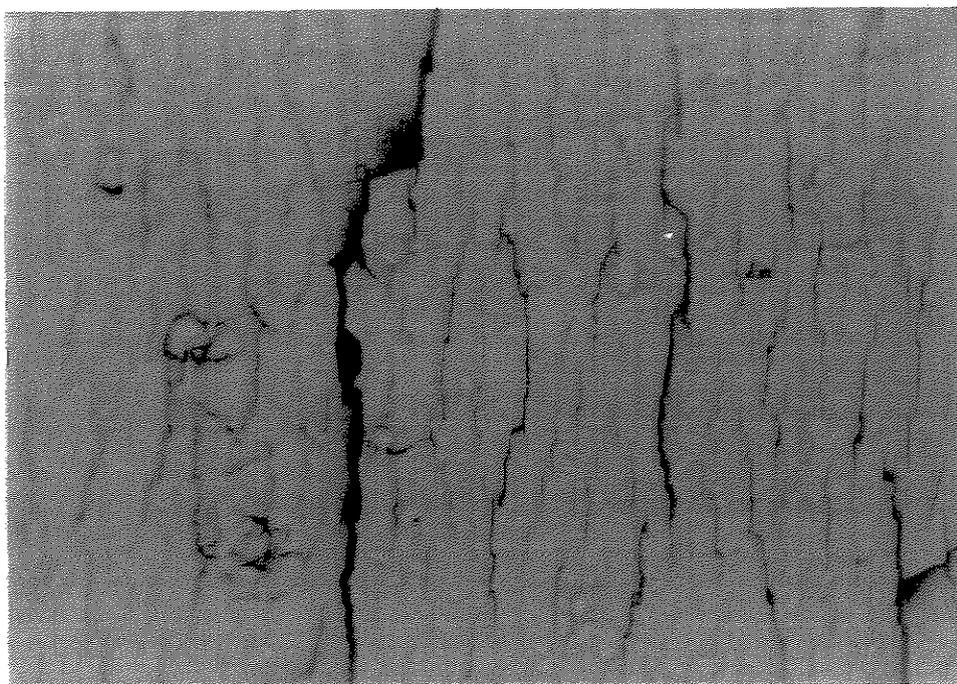
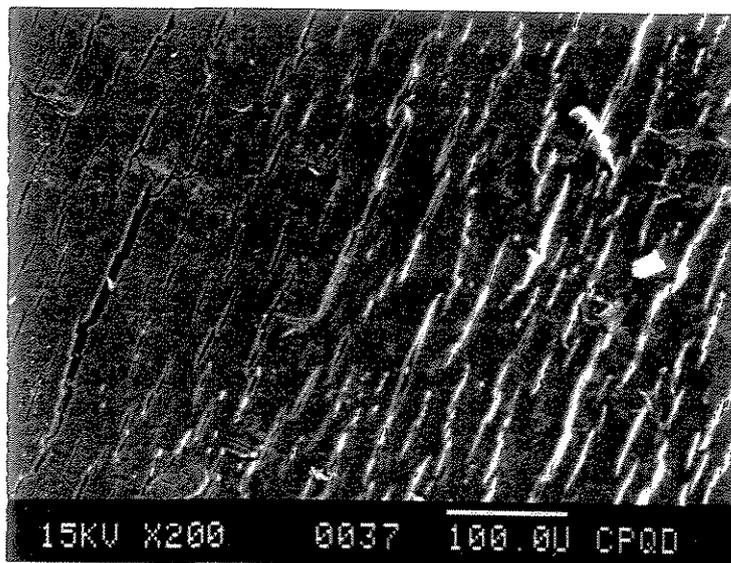
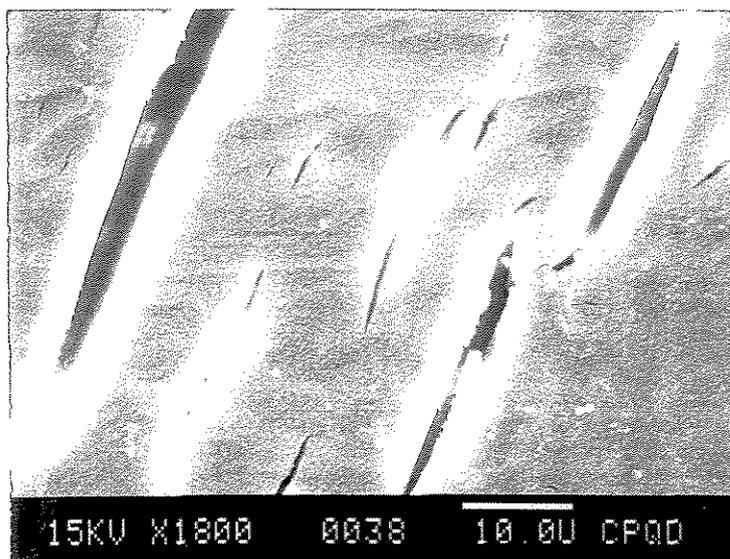


Figura 4-25 : Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 28,1 Ly em Weather-Ometer na condição 1/60°C.



(a)



(b)

Figura 4-26 : Fotomicrografias, obtidas por MEV do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 28,1 Ly em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C, aumento de 200 vezes (a) e 1800 vezes (b).

Durante o envelhecimento observou-se que as trincas, à partir de 28,1 Ly, passaram a ser identificadas como rachaduras.

Nos resultados para as amostras envelhecidas em Weather-Ometer na condição 2/70°C, observa-se um comportamento similar, porém as primeiras trincas, observadas por microscopia óptica ocorreram quando as amostras foram submetidas a uma dose de radiação de 4,9 Ly, conforme mostrado na Figura 4-27. Nesta etapa do envelhecimento, observou-se também que as trincas não estão distribuídas de uma forma homogênea, ilustrado na Figura 4-28, comportamento este observado anteriormente para a temperatura de 60°C (Figuras 4-23 e 4-24).

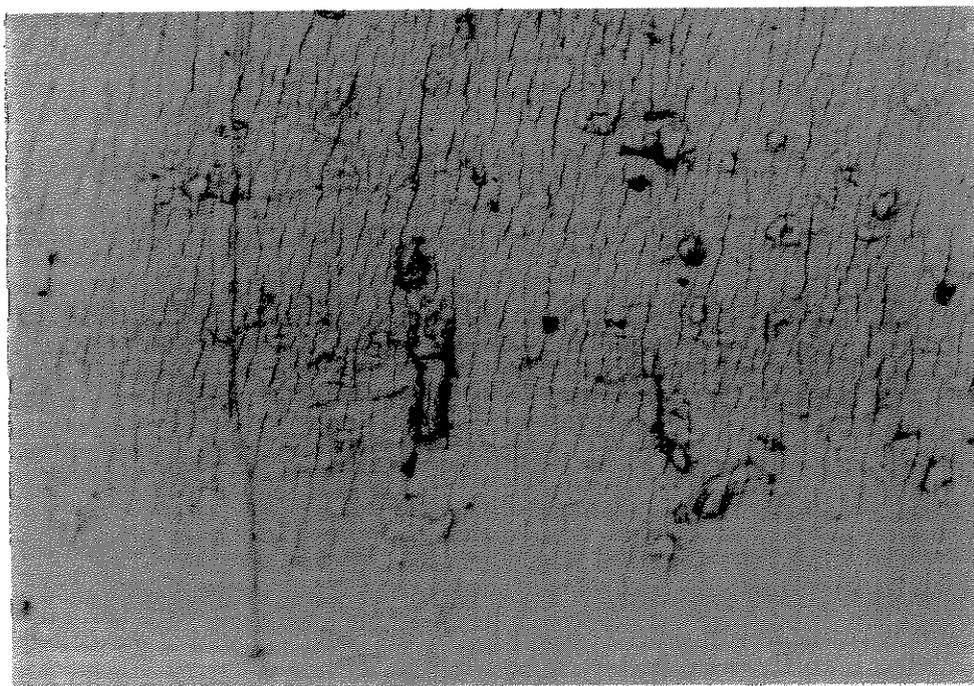


Figura 4-27 : Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 4,9 Ly em Weather-Ometer na condição 2/70°C.

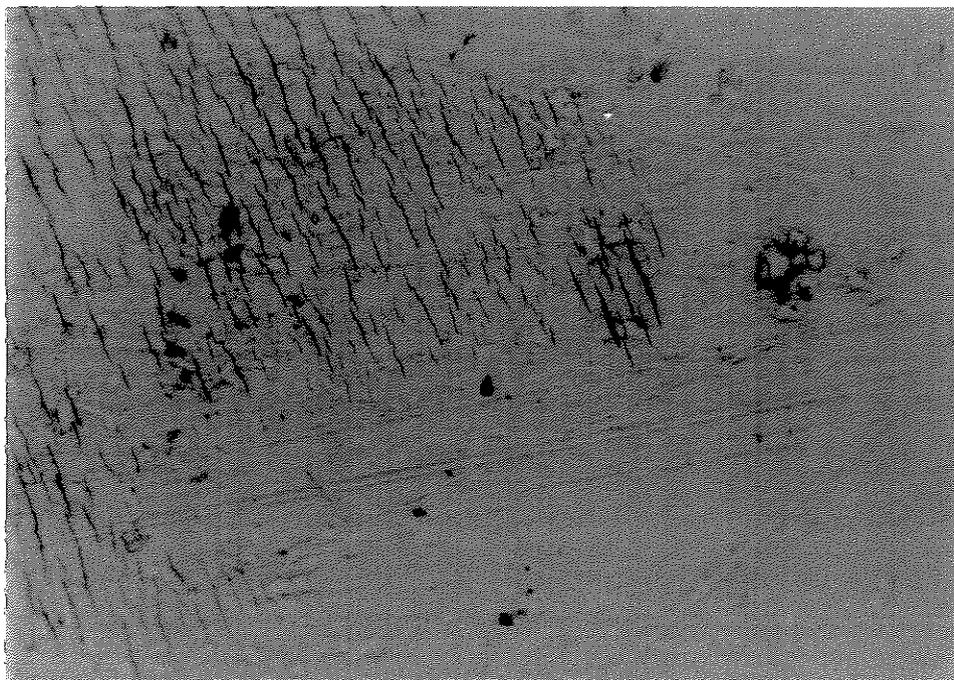


Figura 4-28 : Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 4,9 Ly em Weather-Ometer na condição 2 / 70°C.

Com os resultados obtidos da análise de microscopia pode-se dizer que o envelhecimento acelerado a 70 °C (condição 2), é sem dúvida , mais agressivo que à temperatura de 60°C (condição 1). Isto fica ainda mais claro quando observa-se que em amostras submetidas à radiação de 6,5 Ly, há o aparecimento de regiões de trincas bem pronunciadas, conforme mostrado na Figura 4-29. Na Figura 4-30 observa-se, através das fotomicrografias obtidas por microscopia óptica, que com amostras submetidas à radiação de 9,9 Ly há o aparecimento de rachaduras muito pronunciadas.

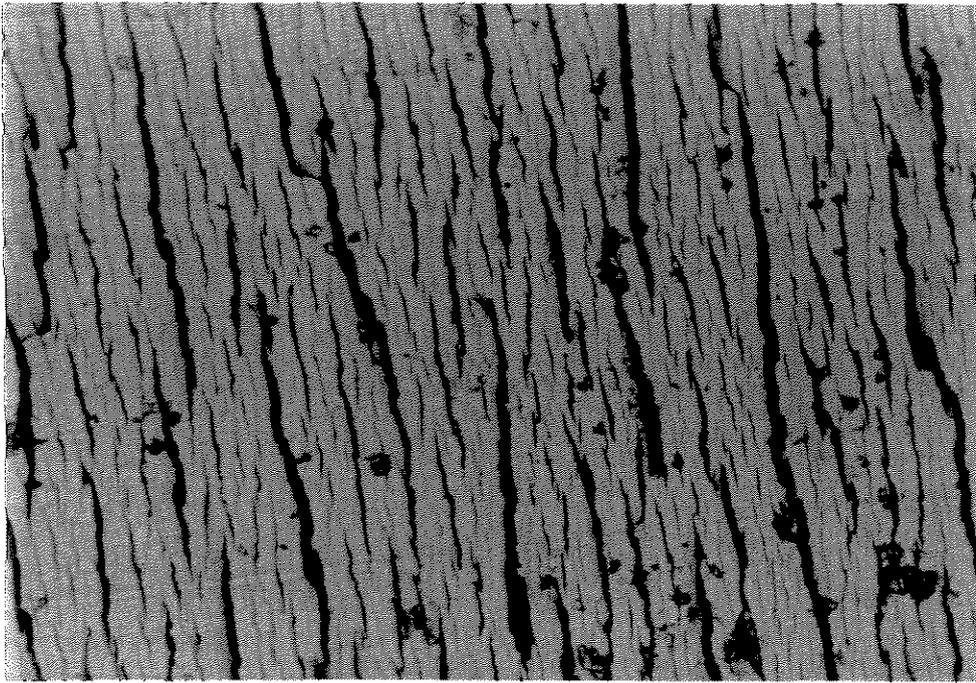


Figura 4-29 : Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 6,5 Ly em Weather-Ometer na condição 2/70°C.

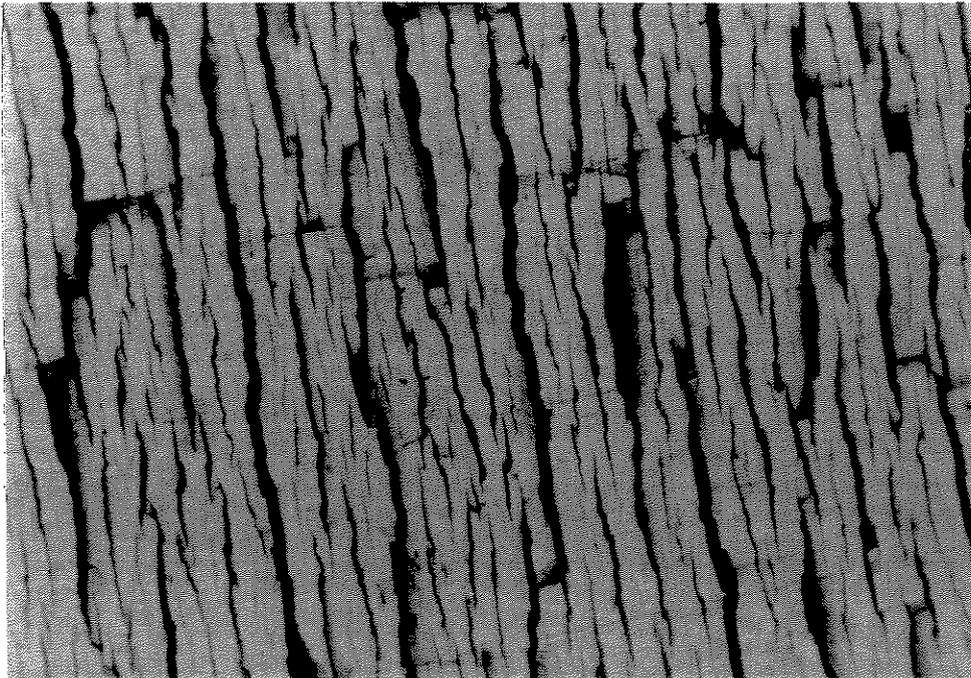


Figura 4-30 : Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 9,9 Ly em Weather-Ometer na condição 2/ 70°C.

Nas análises das amostras envelhecidas na condição 2/70°C, foi constatada a mesma coerência de resultados entre as técnicas de microscopias óptica e eletrônica de varredura (MEV), ou seja, como observado no envelhecimento a 60°C (condição 1), a intensidade de radiação em que apareceram as primeiras trincas foi de 9,2 Ly, tanto por a microscopia óptica como por MEV. Para o envelhecimento a 70°C, a intensidade de radiação foi de 4,9 Ly.

#### **4 - 3.7.2. Análise das Superfícies de Fratura dos corpos-de-prova do PPI envelhecido em Weather-Ometer**

Neste item serão mostrados os resultados das análises das microscopias realizadas nas superfícies de fratura dos corpos-de-prova, após ensaio de tração.

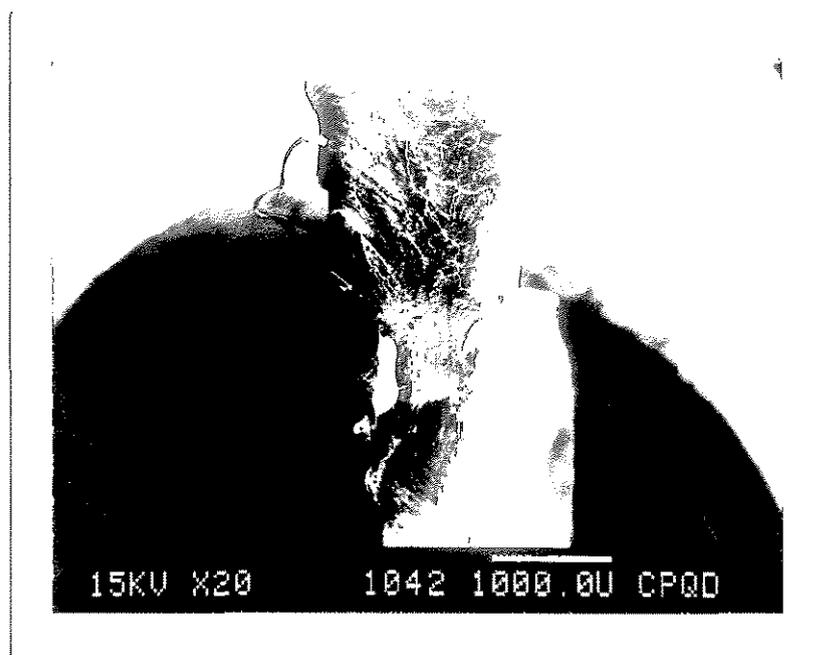
A Tabela 4-20 mostra as notas atribuídas ao comportamento da fratura dos corpos-de-prova, que expressam o grau de fragilidade e ductilidade, além das observações referentes aos corpos-de-prova após o ensaio de tração das amostras de PPI envelhecidas em Weather-Ometer na condição 1. Para atribuir estas notas, estabeleceram-se os seguintes critérios : (5) excessivo (quando o comportamento é claramente característico com relação ao tipo de fratura); (4) muito alto; (3) alto; (2) médio; (1) baixo e (0) muito baixo (quando o material não apresenta comportamento definido no que se refere à fragilidade e à ductilidade).

Através da Tabela 4-20, constata-se que com o envelhecimento em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C, o comportamento da fratura passa de *dúctil* para *frágil* a partir de 9,2 Ly, o que concorda com os resultados da análise superficial, obtidos por microscopias óptica e eletrônica de varredura, onde foi observado o aparecimento de pequenas trincas a partir desta intensidade de radiação. Com isto, pode-se perceber que a mudança para a fratura frágil é causada pelo processo degradativo onde o PPI, com o envelhecimento no Weather-Ometer, constatou-se o aparecimento das pequenas trincas.

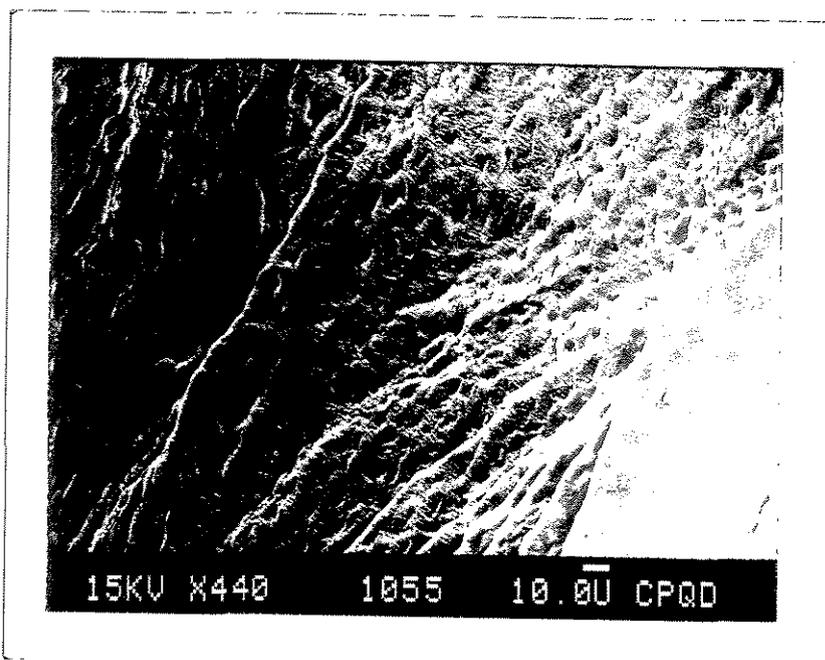
Tabela 4-20 : Notas e observações atribuídas ao PPI envelhecido em Weather-Ometer na condição 1, que expressam o grau de fragilidade e ductilidade das amostras.

<b>Intensidade de Radiação acumulada na amostra (Ly)</b>	<b>Frágil</b>	<b>Dúctil</b>	<b>Observações</b>
0	3	2	Amostras com alongamento ~ 1 cm
2,4	3	2	Amostras com alongamento ~ 1 cm
4,6	4	1	Amostras com alongamento < 0,5 cm
9,2	5	0	Amostras sem alongamento; leve esbranquiçamento
13,9	5	0	Amostras sem alongamento e grande esbranquiçamento
28,1	5	0	Amostras sem alongamento; presença visível de trincas

Na Figura 4-31 é mostrada a fotomicrografia, obtida por MEV, do PPI envelhecido com uma intensidade de radiação de 2,4 Ly em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C.



(a)



(b)

Figura 4-31 : Fotomicrografias, obtidas por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 2,4 Ly em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C, com aumentos de 20 vezes (a) e 440 vezes (b).

As fotomicrografias da Figura 4-31 ilustram, para o PPI, um comportamento similar ao da amostra sem envelhecimento, mostrado na Figura 4-6(c), o que indica que a 2,4 Ly de radiação, não há uma alteração significativa na fratura do PPI envelhecido no Weather-Ometer na condição 1/60°C. Uma análise mais detalhada desta amostra é ilustrada na Figura 4-31 (b), onde é mostrado a fotomicrografia, obtida por MEV, com um aumento de 440 vezes.

Pela Figura 4-31 (b) não se observa defeitos sobre a superfície de fratura e nem alterações significativas na morfologia do PPI, quando comparado com o material sem envelhecimento [Figura 4-6(d)].

Na Figura 4-32 é mostrada a superfície de fratura para o PPI submetido ao envelhecimento de 4,6 Ly em Weather-Ometer na condição 1/60°C .

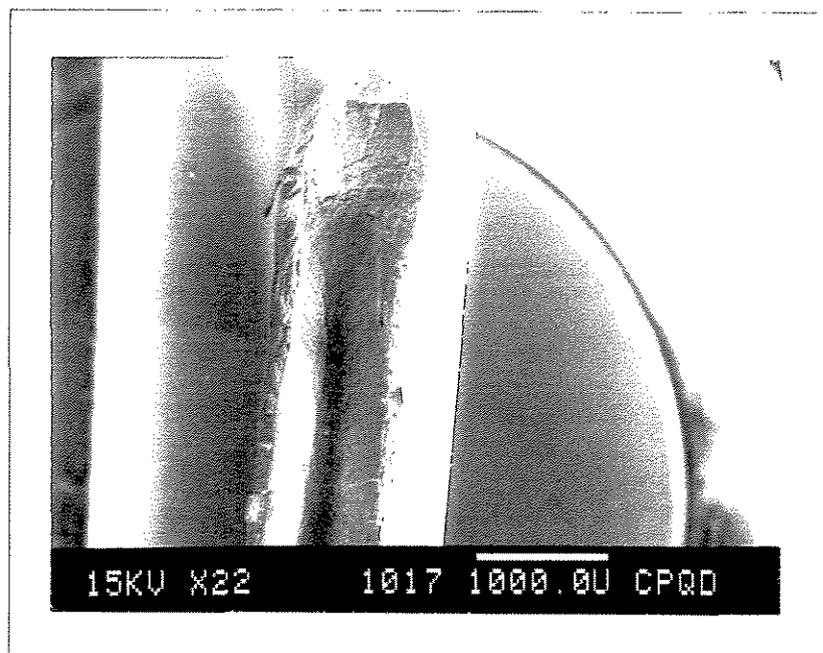
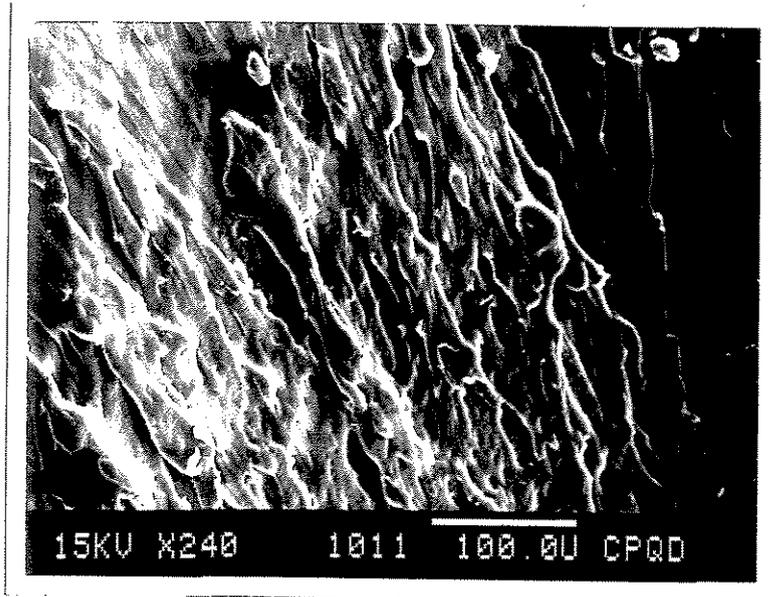
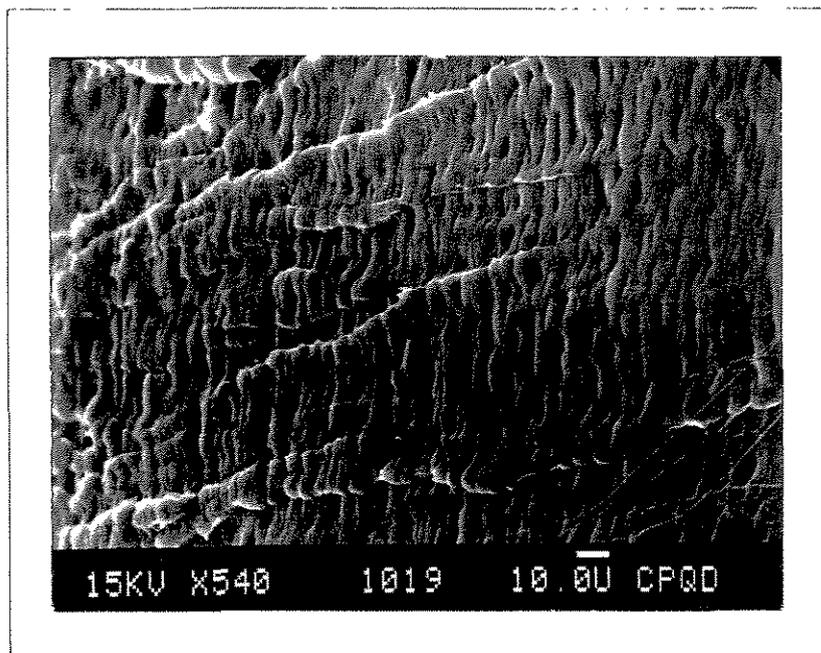


Figura 4-32: Fotomicrografia, obtida por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação 4,6 Ly em Weather-Ometer na condição 1/60°C.

A Figura 4-32 ilustra que a amostra apresentou uma superfície de fratura mais frágil que na etapa de envelhecimento anterior. Em 4,6 Ly, de radiação, pode-se notar que há uma orientação/regularidade das cadeias, sendo que a morfologia encontrada é do tipo “escamas”, conforme ilustrado na Figura 4-33 (a) e (b) respectivamente.



(a)



(b)

Figura 4-33: Fotomicrografia, obtida por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 4,6 Ly em Weather-Ometer na condição 1/60°C com aumentos de : (a) 240 vezes e (b) 540 vezes.

Na Figura 4-34 constata-se que a fratura é excessivamente frágil, ou seja, a superfície parece estar mais quebradiça, em relação às etapas de envelhecimento anteriores, evidenciando as conseqüências de um maior tempo de envelhecimento. Atribui-se também tal fenômeno a existência de pequenos defeitos ou à mudanças morfológicas apresentadas pela amostra na forma de “escamas”, conforme ilustra a Figura 4-35 (a) e (b).

Esse comportamento tende a se agravar com o aumento do tempo de envelhecimento, como esperado, podendo ser constatado nas Figuras 4-36 e 4-37.

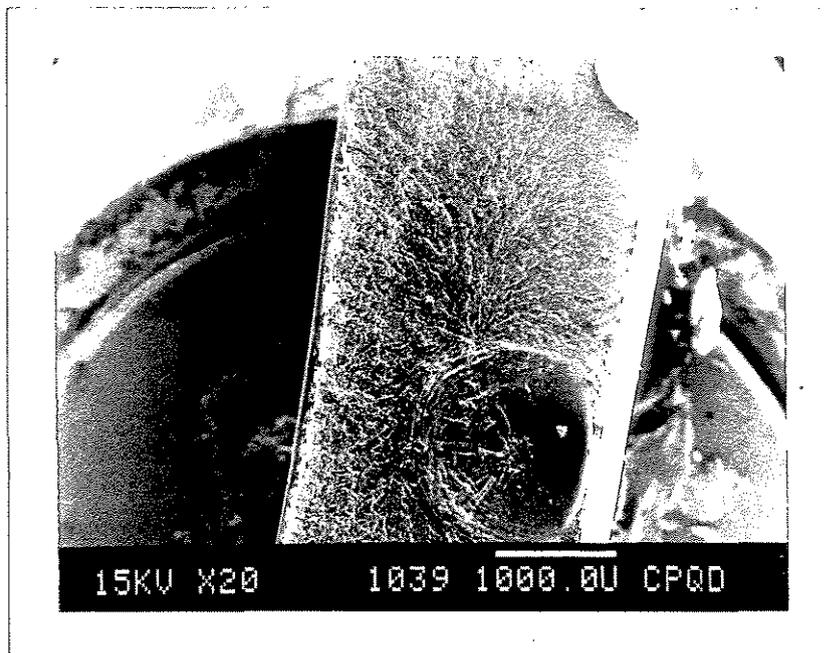
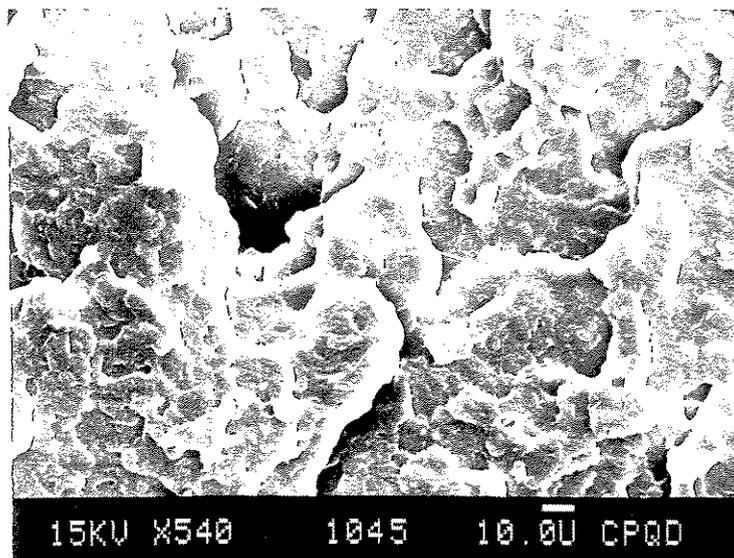
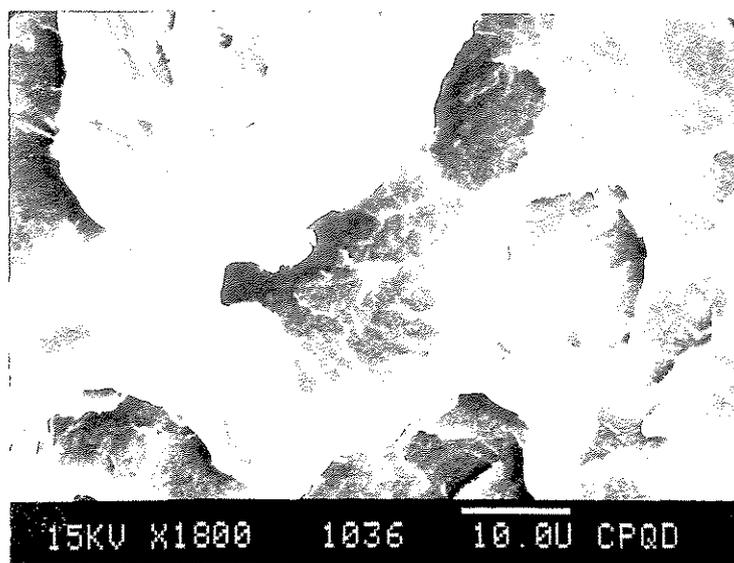


Figura 4-34 : Fotomicrografia, obtida por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 9,2 Ly em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C.



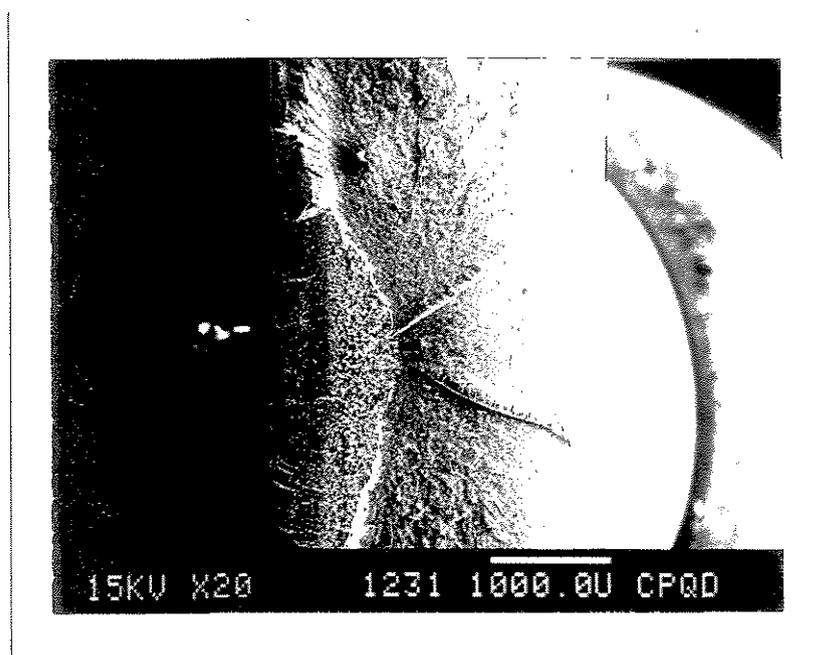
(a)



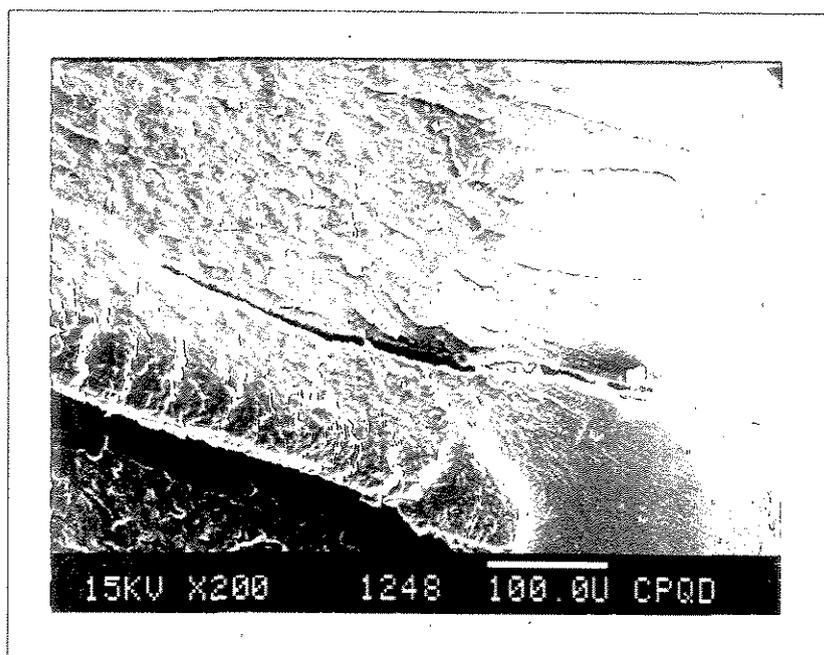
(b)

Figura 4-35 : Fotomicrografia, obtida por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 9,2 Ly em Weather-Ometer na condição 1/ 60°C com aumentos de 540 vezes (a) e 1800 vezes (b).

As Figuras 4-36 e 4-37 mostram as microfotografias das superfícies de fratura, obtida por MEV, do PPI envelhecido em 28,1 Ly em Weather-Ometer na condição 1/60°C.

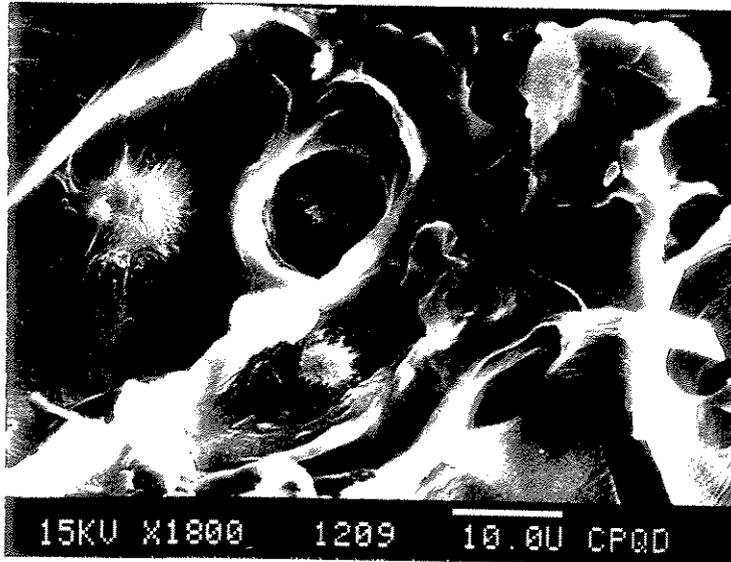


(a)

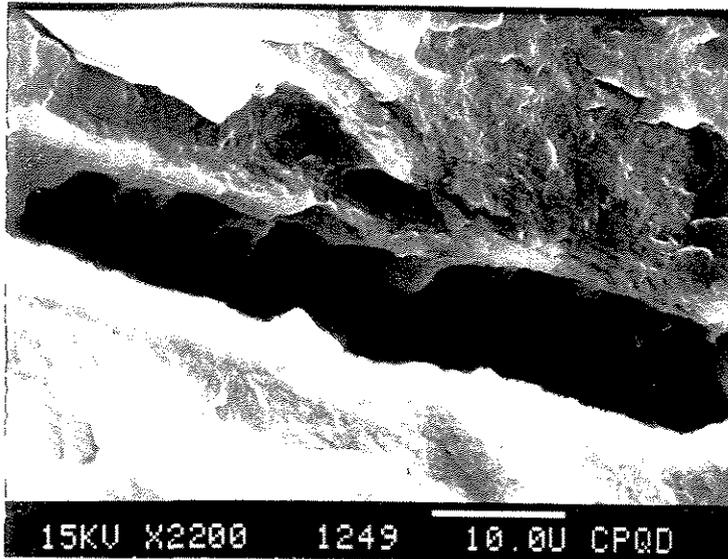


(b)

Figura 4-36 : Fotomicrografias, obtidas por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 28,1 Ly em Weather-Ometer na condição 1/60°C com aumentos de 20 vezes (a) e 200 vezes (b)



(a)



(b)

Figura 4-37 : Fotomicrografias, obtidas por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 28,1 Ly em Weather-Ometer na condição 1/60°C com aumentos de 1800 vezes (a) e 2200 vezes (b)

O PPi submetido ao envelhecimento com dose de radiação de 28,1 Ly em Weather-Ometer na condição 1/60°C mostrou-se totalmente degradado com uma superfície de fratura excessivamente frágil, conforme ilustrado na Figura 4-36. Neste estágio de envelhecimento, as superfícies se mostraram visualmente trincadas e com defeitos por toda a amostra, conforme ilustrado pela Figura 4-37.

Para as amostras envelhecidas em Weather-Ometer na condição 2, ou seja a 70°C, são mostradas, na Tabela 4-21, as notas atribuídas ao comportamento da fratura, que expressam o grau de fragilidade e ductilidade, conforme definido anteriormente.

Tabela 4-21: Notas e observações atribuídas ao PPi envelhecido em Weather-Ometer na condição 2, que expressam o grau de fragilidade e ductilidade das amostras.

<b>Intensidade de Radiação acumulada na amostra (Ly)</b>	<b>Frágil</b>	<b>Dúctil</b>	<b>Observações</b>
0	3	2	Amostras com alongamento ~ 1 cm
1,6	3	2	Amostras com alongamento ~ 1 cm
3,2	4	1	Amostras com alongamento < 0,5 cm
4,9	5	0	Amostras sem alongamento, leve esbranquiçamento
6,5	5	0	Amostras sem alongamento e grande esbranquiçamento
9,9	5	0	Amostras sem alongamento; presença visível de trincas

Os resultados das amostras envelhecidas em Weather-Ometer na condição 2/ 70°C, mostraram um comportamento similar ao da condição 1/ 60°C. Perceberam-se porém, algumas diferenças com relação aos resultados ao levarmos em conta o aparecimento das primeiras trincas com uma fratura excessivamente frágil em 4,9 Ly para 70°C, enquanto que para 60°C foi de 9,2 Ly.

#### **4 -4. Envelhecimento Natural**

No envelhecimento natural os corpos de prova de tração e impacto foram expostos em painéis, conforme especificado no item 3-4.8. No entanto, antes de apresentar os resultados das propriedades das amostras envelhecidas na cidade de Campinas, serão mostrados a seguir os resultados da caracterização do microclima.

##### **4 -4.1. Mapeamento do microclima da cidade de Campinas**

Dos parâmetros ambientais, serão mostrados apenas os resultados de temperatura e radiação que foram monitorados durante o período de envelhecimento natural. Os dois parâmetros citados foram monitorados por serem considerados os mais importantes na degradação de polímeros.

##### **4 - 4.1.1. Temperatura**

O registro da temperatura foi realizado conforme citado no item 3-4.8 e os mapas do comportamento da temperatura foram obtidos todos os dias. Na Figura 4-38 é

mostrado um mapa de temperatura típico diário, obtido no período do envelhecimento natural.

Através dos mapas diários, obtidos pelo Termohigrógrafo, são encontrados os valores de temperatura máxima e mínima e calculado a temperatura média diária. Na Tabela 4-22 estão reunidos os dados obtidos das temperaturas citadas anteriormente no período de 01/06 a 30/06/1995.

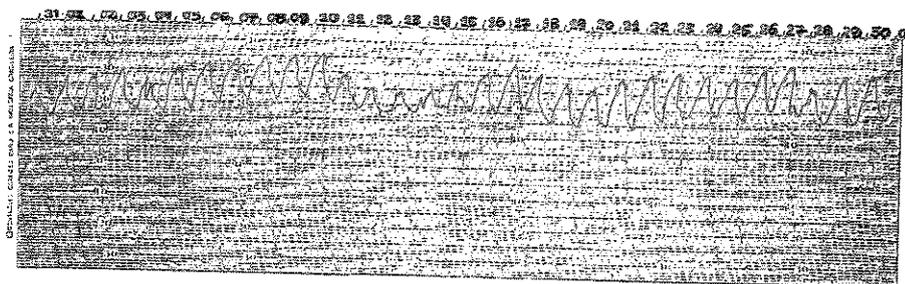


Figura 4-38 : Ilustração de um mapa típico da temperatura obtido no período de 31/11/1995 a 01/12/1995 na cidade de Campinas.

Através de resultados similares aos dados da Tabela 4-22, foram calculadas as temperaturas médias mensais, durante o período de envelhecimento natural na cidade de Campinas, as quais são mostradas na Tabela 4-23. Nesta Tabela são ilustrados os valores das temperaturas médias mensais encontradas no período de 01/06/1995 a 28/02/96, onde pode-se constatar um pequeno aumento da temperatura durante o período de maior calor, isto é, entre Dezembro e Fevereiro.

O perfil anual da temperatura em Campinas, traçado a partir das temperaturas médias mensais na cidade, incluindo os valores médios do período de envelhecimento das amostras, é mostrado na Figura 4-39.

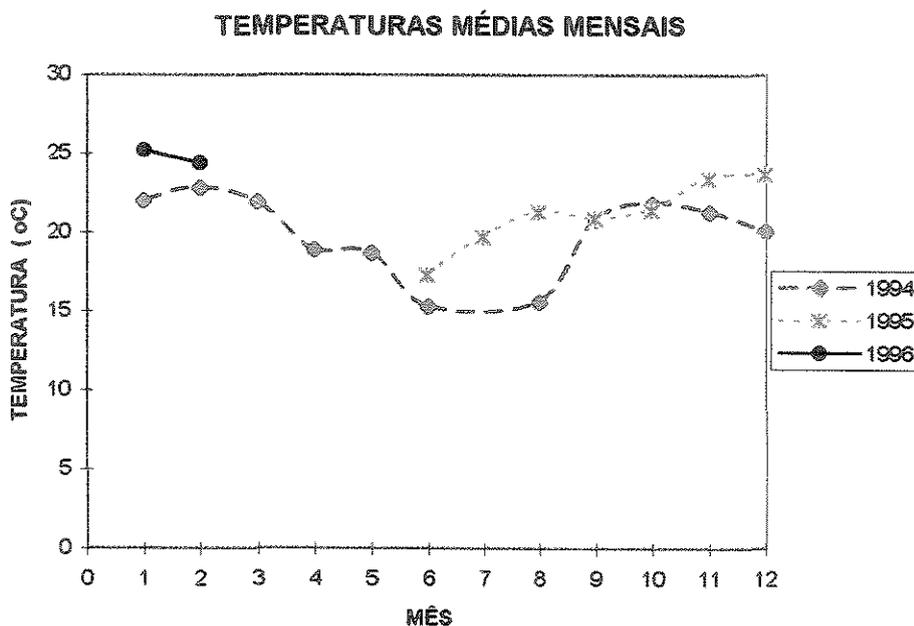


Figura 4-39 : Valores das temperaturas médias mensais na cidade de Campinas, durante o ano 1994 e no período de Junho/1995 a Fevereiro/1996, quando as amostras foram envelhecidas.

Tabela 4-22 : Valores de temperaturas máxima, mínima e média durante o mês de Junho de 1995, na cidade de Campinas.

<b>DIA</b>	<b>Temperatura Máxima (°C)</b>	<b>Temperatura Mínima (°C)</b>	<b>Temperatura Média (°C)</b>
01	25,0	10,5	16,3
02	25,5	10,0	16,5
03	24,0	12,0	16,3
04	23,5	8,0	13,5
05	25,0	8,5	14,9
06	25,0	10,0	15,8
07	26,0	9,0	15,8
08	26,5	9,5	16,6
09	27,5	11,0	17,2
10	26,5	10,0	16,8
11	28,0	11,5	18,2
12	28,0	13,0	18,5
13	28,0	10,0	17,2
14	27,0	10,0	16,6
15	28,0	10,5	17,3
16	29,0	15,0	20,3
17	25,0	14,0	17,1
18	20,5	15,0	17,3
19	21,0	13,5	15,4
20	22,5	12,5	16,1
21	23,5	10,5	16,5
22	26,0	11,0	17,8
23	28,0	11,0	18,5
24	27,5	13,0	19,6
25	19,5	15,0	16,6
26	25,5	14,0	18,5
27	24,5	13,0	19,6
28	30,5	14,0	21,1
29	24,5	16,0	18,8
30	24,0	15,0	17,4

Tabela 4-23 : Temperaturas médias mensais encontradas na cidade de Campinas no período de 01/06/1995 a 28/02/96.

Mês / Ano	Temperatura Média (°C)
Junho/95	17,3
Julho/95	19,7
Agosto/95	21,3
Setembro/95	20,9
Outubro/95	21,4
Novembro/95	23,4
Dezembro/95	23,7
Janeiro/96	25,2
Fevereiro/96	24,4

Através dos valores médios apresentados na Tabela 4-23, calcula-se a temperatura média em que as amostras foram submetidas. Para o período de 01/06/95 a 28/02/96, em que o PPI foi submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas, a temperatura média foi de 21,9 °C. ALMEIDA<sup>28</sup>, afirma que valores médios representativos são conseguidos através de um mapeamento por um longo período de tempo, no entanto na Figura 4-39 é mostrado o perfil anual de temperatura calculado dos dados das temperaturas médias mensais, por um período de aproximadamente 2 anos, na cidade de Campinas, incluindo o intervalo de envelhecimento das amostras.

Os dados da Tabela 4-25, que ilustram as intensidades de radiação em kLy das diferentes cidades, bem como os dados mostrados na Figura 4-40, fornecem uma idéia da agressividade nas diferentes cidades.

Na Figura 4 - 39, pode-se constatar também que durante o intervalo monitorado, as estações de primavera e verão (meses 10-12/ 01-03) os valores de temperatura apresentados são maiores que durante o período de outono e inverno (meses 04-09). Alguns autores<sup>29,30</sup> atribuem este fato, ou seja as variações climáticas ocorridas nas diferentes estações do ano, como a grande dificuldade para a correlação entre envelhecimentos acelerados em Weather-Ometer e Natural. Entretanto, ZERLAUT<sup>31</sup> tem sugerido que a correlação entre diferentes exposições pode ser melhorada se os resultados forem comparados com base no monitoramento de radiação UV. em regiões selecionadas do espectro.

Constata-se pela Figura 4 - 39 que o comportamento das temperaturas médias mensais, no período em que as amostras foram envelhecidas, foi similar ao encontrado durante períodos anteriores, como por exemplo no decorrer do ano de 1994. Esta constatação configura um quadro de maior confiabilidade em relação aos dados de temperatura média mensal registrados durante o período de envelhecimento das amostras de PPI. Assim, neste trabalho cujo objetivo principal foi o estudo da correlação entre o envelhecimento acelerado e natural do PPI utilizou-se o valor médio das temperaturas médias mensais, que no período do envelhecimento deste trabalho, foi de 21,9 °C. Em outras palavras, considerou-se que os corpos-de-provas de PPI

---

envelhecidos em painéis na cidade de Campinas foram submetidos, de uma maneira geral, ao envelhecimento de 21,9°C.

Um trabalho com grande representatividade na área de mapeamento climático é fornecido pelo INMETRO, onde são mostrados os resultados das médias das temperaturas por um longo período ( 10 anos), ou seja, a chamada normal da temperatura.

Na Figura 4-40, são encontrados os valores médios das temperaturas durante o mês de Junho de 1995 em cidades de todo o Brasil , e estes dados podem ser utilizados para trabalhos de correlação. Outro ponto importante a ser citado é que pela figura é constatada uma coerência entre estes dados e os dados medidos neste trabalho, o que aumenta a confiabilidade do modelo estatístico a ser proposto.

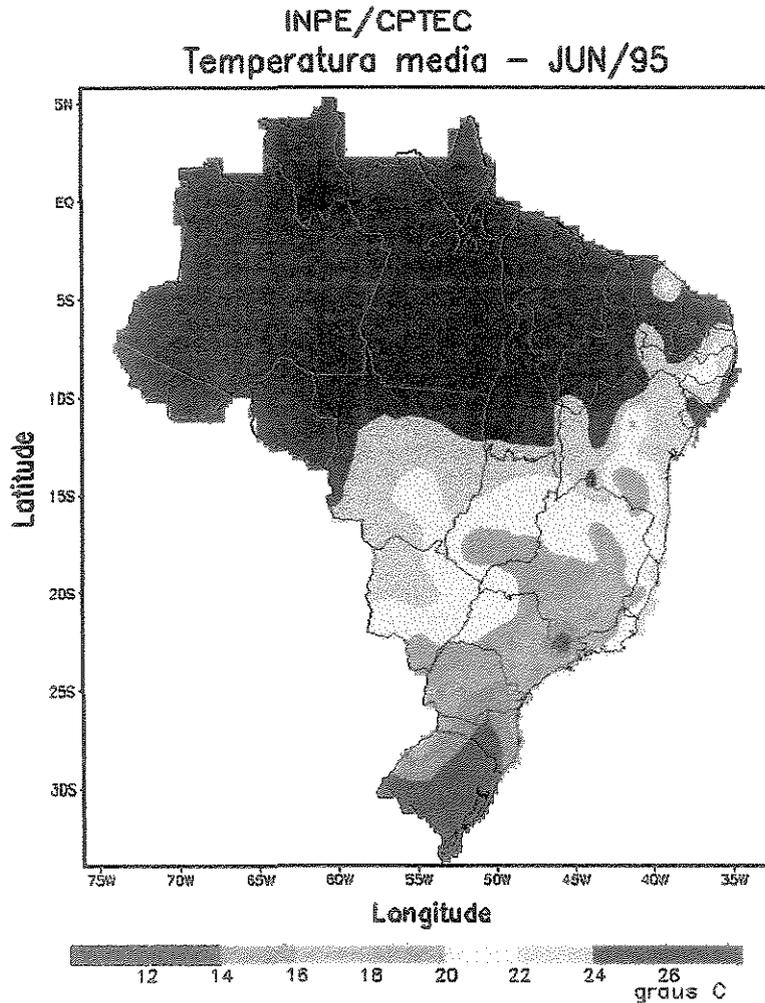


Figura 4-40 : Valores médios das temperaturas em cidades de todo o Brasil, obtidos através de acompanhamento pelo INMETRO, durante o mês de Junho de 1995.

#### 4 - 4.1.2. Radiação

As intensidades de radiação em forma de Energia Total (kLy) e UV-B (Ly) foram obtidas para o intervalo de 300 e 326 nm, conforme citado no item 3-4.8,

diariamente e assim calculado o valor total da intensidade de radiação para cada mês. Para a determinação dos valores de radiação UV-B, ou seja entre 300-340 nm na cidade de Campinas foi realizada uma aproximação envolvendo a semelhança de triângulo, conforme DARO<sup>32</sup> cita em seu artigo.

Na Tabela 4-24 é mostrado os valores de Energia Total (kLy) e UV-B (Ly) no período de 01/06/1995 a 28/02/96 na cidade de Campinas.

Tabela 4-24 : Valores de intensidade de radiação UV-B (Ly) e Energia Total (kLy) quantificadas no período de 01/06/1995 a 28/02/96 (Campinas).

<b>Mês</b>	<b>UV-B (Ly)</b>	<b>Energia Total (kLy)</b>
Junho/1995	31,92	8,652
Julho/1995	37,77	9,386
Agosto/1995	46,77	12,074
Setembro/1995	47,08	11,313
Outubro/1995	57,53	12,513
Novembro/1995	74,52	15,09
Dezembro/1995	74,9	14,118
Janeiro/1996	77,1	14,568
Fevereiro/1996	69,88	13,206

Para ilustrar que os valores de radiação UV-B (Ly) e Energia Total (kLy), obtidos no período de 01/06/95 a 28/02/96, são característicos do ambiente da cidade de Campinas, são mostrados na Figura 4-41 os valores de radiação de abril/1994 a abril/1996.

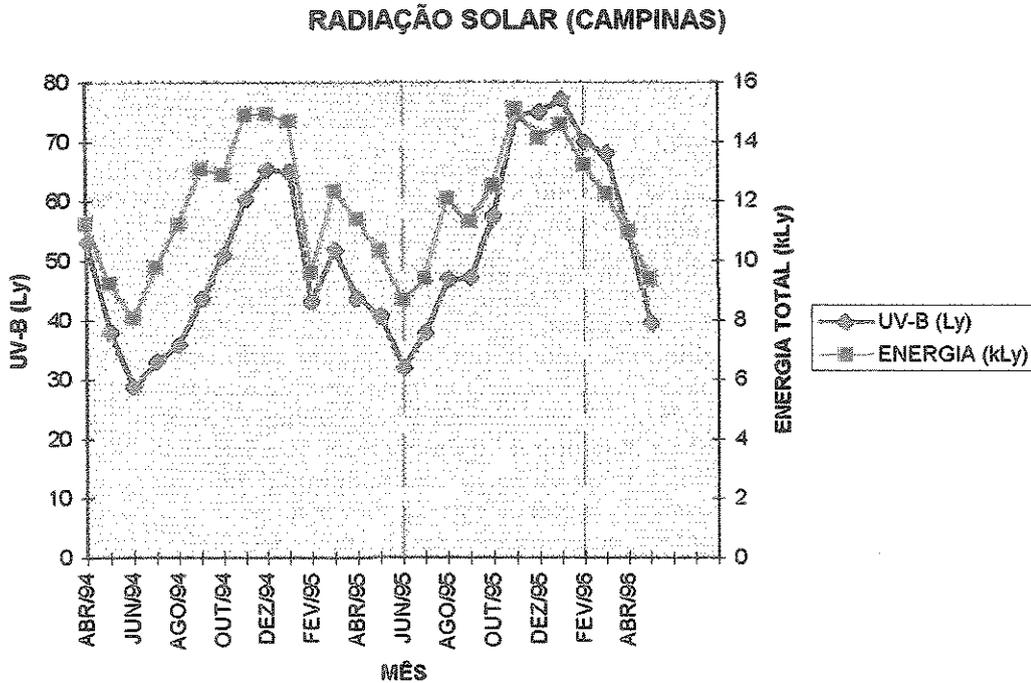


Figura 4-41 : Intensidade de radiação UV-B (Ly) e Energia Total (kLy) no período de 01/06/95 a 28/02/96, na cidade de Campinas.

Nos resultados apresentados na Figura 4-41 é constatado um comportamento similar entre a *energia total* e a *radiação UV-B*, quanto as intensidades de radiação. Este fato é importante uma vez que, para a realização de estudos de degradação de polímeros ou correlação entre ensaios de envelhecimentos acelerado e natural, podem ser utilizados dados bibliográficos<sup>05</sup>, os quais citam os valores da somatória da energia total em kLy/ano para as diferentes cidades no Brasil. Neste sentido, os resultados encontrados no monitoramento realizado neste trabalho apontam para um valor de energia total de 141,5 kLy/ano para a cidade de Campinas, o que está de acordo com as informações anteriormente referenciadas e que são resumidas na Tabela 4-25, dando uma idéia da agressividade do meio nas diferentes cidades, além de Campinas.

Tabela 4-25 : Valores médios de radiação solar (energia total) em algumas cidades do Brasil<sup>05</sup>

<b>Cidade</b>	<b>Estado</b>	<b>Energia total média anual (kLy)</b>
Araçatuba	São Paulo	164
Bauru	São Paulo	168
Belém	Pará	157
Belo Horizonte	Minas Gerais	144
Brasília	Distrito Federal	163
Campinas	São Paulo	140
Campo Grande	Mato Grosso do Sul	161
Curitiba	Paraná	129
Fortaleza	Ceará	160
Manaus	Amazonas	159
Porto Alegre	Rio Grande do Sul	139
Recife	Pernambuco	160
Salvador	Bahia	157
São Luís	Maranhão	159
São Paulo	São Paulo	142

#### 4 - 4.2. Ensaios dos PPI submetidos ao envelhecimento natural na cidade de Campinas

Os corpos-de-prova dos ensaios de tração e impacto foram submetidos ao envelhecimento natural em painéis, conforme mostrado no item 3-4.8.

As retiradas dos corpos de prova foram realizadas, seguindo-se o planejamento demonstrado na Tabela 4-26, onde são mostradas a quantidade de horas e a intensidade de radiação UV-B que as amostras foram submetidas durante o envelhecimento na cidade de Campinas.

Tabela 4-26 : Valores de intensidade de radiação, número de dias e horas em que as amostras do PPI foram submetidas no envelhecimento natural na cidade de Campinas.

<b>Tempo de envelhecimento (dias)</b>	<b>Quantidade de exposição (horas)</b>	<b>Intensidade de radiação UV-B acumulada nas amostras (Ly)</b>
0	0	0
30	720	33,0
61	1.464	70,8
92	2.208	117,5
122	2.928	164,6
187	4.488	307,5
211	5.064	364,8
275	6.600	451,4
302	7.248	516,2

Neste envelhecimento estabeleceu-se a título de evitar erro que a face dos corpos-de-prova exposta ao envelhecimento fosse sempre a oposta às marcas dos pinos de extração, após injeção. Para melhor comparação e acompanhamento dos resultados dos ensaios dos corpos-de-prova envelhecidos, os mesmos serão citados em sub-itens, em função da intensidade de radiação em que o PPI foi submetido no período 01/06/1995 a 29/02/1996 na cidade de Campinas.

#### **4 -4.2.1. Alongamento na ruptura**

A Tabela 4-27 mostra os valores médios e os desvios padrão para o alongamento na ruptura das amostras de PPI submetidas ao envelhecimento natural em Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

Tabela 4-27 : Valores médios de alongamento na ruptura para o polipropileno em função da intensidade de radiação recebida durante o envelhecimento natural em Campinas.

Intensidade de radiação acumulada nas amostras (Ly)	Alongamento na Ruptura (%)
0	32,0±5,0
33,0	37,0±5,0
70,8	20,3±3,8
117,5	8,3±1,8
164,6	4,3±0,5
307,5	4,0±0,2
364,8	3,8±0,2
451,4	3,9±0,2
516,2	3,8±0,5

Na Figura 4-42 é ilustrado o comportamento do alongamento na ruptura das amostras de PPI submetidos ao envelhecimento natural em Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

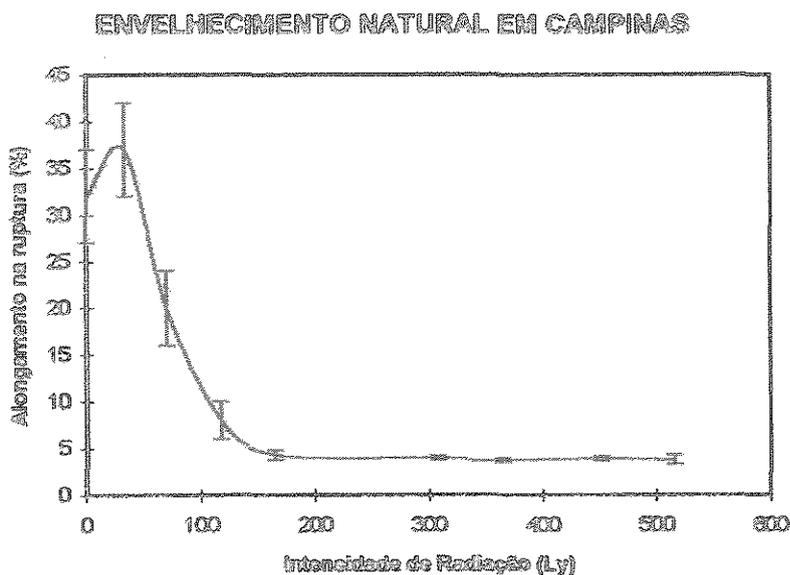


Figura 4-42 : Alongamento na ruptura de amostras de PPI sob envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

Pelo mostrado na Figura 4-42, constata-se que houve um pequeno aumento do alongamento na ruptura em 33,0 Ly comparado com o valor inicial. Este aumento, também encontrado no envelhecimento acelerado na condição 1 ( 60°C), foi atribuído ao fato de que no início do processo de envelhecimento deve ocorrer uma competição entre os mecanismos de cisão e reticulação, conforme citado anteriormente no item 4-3.1.

A redução do alongamento na ruptura com o envelhecimento, está de acordo com QAYYUM & WHITE<sup>14</sup> que relatam a diminuição nesta propriedade de amostras de PPI sob envelhecimento natural. Eles citam também que amostras envelhecidas em tempos menores que 1 ano formam um estiramento/estreitamento em forma de pescoço durante o ensaio de tração. Por outro lado, amostras cujos tempos de envelhecimento são maiores que 2 anos, apresentam um comportamento de fratura mais frágil, sem a formação do pescoço. Este comportamento vem ao encontro dos dados obtidos nesta tese durante o envelhecimento natural, diferindo apenas no tempo em que houve as mudanças nas propriedades observadas, o qual foi menor para o PPI utilizado neste trabalho.

#### **4 - 4.2.2. Resistência à tração na ruptura**

A Tabela 4-28 mostra os valores médios e os desvios padrão para resistência à tração na ruptura das amostras de PPI submetidas ao envelhecimento natural em Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

Tabela 4-28 : Valores médios de resistência à tração na ruptura para o polipropileno em função da intensidade de radiação recebida durante o envelhecimento natural em Campinas.

<b>Intensidade de radiação acumulada nas amostras (Ly)</b>	<b>Resistência à tração na ruptura (MPa)</b>
0	37,4 ± 0,2
33,0	36,5 ± 0,3
70,8	36,5 ± 0,2
117,5	34 ± 1
164,6	20 ± 1
307,5	20,8 ± 0,4
364,8	19,2 ± 0,3
451,4	18,0 ± 0,4
516,2	12 ± 2

Na Figura 4-43 que se segue, é ilustrado em forma de gráfico, o comportamento da resistência à tração na ruptura do PPI submetido ao envelhecimento natural em Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996 .

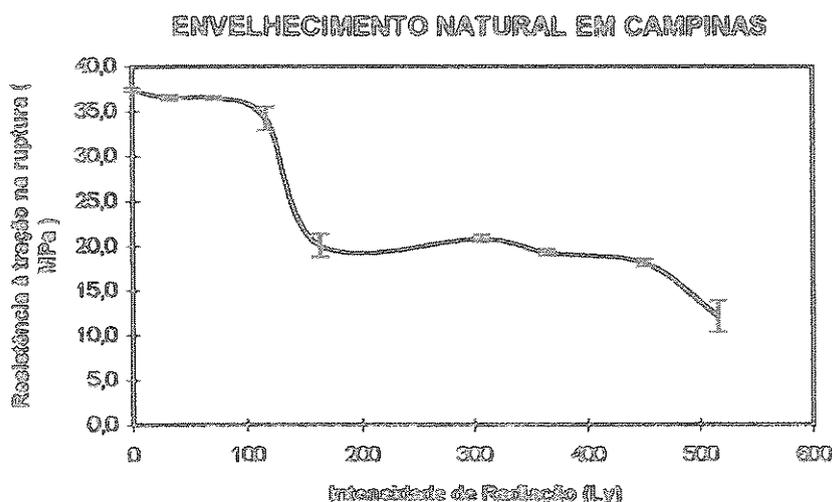


Figura 4-43 : Perfil de Resistência à tração na ruptura do PPI sob envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

Após os estudos de envelhecimento acelerado do PPI em Weather-Ometer, nas condições 1/ 60°C e condição 2/ 70°C, constatou-se que a propriedade de resistência à tração na ruptura é menos sensível para indicar uma possível relação entre envelhecimento e a degradação do que o alongamento na ruptura, conforme mostra a literatura citada anteriormente. Constata-se também uma similaridade entre o comportamento da propriedade mecânica do PPI durante o envelhecimento natural e o envelhecimento acelerado.

#### 4 -4.2.3. Módulo de Elasticidade em tração

A Tabela 4-29 mostra os valores médios e os desvios padrão para o módulo de elasticidade em tração das amostras de PPI sob envelhecimento natural em Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

Tabela 4-29 : Valores médios de módulo de elasticidade em tração para o polipropileno em função da intensidade de radiação recebida durante o envelhecimento natural em Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

<b>Intensidade de radiação acumulada nas amostras (Ly)</b>	<b>Módulo de Elasticidade em tração (GPa)</b>
0	0,56±0,05
33,0	0,74±0,07
70,8	0,75±0,07
117,5	0,72±0,07
164,6	0,74±0,07
307,5	0,67±0,07
364,8	0,65±0,06
451,4	0,60±0,06
516,2	0,42±0,04

Os dados mostrados na Tabela 4-29 são ilustrados em gráfico na Figura 4-44, onde é possível observar as curvas do módulo de elasticidade em tração versus a dose de radiação recebida pelas amostras de PPI.

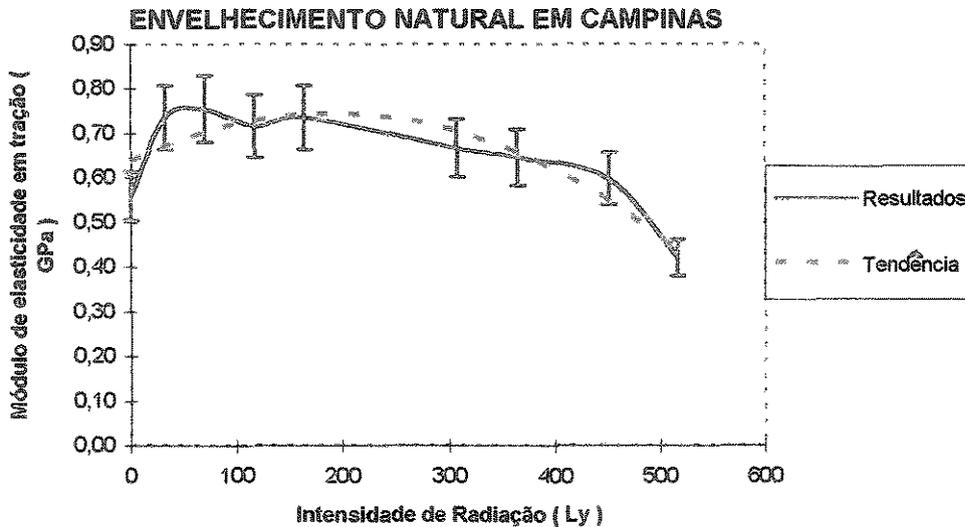


Figura 4-44 : Perfil do módulo de elasticidade em tração do PPI quando submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

Através das curvas de resultados e tendência do módulo de elasticidade em tração, constatou-se inicialmente um aumento no módulo em torno de 33,0 Ly, o qual se atribuiu ao possível enrijecimento do material, e em seguida uma queda acentuada nos valores, em concordância com os resultados obtidos durante os envelhecimentos acelerados em Weather-Ometer. Este enrijecimento inicial pode ser devido ao fato de que no início do processo de envelhecimento o material sofre uma reticulação, que predomina no processo de competição entre a cisão e a reticulação das cadeias do polímero

#### 4 -4.2.4. Resistência ao Impacto

Os valores médios com os desvios padrão de resistência ao impacto do PPI, envelhecido naturalmente na cidade de Campinas, são mostrados na Tabela 4-30.

Tabela 4-30 Valores médios de resistência ao impacto para o polipropileno em função da intensidade de radiação recebida durante o envelhecimento natural em Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

<b>Intensidade de radiação acumulada nas amostras (Ly)</b>	<b>Resistência ao Impacto (J/m)</b>
0	27,4±2,1
33,0	24,2±1,7
70,8	23,1±1,8
117,5	20,1±1,9
164,6	14,9±1,9
307,5	11,7±2,2
364,8	11,4±1,1
451,4	11,0±0,9
516,2	9,3±1,1

Os dados apresentados na Tabela 4-30 são ilustrados na Figura 4-45, onde pode-se constatar um decaimento acentuado de resistência ao impacto, característico do processo degradativo que o PPI sofre à medida que a dose acumulada de radiação aumenta, ou seja, à medida que o tempo de envelhecimento aumenta, conforme é observado na Figura 4-45. Este comportamento também foi observado durante o envelhecimento acelerado em Weather-Ometer, como era previsto.

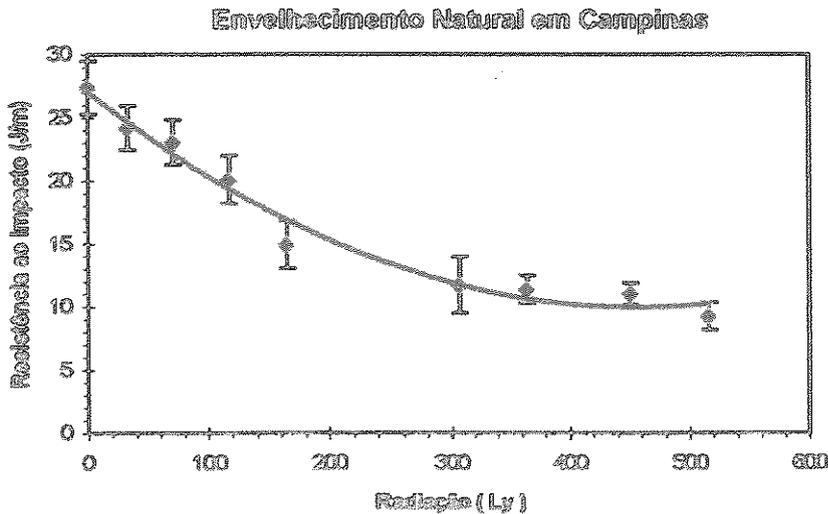


Figura 4-45: Perfil de resistência ao impacto do PPI quando submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

Através da Figura 4-45 constatou-se também que, para o PPI submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas, o ensaio de resistência ao impacto não foi o mais sensível para indicar uma relação entre o envelhecimento e a degradação tal como foi o ensaio de alongamento na ruptura. Pode-se verificar também que houve um mesmo perfil de resistência ao impacto para as amostras de PPI, quando submetidas ao envelhecimento acelerado em Weather-Ometer e natural na cidade de Campinas.

#### 4 - 4.2.5. Análise Dinâmico-Mecânica

Na Tabela 4-31, mostrada a seguir, estão apresentados os valores médios do Módulo de Perda ( $E''$ ) e do Amortecimento ( $\tan \delta$ ).

Tabela 4-31 : Valores médios do Módulo de Perda ( $E''$ ) e Amortecimento ( $\tan \delta$ ) para o PPI quando submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

Intensidade da radiação acumulada na amostra (Ly)	Módulo de Perda, $E''$ (MPa)	Tg, calculado por $E''$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Amortecimento, $\tan \delta$ .	Tg, calculado por $\tan \delta$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
0	139,9	10,8	0,0587	14,1
33,0	123,9	11,0	0,0554	13,5
70,8	117,7	11,8	0,0545	14,3
117,5	115,2	11,1	0,0524	14,1
164,6	115,2	11,1	0,0512	14,5
364,8	104,1	10,9	0,0520	14,2

Nas Figuras 4-46, 4-47 e 4-48 que se seguem, são mostradas as curvas obtidas do Módulo de Perda ( $E''$ ), Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) e Amortecimento ( $\tan \delta$ ), respectivamente, obtidas com os dados da tabela 4-31.

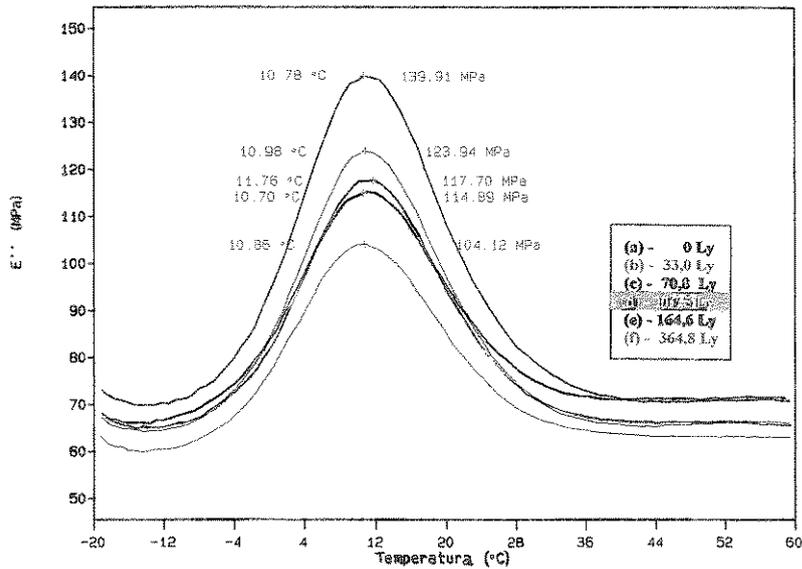


Figura 4-46 : Curva de  $E''$  em função da temperatura para o PPI, quando submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

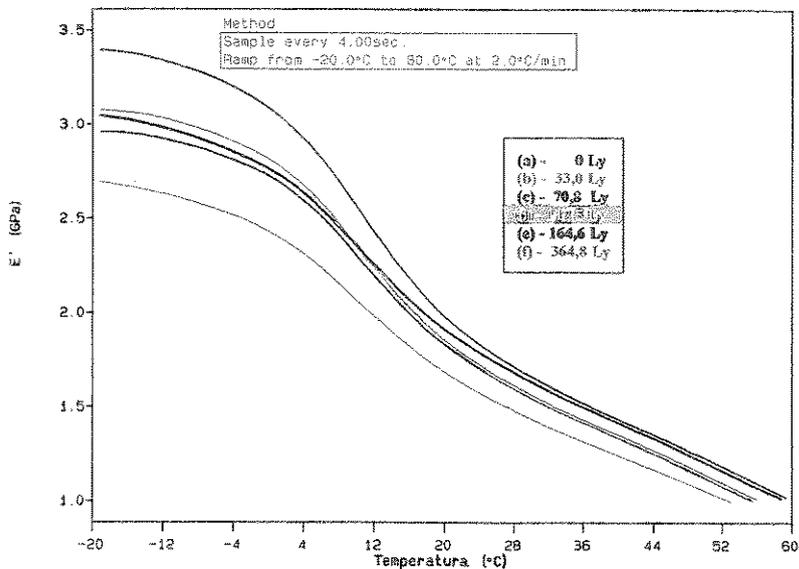


Figura 4-47 : Curva de  $E'$  em função da temperatura para o PPI, quando submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

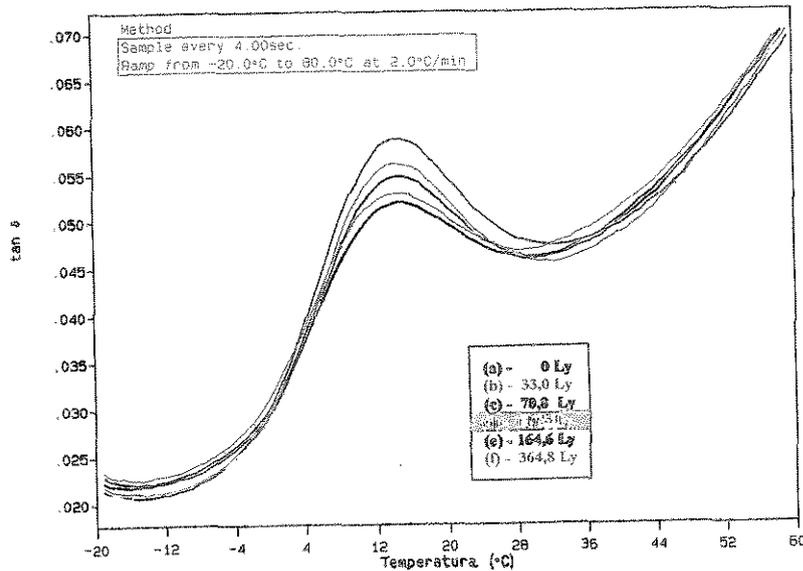


Figura 4-48 : Curva de  $\tan \delta$  em função da temperatura para o PPI, quando submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

Os resultados apresentados na Tabela 4-31 e ilustrados nas Figuras 4-46, 4-47 e 4-48, mostram que os valores de temperaturas de transição vítrea, determinadas através do máximo das curvas de Módulo de Perda ( $E''$ ) e  $\tan \delta$ , em função da temperatura, se mantiveram constantes. Este fato, conforme já comentado, está de acordo com TURI<sup>26</sup> que diz que a variação no peso molecular não provoca necessariamente uma mudança significativa nos valores de  $T_g$ .

Os valores de  $\tan \delta$ , ou seja o amortecimento, das amostras envelhecidas naturalmente na cidade de Campinas, diminuíram à medida que houve um aumento no tempo de envelhecimento. Isto indica, em outras palavras, que o material com maior tempo de envelhecimento natural, quando submetido a uma tensão, dissipou uma menor quantidade de energia, ou seja, o material se tornou mais elástico, assim como encontrado no envelhecimento acelerado em Weather-Ometer. Estes resultados apresentaram também uma coerência com os valores de módulo de perda ( $E''$ ) encontrados, através da Tabela 4-31 e Figura 4-46, onde constatou-se uma redução do  $E''$  com o tempo de envelhecimento.

#### **4 -1.2.6. Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura**

Os resultados obtidos pelas microscopias óptica e eletrônica de varredura (MEV) serão mostrados a seguir em dois itens : Análise Superficial e Análise de Superfície de Fratura.

##### **a) - Análise Superficial do PPI submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas.**

Neste item serão mostrados os resultados das análises realizadas nas superfícies dos corpos-de-prova antes do ensaio de resistência ao impacto dos mesmos. Através da microscopia óptica verificou-se que as amostras de PPI submetidas ao envelhecimento natural com dose de radiação de 33,0 Ly e 70,8 Ly, na cidade de Campinas no período de 01/06/1995 a 28/02/1996, não apresentaram diferenças significativas entre si e a amostra sem envelhecimento (Figura 4-4). Para ilustrar este comportamento a Figura 4-49 mostra a fotomicrografia obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento natural com uma dose de radiação de 33,0 Ly, na cidade de Campinas.

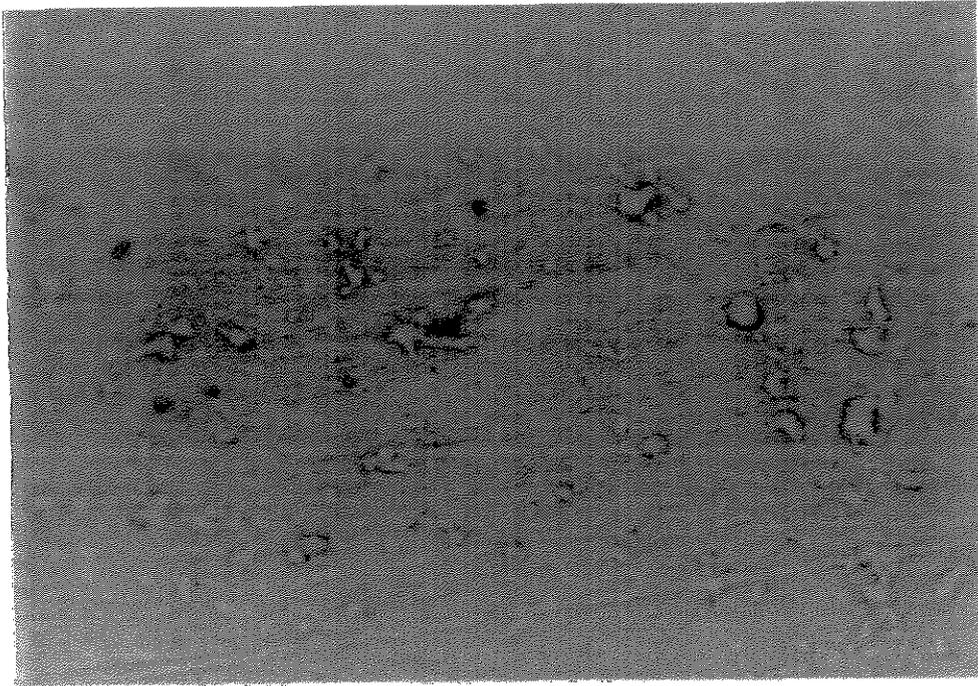
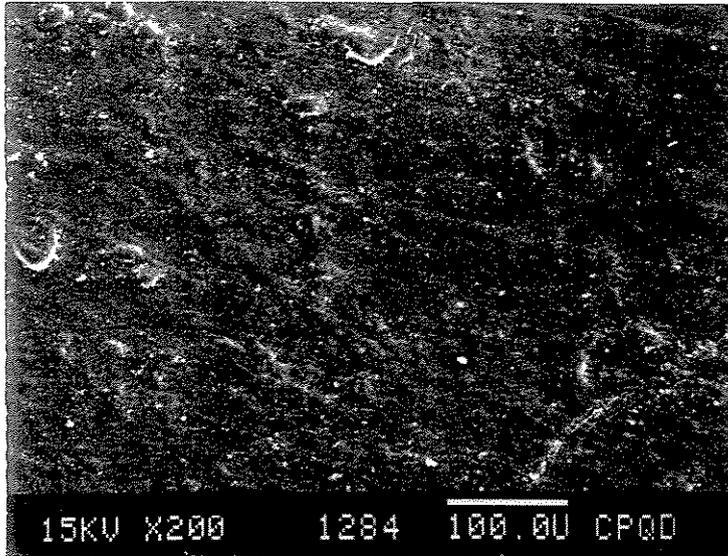


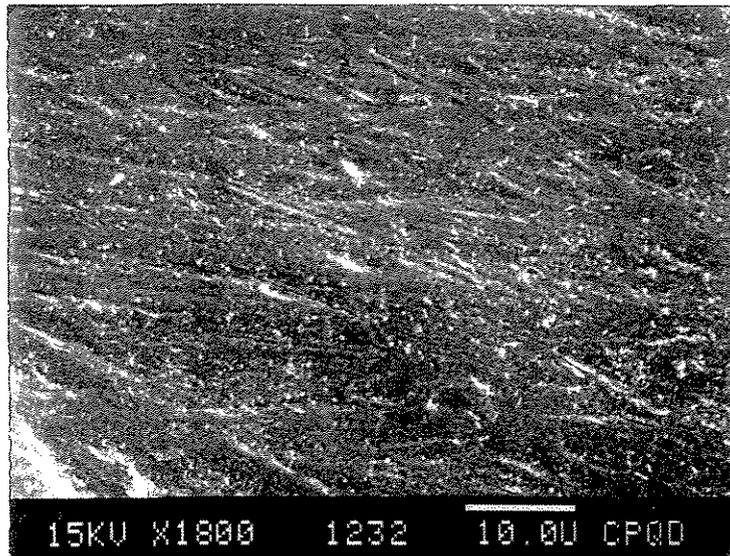
Figura 4-49 : Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento natural com uma dose de radiação de 33,0 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

Para complementar a análise realizada com microscopia óptica, a mesma amostra foi melhor investigada por MEV, e os resultados obtidos são mostrados na Figura 4-50 (a) e (b), onde não são observados trincas ou outras alterações significativas, quando se compara com as fotomicrografias das amostras sem envelhecimento (Figura 4-5).

As fotomicrografias apresentadas na Figura 4-51 (a) e (b), mostram os resultados da microscopia óptica das amostras de PPI submetidas ao envelhecimento, com uma dose de radiação de 117,5 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996. A Figura 4 - 51 (a) ilustra a região próxima ao entalhe onde é constatado uma grande quantidade de pequenas trincas distribuídas de uma forma bem uniforme. No entanto, nesta etapa de envelhecimento são encontradas, nos corpos-de-prova, regiões com e sem trincas, conforme ilustrado na Figura 4-51 (b).

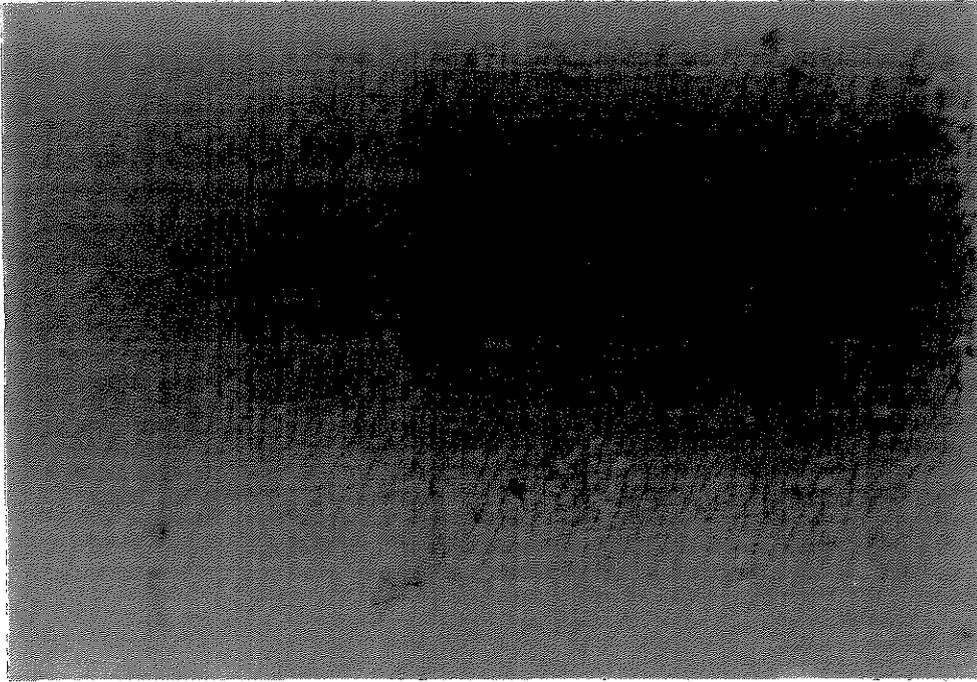


(a)

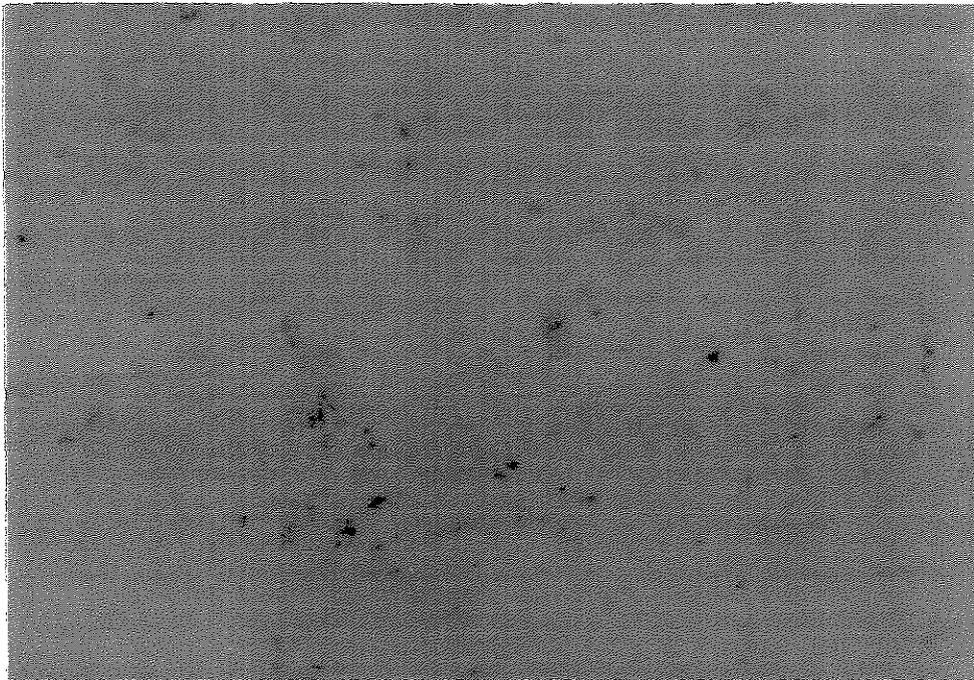


(b)

Figura 4-50: Fotomicrografias obtidas por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento natural com uma dose de radiação de 33,0 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996, com aumentos de 200 vezes (a) e 1800 vezes (b).



(a)



(b)

Figura 4-51: Fotomicrografias obtidas por microscopia óptica, com aumento de 100 vezes, do PPI submetido ao envelhecimento natural com uma dose de radiação de 117,5 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996; (a) região próxima ao entalhe e (b) região da borda oposta ao entalhe.

Os valores de  $\tan \delta$ , ou seja o amortecimento, das amostras envelhecidas naturalmente na cidade de Campinas, diminuíram à medida que houve um aumento no tempo de envelhecimento. Isto indica, em outras palavras, que o material com maior tempo de envelhecimento natural, quando submetido a uma tensão, dissipou uma menor quantidade de energia, ou seja, o material se tornou mais elástico, assim como encontrado no envelhecimento acelerado em Weather-Ometer. Estes resultados apresentaram também uma coerência com os valores de módulo de perda ( $E''$ ) encontrados, através da Tabela 4-31 e Figura 4-46, onde constatou-se uma redução do  $E''$  com o tempo de envelhecimento.

#### **4 -1.2.6. Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura**

Os resultados obtidos pelas microscopias óptica e eletrônica de varredura (MEV) serão mostrados a seguir em dois itens : Análise Superficial e Análise de Superfície de Fratura.

##### **a) - Análise Superficial do PPI submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas.**

Neste item serão mostrados os resultados das análises realizadas nas superfícies dos corpos-de-prova antes do ensaio de resistência ao impacto dos mesmos. Através da microscopia óptica verificou-se que as amostras de PPI submetidas ao envelhecimento natural com dose de radiação de 33,0 Ly e 70,8 Ly, na cidade de Campinas no período de 01/06/1995 a 28/02/1996, não apresentaram diferenças significativas entre si e a amostra sem envelhecimento (Figura 4-4). Para ilustrar este comportamento a Figura 4-49 mostra a fotomicrografia obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento natural com uma dose de radiação de 33,0 Ly, na cidade de Campinas.

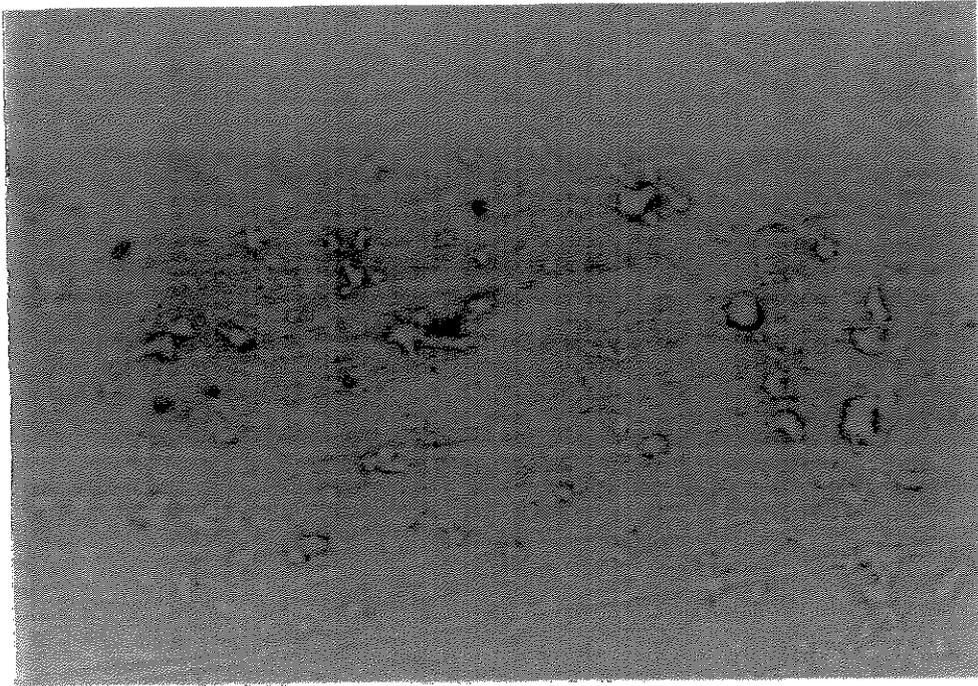
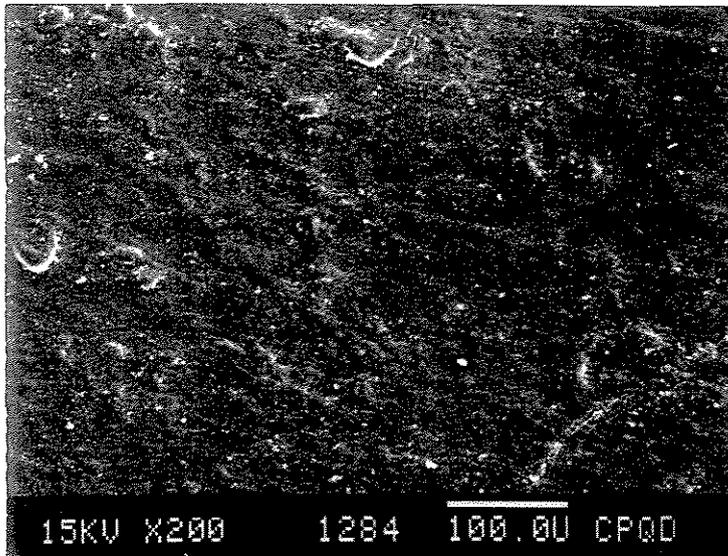


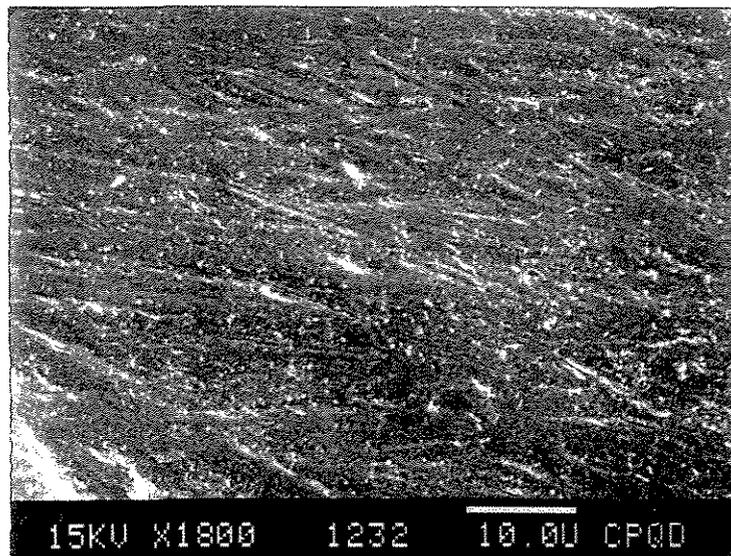
Figura 4-49 : Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica do PPI submetido ao envelhecimento natural com uma dose de radiação de 33,0 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

Para complementar a análise realizada com microscopia óptica, a mesma amostra foi melhor investigada por MEV, e os resultados obtidos são mostrados na Figura 4-50 (a) e (b), onde não são observados trincas ou outras alterações significativas, quando se compara com as fotomicrografias das amostras sem envelhecimento (Figura 4-5).

As fotomicrografias apresentadas na Figura 4-51 (a) e (b), mostram os resultados da microscopia óptica das amostras de PPI submetidas ao envelhecimento, com uma dose de radiação de 117,5 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996. A Figura 4 - 51 (a) ilustra a região próxima ao entalhe onde é constatado uma grande quantidade de pequenas trincas distribuídas de uma forma bem uniforme. No entanto, nesta etapa de envelhecimento são encontradas, nos corpos-de-prova, regiões com e sem trincas, conforme ilustrado na Figura 4-51 (b).

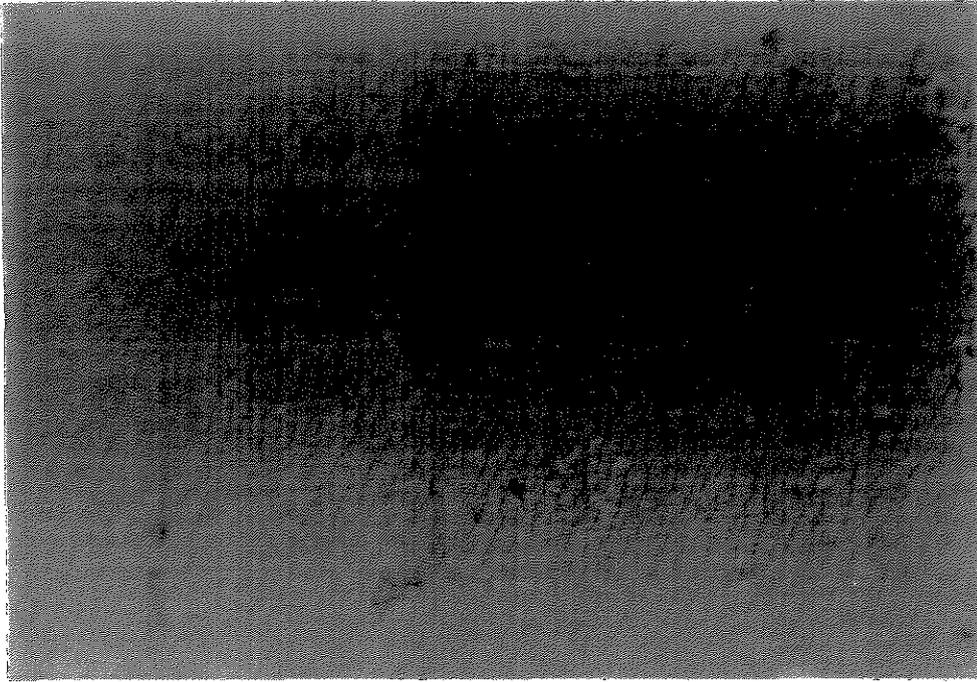


(a)

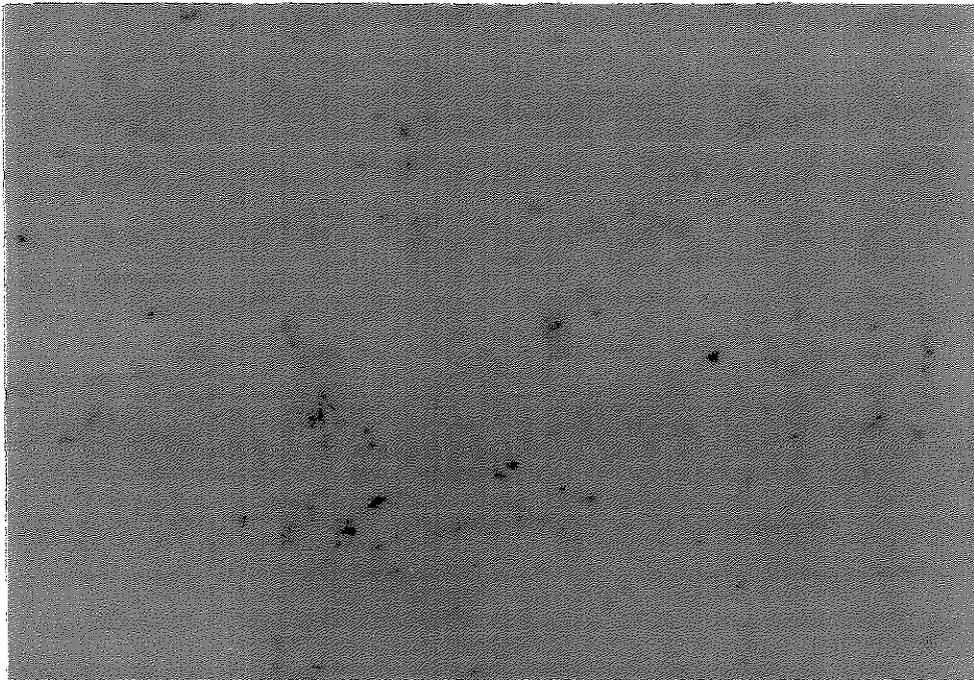


(b)

Figura 4-50: Fotomicrografias obtidas por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento natural com uma dose de radiação de 33,0 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996, com aumentos de 200 vezes (a) e 1800 vezes (b).



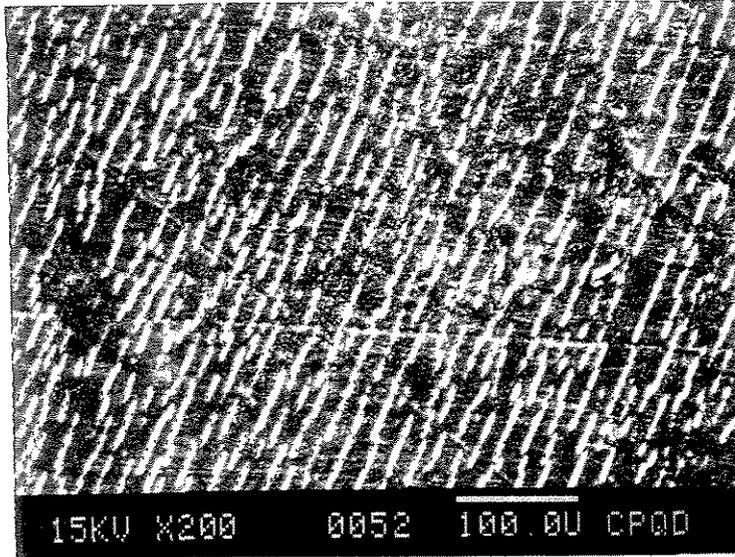
(a)



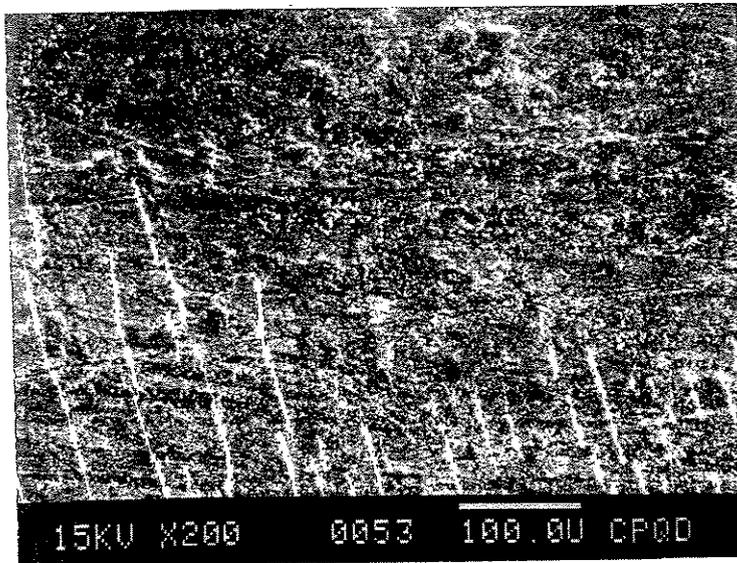
(b)

Figura 4-51: Fotomicrografias obtidas por microscopia óptica, com aumento de 100 vezes, do PPI submetido ao envelhecimento natural com uma dose de radiação de 117,5 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996; (a) região próxima ao entalhe e (b) região da borda oposta ao entalhe.

O comportamento observado na Figura 4-51, foi melhor evidenciado utilizando MEV. Na Figura 4-52 são mostradas as fotomicrografias, obtidas por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 117,5 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.



(a)



(b)

Figura 4-52: Fotomicrografias obtidas por MEV do PPI submetido ao envelhecimento natural com uma dose de radiação de 117,5 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996; (a) região próxima ao entalhe e (b) região da borda oposta ao entalhe.

No envelhecimento natural na cidade de Campinas, para uma dose de radiação de 164,6 Ly, as amostras apresentaram trincas de maior tamanho que as expostas à intensidades de radiação menores, sendo que estas trincas estão presentes por toda a amostra. Este comportamento pode ser constatado pela análise dos resultados da microscopia óptica ( Figura 4-53) e MEV ( Figura 4-54 ), que se seguem.

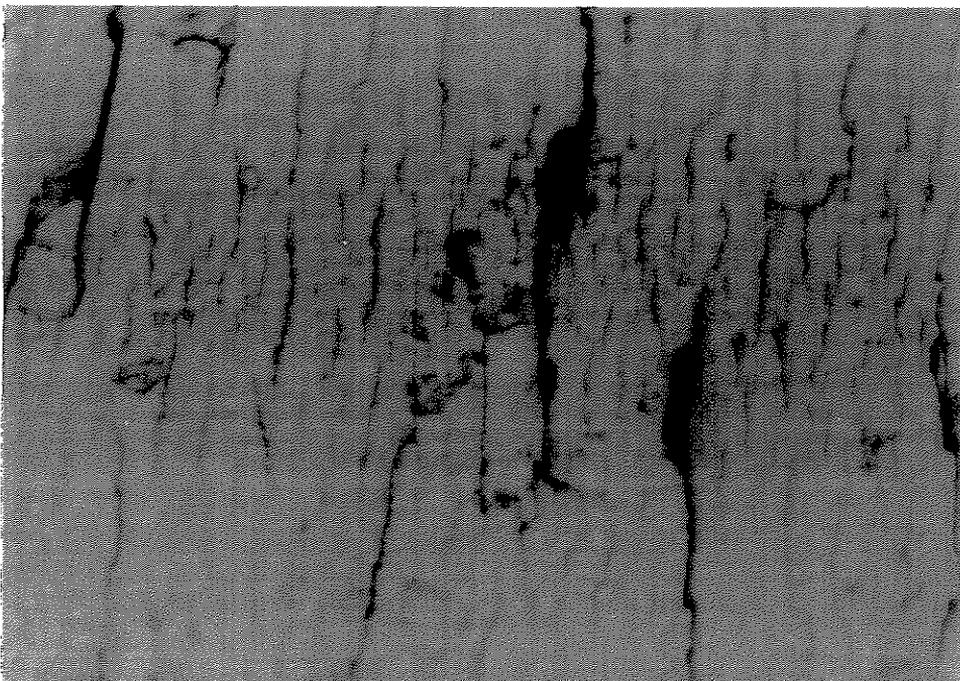
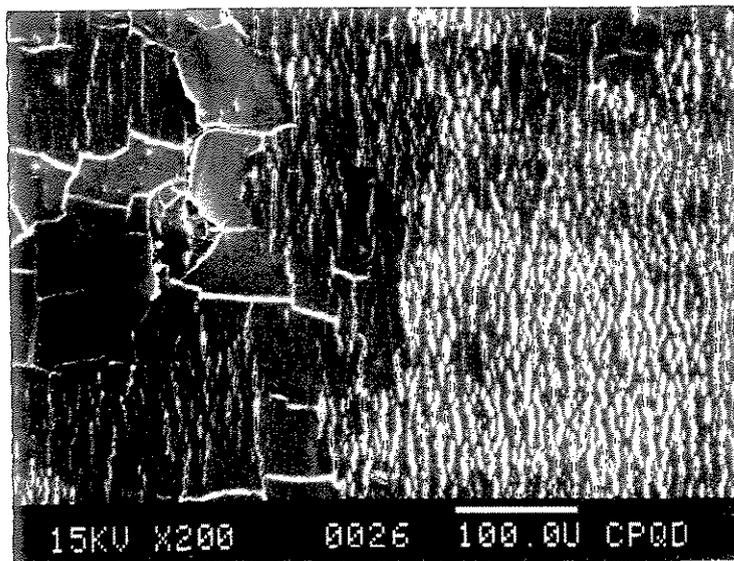
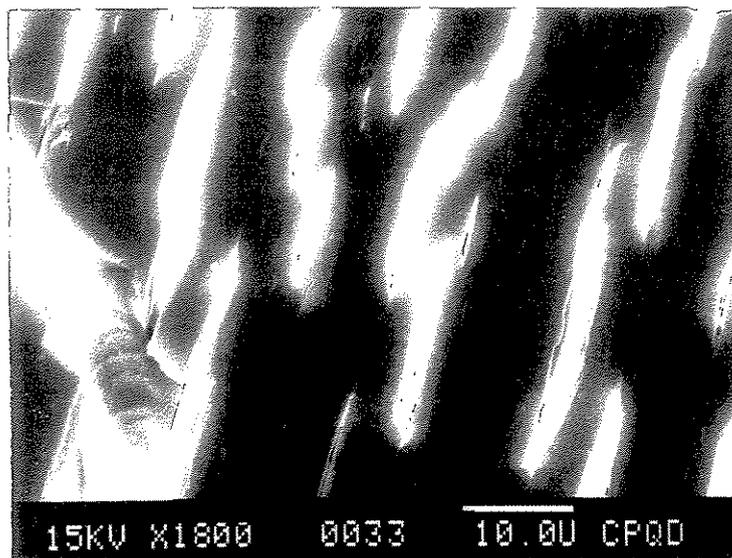


Figura 4-53 : Fotomicrografia obtida por microscopia óptica, com aumento de 100 vezes, do PPI submetido ao envelhecimento natural com uma dose de radiação de 164,6 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.



(a)



(b)

Figura 4-54: Fotomicrografias obtidas por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento natural com uma dose de radiação de 164,6 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996; com aumentos de 200 vezes (a) e 1800 vezes (b).

Durante o envelhecimento natural, constatou-se que as amostras submetidas à doses de radiação maiores que 164,6 Ly apresentaram, como esperado, trincas de grande tamanho, as quais foram identificadas neste trabalho como rachaduras.

Foi observado através da análise de superfície do PPI, submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas no período de 01/06/1995 a 28/02/1996, uma coerência entre os resultados obtidos por microscopia óptica e MEV. Porém, constatou-se que através das análises realizadas por MEV, os fenômenos de mudanças morfológicas são mais evidentes.

**(b) - Análise das superfícies de fratura dos corpos de prova, do PPI, após envelhecimento natural na cidade de Campinas.**

Neste item serão mostrados os resultados das análises de MEV do PPI, realizadas nas superfícies de fratura dos corpos-de-prova, após ensaio de tração.

A Tabela 4-32 mostra as notas atribuídas ao comportamento de fratura, que expressam o grau de fragilidade e ductilidade, conforme definido anteriormente.

Tabela 4-32: Notas e observações atribuídas ao PPI que expressam o grau de fragilidade e ductilidade das amostras, após envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

Intensidade de Radiação acumulada na amostra (Ly)	Frágil	Dúctil	Observações
0	3	2	Amostras com alongamento ~ 1 cm
33,0	2	3	Amostras com alongamento de 2 a 3 cm
70,8	4	1	Amostras com alongamento < 0,5 cm
117,5	5	0	Amostras sem alongamento; pouco esbranquiçamento
164,6	5	0	Amostras sem alongamento e muito esbranquiçamento
451,4	5	0	Amostras sem alongamento e visível trincas

Através da Tabela 4-32, constata-se que no envelhecimento na cidade de Campinas, o comportamento de fratura tornou-se dúctil com curtos tempos de envelhecimento (dose de radiação de aproximadamente 33,0 Ly). Já para períodos longos de envelhecimento, o comportamento é *frágil*. Conforme citado anteriormente, a mudança de fratura dúctil para frágil é causada pelo processo degradativo do PPI, no qual se constata pequenas trincas com o envelhecimento.

Na Figura 4-31 é mostrada a fotomicrografia da superfície de fratura, obtida por MEV, do PPI envelhecido com uma dose de radiação de 33,0 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.



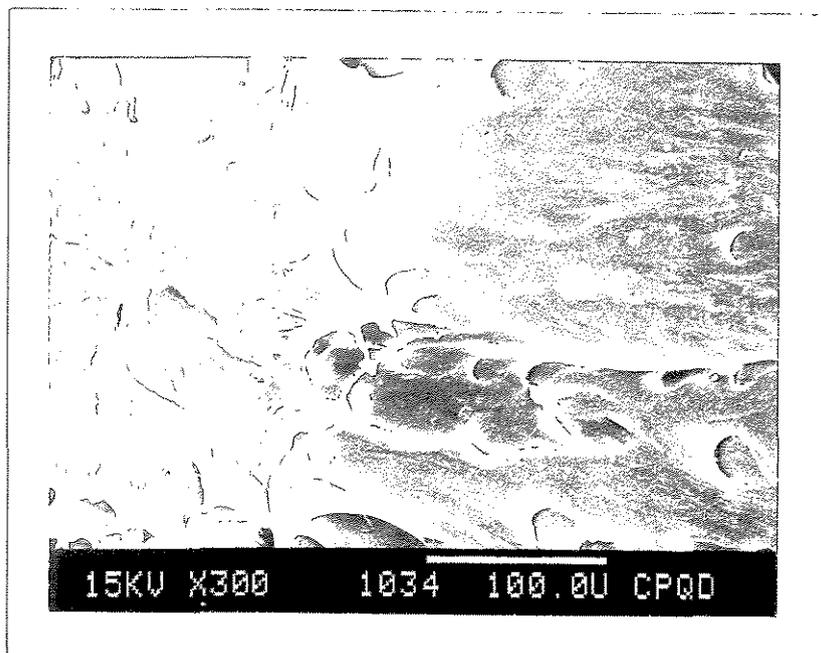
Figura 4-54 : Fotomicrografia, obtida por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento natural com dose de radiação de 33,0 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996.

Através da Figura 4-54, é constatado que o PPI submetido ao envelhecimento com uma dose de radiação de 33,0 Ly, apresenta uma fratura mais dúctil que a amostra sem envelhecimento [Figura 4-6(c)]. O comportamento observado na Figura 4-54, sugere um sistema não organizado para as cadeias do PPI, uma vez que a fratura ocorreu em diversos sentidos na amostra.

Na Figura 4-55(a) é mostrada a superfície de fratura do PPI, envelhecido com dose de radiação de 70,8 Ly na cidade de Campinas, onde é constatado um comportamento mais frágil que as amostras envelhecidas com a dose de radiação de 33,0 Ly (ilustrado na Figura 4-54). Já na Figura 4-55 (b) pode-se perceber, com um aumento maior, defeitos em vários pontos da superfície.



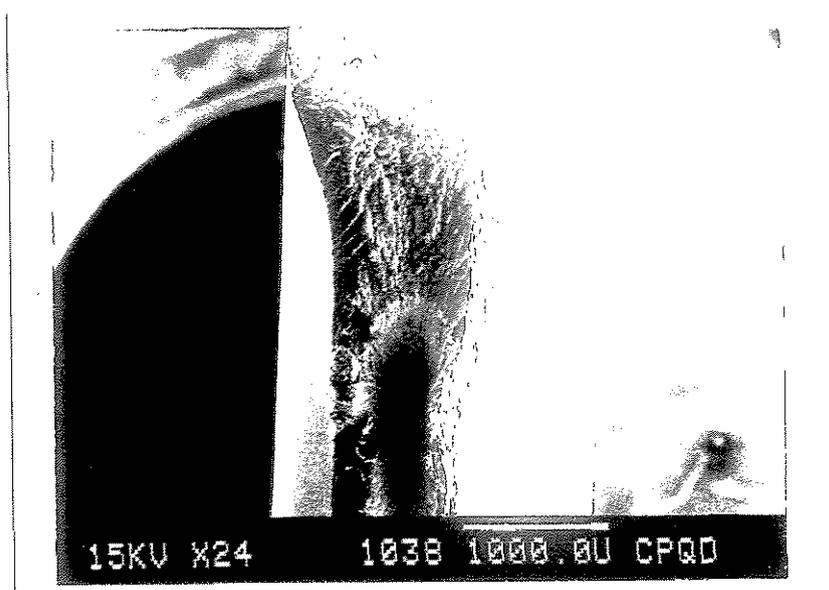
(a)



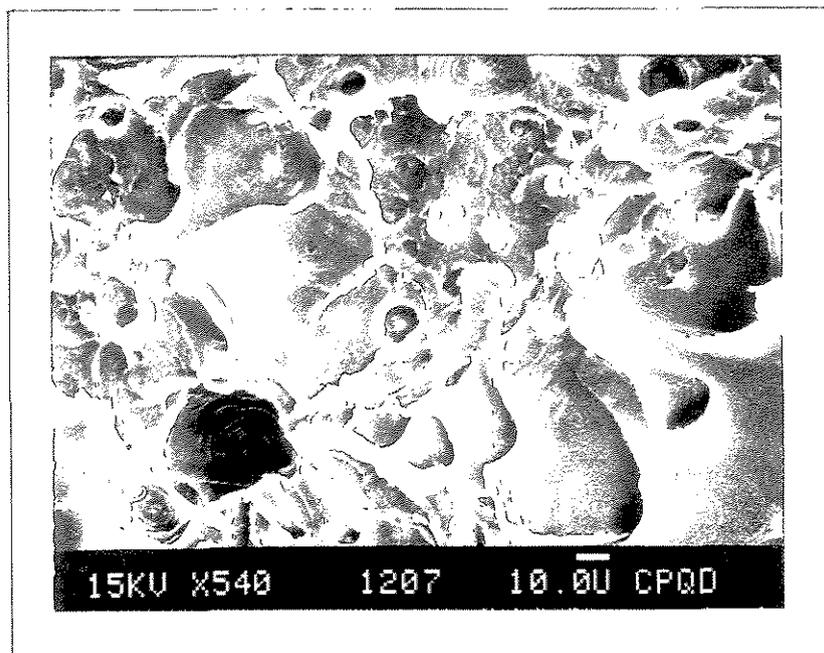
(b)

Figura 4-55 : Fotomicrografias, obtidas por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento natural com dose de radiação de 70,8 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996; com aumentos de 20 vezes (a) e 300 vezes (b).

Na Figura 4-56 (a) e (b) é ilustrada a superfície de fratura do PPI, após envelhecimento natural com uma dose de radiação de 117,5 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996. O comportamento observado neste tempo de envelhecimento é também constatado para amostras com tempos de envelhecimentos maiores que 117,5 Ly, chegando até a serem constatadas pequenas trincas nas superfícies de fratura.



(a)



(b)

Figura 4-56 : Fotomicrografias, obtidas por MEV, do PPI submetido ao envelhecimento natural com dose de radiação de 117,5 Ly na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996; com aumentos de 24 vezes (a) e 540 vezes (b).

#### 4 - 5. Referências bibliográficas

- <sup>1</sup> CANEVAROLO JUNIOR, S.V. - Investigação da durabilidade de materiais poliméricos aplicados a coletores solares através do envelhecimento no intemperismo acelerado. São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, DEMa-Universidade Federal de São Carlos, SP., Dissertação de Mestrado. 1982. 137p.
- <sup>2</sup> CHINELATTO, M.A. - Estudo da termooxidação e da fotooxidação em polipropileno contendo talco e negro de fumo - Influência so sistema de estabilização. São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, DEMa-Universidade Federal de São Carlos, SP., Dissertação de Mestrado. 1993. 115p.
- <sup>3</sup> KELEN, T. - Polymer Degradation, New York. Van Nostrand Reinhold Company, 2 ed. 1983. 211p.
- <sup>4</sup> AGNELLI, J.A.M. - Apostila do Curso de Degradação e estabilização de polímeros. São Carlos. Associação Brasileira de Polímeros. 1991. 115p.
- <sup>5</sup> Catálogo Informativo da Ciba-Geigy Química S.A. - Divisão Aditivos, 1991.
- <sup>6</sup> - FRONTINI, P. & FAVE, A. - Effect of the Thermal treatments on fracture performance of isotatic polypropylene. In:\_. Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo, Associação Brasileira de Polímeros, 1993. v.2. p.1031-1036.
- <sup>7</sup> BABETO, A.S. - Fotoestabilização do polipropileno pigmentado com negro de fumo e carregado com talco. São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, DEMa-Universidade Federal de São Carlos, SP., Dissertação de Mestrado. 1995. 157p.
- <sup>8</sup> RAMALHO JUNIOR, F. et alli - Os Princípios da Conservação. In:\_. Os Fundamentos da Física. 3 ed. São Paulo, Editora Moderna Ltd., 1979. v.1. p. 275-340.
- <sup>9</sup> CANEVAROLO Jr., S.V. - Avaliação do Grau de Tensão Interna Congelada Durante o Processamento de Peças Poliméricas Moldadas. Polímeros: Ciência e Tecnologia. São Carlos, Associação Brasileira de Polímeros, 1991. p.41-43.
- <sup>10</sup> YOUNG, R.J. & LOVELL, P.A. - Structure. In:\_. Introduction to Polymers. 2 ed. London, Chapman & Hall, 1991. v.1. p.241-306.
- <sup>11</sup> BILLMEYER JR., F.W. - Morphology and Order in Crystalline Polymers. In:\_. Textbook of Polymer Science. 2 ed. New York, Wiley-Interscience, 1962. v.1.p.141-174.
- <sup>12</sup> BERGER, K. - Natural and artificial exposure and weathering of plastics. In:\_. Estabilização de componentes poliolefinicos destinados a Indústria Automobilística. São Paulo, Ciba-Geigy Química S.A.- Divisão Aditivos, 1991.110p.
- <sup>13</sup> DAVID, C. et alii. Eur. Polym. J. 26. (1) : p. 47-52. 1990.
- <sup>14</sup> QAYYUM, M.M. & WHITE, J.R. - The effect of weathering on residual stresses and mechanical properties in injection in injection-moulded semi-crytalline polymers. Journal of Materials Science, Chapman and Hall Ltd.1986. v.21 p.2391-2402.
- <sup>15</sup> TIDJANI, A. et alii - The oxidative degradation of stabilized LLDPE under accelerated and natural conditions. Die Angewandte Makromolekulare Chemie. v. 212. p.35-43. 1993.
- <sup>16</sup> DAVIS, A. & SIMS, D. - Weathering of polymers. 1ªed. London, Applied Science Puclishers Ltd., 1983. 294p.
- <sup>17</sup> RANBY, B. & RABEK, J.F. - Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers. ... ed. London, John Wiley & Sons Ltd., 1975. 573p.
- <sup>18</sup> WILLIAMS, J.G. - Linear Elastic Fracture Mechanics (LEFM) Standard for Determining K<sub>IC</sub> and G<sub>C</sub> for Plastics, London, Testing Protocol, 17p. 1989..
- <sup>19</sup> RANBY, B. & RABEK, J.F. -Photodegradation an Photo-oxidation of particular polymers. In:\_. Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers. 1ed. London, John Wiley & Sons Ltd., 1975.cap.4 p.120-253.
- <sup>20</sup> KLEMCHUK, P. -Comunicação Interna realizada na Telecomunicações Brasileiras S.A. em Julho de 1995.
- <sup>21</sup> GEUSKENS, G. - Degradation and Stabilization of Hydrocarbon Polymers- Fundamental aspects and practical applications. In:\_. Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo, Associação Brasileira de Polímeros, 1991. p.272-275.
- <sup>22</sup> RANBY, B. & RABEK, J.F. - Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers. ... ed. London, John Wiley & Sons Ltd., 1975.cap.4 p.120-253.
- <sup>23</sup> CANEVAROLO Jr., S.V. - Análise Dinâmico-Mecânica para Sistemas Poliméricos - parte 1. Polímeros: Ciência e Tecnologia. São Carlos, Associação Brasileira de Polímeros, 1991. Abr./maio. p.36-42.

- 
- <sup>24</sup> WETTON, R.E. - Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polymers and Related Systems. In. \_: Dawkins, J.V.- Developments in Polymer Characterization-5. London Elsevier Applied Science Publishers, 1986. cap.5. p.179-207.
- <sup>25</sup> BERTILSSON, H.et alii, - Thermal ageing of polycarbonate/poly(butylene terephthalate) blends. In. \_: Makromol. Chem., Macromol.Symp.Basel. Hüthing & Wepf Verlag, **38**, p.115-123. 1990.
- <sup>26</sup> TURI, E. - Thermal Characterization of Polymeric Materials. New York, Academic Press Inc., 1981. 949p.
- <sup>27</sup> WETTON, R.E. - Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polymers and Related Systems. In. \_: Dawkins, J.V.- Developments in Polymer Characterization-5. London Elsevier Applied Science Publishers, 1986. cap.5. p.179-207.
- <sup>28</sup> ALMEIDA, R. B.- Reunião Técnica realizada no dia 12/10/1995 no Instituto Nacional de Meteorologia na cidade de Brasília.
- <sup>29</sup> GROSSMAN, D.M. - The Weather and How to reproduce it in the laboratory. Surf. Coat. Aust. Cleveland. 1988. v.25. p.6-13.
- <sup>30</sup> JURRIAANSE, A. & ZAHRADNIK, B. - Natural Weathering of Polypropylene: Counteracting the Influence of Season and Expoure Orientation. In. \_: Proceedings SPE of ANTEC. 10986. P.58-62.
- <sup>31</sup> ZERLAUT, G.A. J. Oil. Col. Chem. Assoc. 1981. v.64. p.387-397.
- <sup>32</sup> DARO, A. - Degradation of Polymer blends - IV. Natural Weathering of blends of Low Density with Linear Low Density Polyethylene. Eur. Poly. J. Pergamon Press. 1990. v. 26. nº 1.

## **CAPÍTULO 5**

# **CORRELAÇÃO ENTRE ENVELHECIMENTOS ACELERADO E NATURAL**

## **5 - 1. Correlação entre envelhecimentos acelerado e natural**

Inicialmente, quando pensamos em ensaios de correlação entre envelhecimento natural e acelerado, associam-se conceitos envolvendo a comparação do comportamento de alguma propriedade entre estas duas condições.

Uma boa correlação depende de vários fatores, entre eles pode-se citar monitoramento das condições do envelhecimento, uniformidade do material testado, definição da propriedade adequada de acompanhamento, etc.<sup>1</sup>

Neste trabalho, dentre as propriedades utilizadas para caracterizar o envelhecimento do PPI, o alongamento na ruptura, a resistência ao impacto e o índice de carbonila foram as que mostraram mais claramente o processo degradativo. No entanto, para a construção de um modelo que represente o processo degradativo do PPI submetido a um envelhecimento acelerado no Weather-Ometer, escolheu-se apenas o alongamento na ruptura, que segundo a literatura<sup>2,3,4,5</sup> é a propriedade mais utilizada em acompanhamento dos processos degradativos de poliolefinas.

### **5 - 1.1 Correlação entre envelhecimentos acelerado e natural através da comparação direta da propriedade escolhida**

Uma correlação simplificada se baseia em comparar os valores de tempo (em horas) em que a propriedade escolhida, isto é o alongamento na ruptura, atinja 50% do

seu valor inicial ( $t=0$ ). Neste ponto teremos o denominado  $t_{1/2}$ , ou seja, o tempo de meia vida.

Nos gráficos das Figuras 5 - 1 e 5 - 2 são ilustrados os comportamentos do PPI submetido a envelhecimento acelerado, nas duas temperaturas testadas, e no envelhecimento natural, respectivamente .

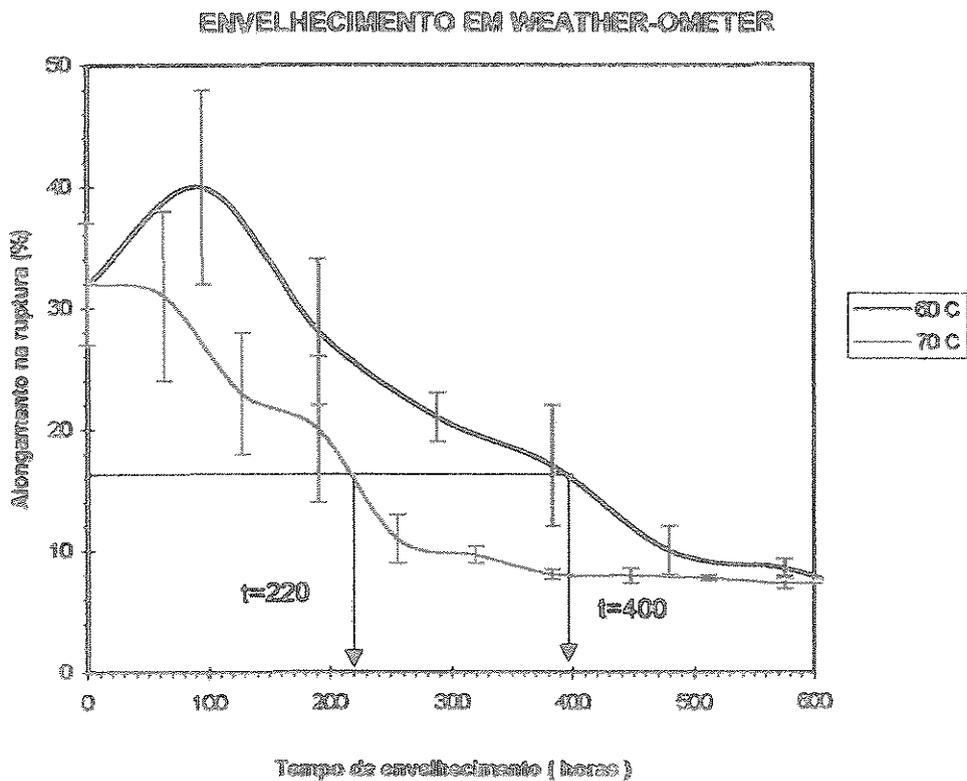


Figura 5 - 1 : Perfis dos valores de alongamento na ruptura do PPI envelhecido em Weather-Ometer à 60°C e 70°C.

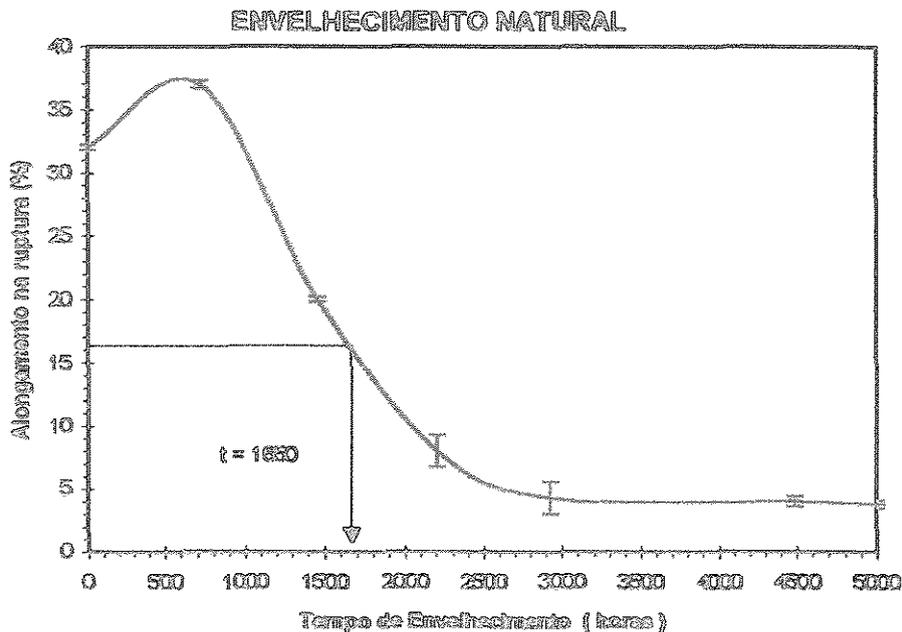


Figura 5 - 2 : Perfil dos valores de alongamento na ruptura do PPI submetido ao envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/95 à 28/02/96.

Na Tabela 1, que se segue, são citados os valores de tempo de meia vida obtidos através das Figuras 1 e 2.

Tabela 5 - 1 : Tempo de meia vida nos ensaios de envelhecimentos em Weather-Ometer e painéis na cidade de Campinas

Condição	$t_{1/2}$ vida (horas)
Envelhecimento em Weather-Ometer 60°C	400
Envelhecimento em Weather-Ometer 70°C	220
Envelhecimento Natural na cidade de Campinas	1.650

Pelos valores da Tabela 5 - 1 chegamos as seguintes correlações :

- 1) - **1 hora** de envelhecimento no Weather-Ometer à 60°C equivale a **4,1 horas** de envelhecimento natural na Cidade de Campinas.
  
- 2) - **1 hora** de envelhecimento no Weather-Ometer à 70°C equivale a **7,5 horas** de envelhecimento natural na cidade de Campinas.

Nestes resultados, foi constatado que o aumento de 10°C na temperatura do ensaio de envelhecimento em Weather-Ometer ocasionou uma maior severidade na propriedade mecânica do material, em aproximadamente 83%. Este resultado é de suma importância na realização de ensaios que avaliem o desempenho de produtos plásticos, uma vez que com o aumento da temperatura não se observou uma mudança no mecanismo de decomposição do polímero (pois os comportamentos das curvas foram os mesmos) e, por outro lado, o tempo de resposta é muito menor, ou seja, diminui a duração do ensaio de avaliação dos produtos para cerca da metade do tempo.

Os valores das correlações que foram obtidos neste trabalho são inferiores aos resultados encontrados em alguns trabalhos da literatura. Entretanto, estas correlações estão muito próximas aos valores determinados por BERGER<sup>6</sup>, cujos dados estão sendo adotados por normas da indústria automobilística e por grandes fabricantes de estabilizantes. BERGER, considerando a perda de 50% na resistência à tração utiliza a relação : 1 hora de envelhecimento em Weather-Ometer equivale a 7,5 horas de exposição natural na Florida (EUA).

## 5 - 1.2. Correlação entre envelhecimentos acelerados e natural através da utilização de planejamento fatorial

Dentro do processo de envelhecimento do PPI, é importante como objetivo, conhecer se um determinado fator ambiental tem ou não influência sobre uma propriedade de interesse durante o processo degradativo. Neste trabalho, e de acordo com alguns autores, são considerados como principais fatores causadores da degradação do PPI apenas a temperatura e radiação. Para se determinar a intensidade do efeito dos fatores temperatura e radiação, a primeira coisa a fazer é realizar um planejamento de experimento.

Como *objetivo deste planejamento* pretende-se conhecer se a temperatura e a radiação afetaram os valores de alongamento na ruptura durante o processo de envelhecimento acelerado do PPI em Weather-Ometer. Para melhor conhecer o processo degradativo, faremos um planejamento fatorial em 3 etapas: (1) - inicial; (2) - intermediária e (3) - final, cujos resultados estão representados na Figura 5-3.

Neste trabalho os fatores, ou seja, as variáveis controladas pelos experimentos foram temperatura e radiação. Para executar o planejamento fatorial especificamos os níveis em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores que serão empregados nos experimentos. Para a temperatura foram definidos valores de 60 e 70 °C para todas as etapas e para a radiação os seguintes valores;

Etapa 1:	1,0 Ly e 2,4 Ly
Etapa 2:	5,0 Ly e 10,0 Ly
Etapa 3:	14,0 Ly e 21,0 Ly

A título de ilustração mostraremos apenas os cálculos realizados com os dados do planejamento fatorial da etapa 1.

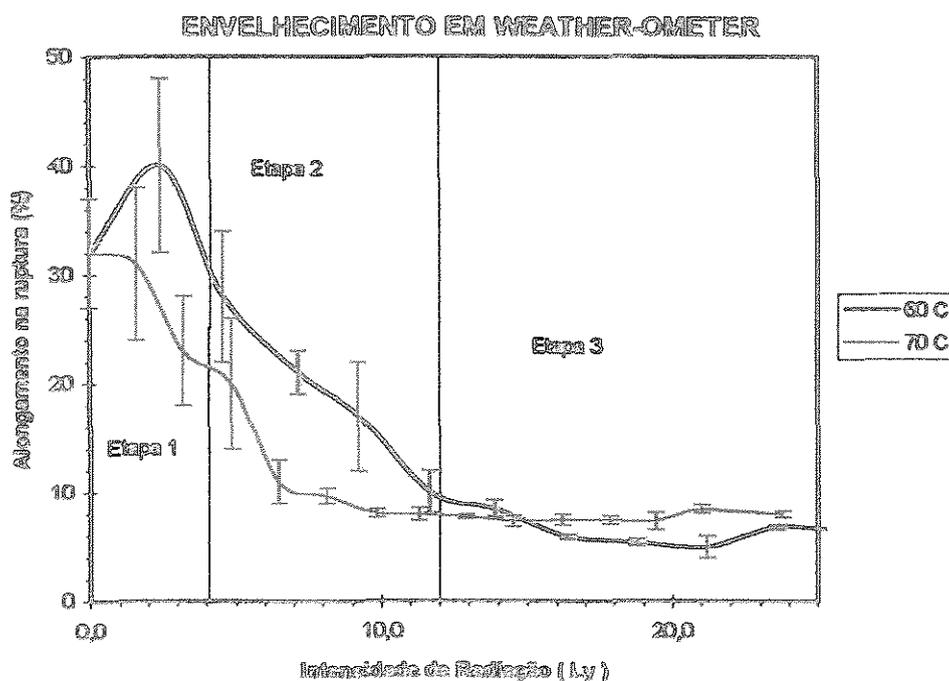


Figura 5 - 3 : Ilustração das diferentes etapas ocorridas no processo degradativo do PPI envelhecido em Weather-Ometer.

Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores, que neste caso é dois. Neste trabalho foi efetuado um planejamento fatorial  $2^2$ , onde o exponencial refere-se ao número das variáveis controladas no ensaio, ou seja, temperatura e radiação.

A matriz de planejamento para a primeira etapa do processo é mostrada na Tabela 5 - 2. Os valores do alongamento na ruptura, obtidos de acordo com procedimento citado no item 3-4.3, são ilustrados no gráfico apresentado na Figura 5 - 4, a seguir.

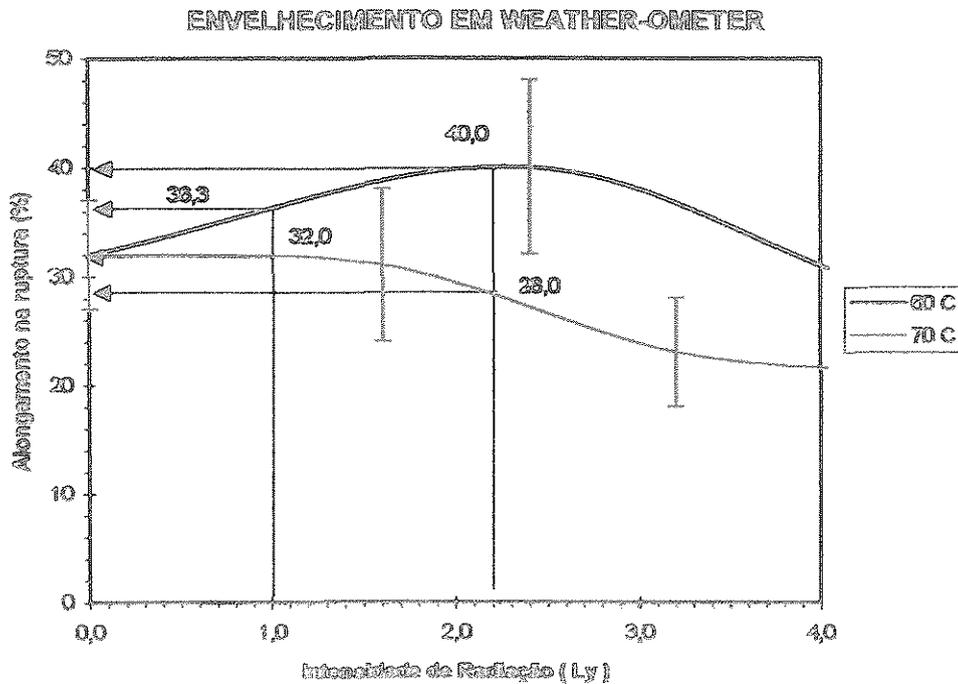


Figura 5 - 4: Ilustração dos valores de alongamento na ruptura da etapa 1 do processo de envelhecimento do PPI em Weather-Ometer.

Tabela 5 - 2 : Resultados de um planejamento fatorial  $2^2$  para estudar o efeito da temperatura e radiação no alongamento na ruptura do PPI exposto em Weather-Ometer.

Ensaio	Temperatura (°C)	Radiação (Ly)	Alongamento na Ruptura (%)	Desvio- Padrão
1	60 (-)	1,0 (-)	36,3	5
2	70 (+)	1,0 (-)	32,0	5
3	60 (-)	2,4 (+)	40,0	8
4	70 (+)	2,4 (+)	28,0	7

O cálculo do efeito da temperatura é por definição a média dos efeitos da temperatura nos dois níveis de radiação. Usando a letra **T** para representar esse efeito, e sendo  $y_i$  a resposta média observada no  $i$ -ésimo ensaio, pode-se escrever:

$$T = \left(\frac{1}{2}\right)[(y_2 - y_1) + (y_4 - y_3)] \quad \text{Eq. 5.1}$$

que poderá ser reescrita por :

$$T = y(+)- y(-) \quad \text{Eq. 5.2}$$

onde  $y(+)$  e  $y(-)$  são as médias das respostas para ensaio com temperatura nos níveis alto e baixo respectivamente.

Aplicando os resultados da Tabela 5 - 2 na Eq.(5.2), podemos obter :

$$T = \left(\frac{1}{2}\right)(y_2 + y_4) - \left(\frac{1}{2}\right)(y_1 + y_3) \quad \text{Eq. 5.3}$$

$$T = \left(\frac{1}{2}\right)(32,0 + 28,0) - \left(\frac{1}{2}\right)(36,3 + 40,0)$$

$$T = - 8,2$$

Este valor mostra que alongamento na ruptura diminui em 8,2 % em média quando a temperatura passa do seu nível inferior ( 60°C) para o seu nível superior ( 70°C).

O efeito da radiação, obtido pela Eq. (5.4), é definido como sendo a média dos efeitos da radiação nos dois níveis de temperatura, ou a diferença entre a média dos alongamentos com radiação alta e baixa respectivamente.

$$R = y(+)- y(-) \quad \text{Eq. 5.4}$$

$$R = \left(\frac{1}{2}\right)(28,0 + 40,0) - \left(\frac{1}{2}\right)(32,0 + 36,3)$$

$$R = - 0,2$$

Note que o efeito da radiação, nesta etapa, significa que ao submetemos os materiais a radiação de 2,4 Ly ao invés de 1,0 Ly praticamente não ocorre uma alteração significativa no alongamento na ruptura.

Como o **T** e **R** podem interagir, fica incompleta a análise isolada dos efeitos como um único fator isolado.

Para verificar se há interação entre as variáveis, é acompanhada a variação no alongamento, conforme ilustrado a seguir :

(1) - Na variação da temperatura 60→70°C para radiação de 1,0 Ly

$$\Delta\% = 32,0 - 36,3 = - 4,3 \%$$

(2) - Na variação da temperatura 60→70°C para radiação de 2,4 Ly

$$\Delta\% = 28,0 - 40,0 = - 12,0 \%$$

Se não houvesse interação entre os efeitos, o efeito da temperatura deveria ser o mesmo para os 2 níveis de radiação ( 1,0 e 2,4 Ly). Como foram encontradas variações de 4,3 e 12,0 % para as diferentes intensidades de radiação, deve-se calcular o efeito de interação entre as variáveis controladas.

O efeito de interação entre a temperatura e radiação pode ser considerado como metade da diferença nos efeitos médios, ou alternativamente

$$\begin{aligned} T \times R &= \left(\frac{1}{2}\right)[y (+) - y(-)] \quad \text{Eq. (5.5)} \\ &= \left(\frac{1}{2}\right)( 12,0 - 4,3 ) \\ &= + 3,9 \end{aligned}$$

Para verificar se estes efeitos calculados são representativos, deve-se comparar os mesmos com o erro padrão. Para o cálculo do erro padrão foram utilizados os dados apresentados na Tabela 5 - 3.

Tabela 5 - 3 : Representação dos dados utilizados no cálculo do erro padrão.

Ensaio	Alongamento na Ruptura (%)	Desvio-Padrão	S <sup>2</sup>	S
1	32	5	25	
2	36	5	25	
3	27	7	49	
4	40	8	64	
			S <sub>p</sub> <sup>2</sup> = 41	∴ S <sub>p</sub> = 6,4

onde S<sub>p</sub><sup>2</sup> = é a variância média dos quatro ensaios

Para o cálculo da variância do efeito, denominada de V(Ef) utilizou-se a Eq. (5.6), que se segue:

$$\begin{aligned}
 V(Ef) &= V[y(+)-y(-)] && \text{Eq.(5.6)} \\
 &= V[y(+)] + V[y(-)] \\
 &= S^2 / 20 + S^2 / 20 = S^2 / 10 \\
 &= 41/10 = 4,1 && \text{portanto, erro padrão} = 2,0
 \end{aligned}$$

Considerando 95 % de probabilidade da distribuição t, com 40 graus de liberdade, o erro padrão passa a ser :

$$[t_{40, 95 \%}] \times [\text{erro padrão}] = 2,02 \times 2,0 = 4,04$$

Estes resultados mostram, na etapa 1, a existência de um efeito pronunciado da temperatura, enquanto que o efeito da radiação não vem a ser significativo. Embora o valor de **T x R** seja bem próximo do erro padrão, existe um efeito de interação significativo no nível de 95 % entre a temperatura e a radiação, o que indica que os efeitos principais devem ser interpretados conjuntamente, se desejada uma descrição acurada do processo degradativo.

A Tabela 5 - 4 reúne os resultados da análise de todas as 3 etapas.

Tabela 5-4 : Resultados do planejamento fatorial 2<sup>2</sup>, aplicados em todas as etapas do processo degradativo do PPI envelhecido em Weather-Ometer.

	<b>Etapa 1</b>	<b>Etapa 2</b>	<b>Etapa 3</b>
<b>Média Global</b>	34 ± 2	17 ± 1	7,5 ± 0,2
<b>Efeitos principais</b>			
<b>Temperatura</b>	- 8,2 ± 4,0	- 7,3 ± 2,0	+ 1,1 ± 0,4
<b>Radiação</b>	- 0,2 ± 4,0	-11,5 ± 2,0	+ 1,4 ± 0,4
<b>Efeito de Interação</b>			
<b>T xR</b>	+ 3,9 ± 4,0	- 0,3 ± 2,0	+1,1 ± 0,4

Na Tabela 5-4 é constatada uma maior contribuição da temperatura na etapa 1, sendo que o efeito da radiação é praticamente nulo. Nesta etapa o efeito da interação entre os dois fatores não é significativo, dentro do limite de 95% de confiança, uma vez que o valor encontrado para o efeito de interação está

praticamente dentro do erro padrão. O efeito da radiação passa a ser significativo apenas na segunda etapa do processo de envelhecimento, sendo que ainda nesta fase a temperatura isoladamente também apresenta um efeito significativo. Para a etapa 3 pode-se dizer que há uma igual contribuição dos efeitos de temperatura e radiação durante o tempo de envelhecimento.

Os resultados apresentados na Tabela 5-4 são de grande importância para a definição de ensaios de envelhecimentos acelerados de curta duração. Isto seria obtido, com sucesso, desde que fosse realizado um prévio envelhecimento térmico e em seguida submeter a um envelhecimento em Weather-Ometer. Uma outra justificativa para este procedimento ser adotado é que foi constatada uma maior contribuição inicial da temperatura e um grande efeito da radiação em uma segunda etapa.

O entendimento da contribuição dos fatores ambientais no processo degradativo do PPI facilita uma melhor obtenção da correlação entre os envelhecimentos acelerado e natural, mesmo que, seja através da comparação direta do alongamento na ruptura. Um procedimento que também pode ser adotado para se obter esta correlação e entender a influência dos diferentes parâmetros é a obtenção de um modelo que represente a curva da propriedade em relação ao tempo de envelhecimento. Neste trabalho utilizou-se um “software” estatístico chamado CSS Statistica, onde analisando os dados de envelhecimento acelerado em Weather-Ometer nas diferentes temperaturas obteve-se a equação  $\epsilon \% = - 14,0 + 63,5/ R + 1159,4 / T$ , onde  $\epsilon \%$  é o valor de alongamento na ruptura, R a intensidade de radiação UV-B (Ly) e T = temperatura (°C).

Esta equação pode ser representada pela superfície de resposta mostrada na Figura 5-5.

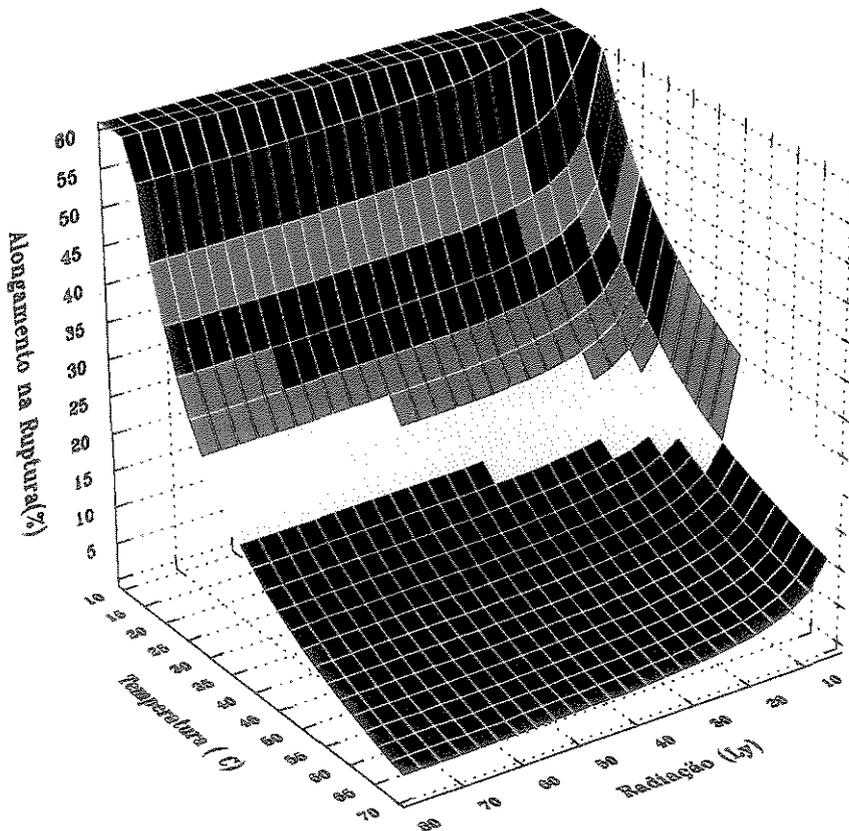


Figura 5 - 5: Superfície de resposta obtida através dos dados de envelhecimento acelerado em Weather-Ometer nas condições 1 e 2, ou seja 60°C e 70°C respectivamente

Este modelo, segundo os resultados observados no sistema CSS, reproduz 81,2 % da variância dos dados obtidos experimentalmente, quando o

mesmo é considerado linear. Entretanto, como este foi construído considerando um intervalo de temperatura muito próximo ( 60 e 70°C), não pode ser diretamente extrapolado /utilizado para valores de temperatura muito diferentes. No entanto, é importante deixar claro da dificuldade de realizar envelhecimentos acelerados em Weather Ometer nas diferentes temperaturas, tendo em vista aos custos dos ensaios, taxa de utilização dos equipamentos, padronização definidas nas normas, bem como os tempos dos ensaios.

Considerando a limitação do modelo, anteriormente citado, e que a temperatura é um fator importante na degradação do PPI, conforme ilustrado na Tabela 5 - 4 , foi aplicado um modelo similar ao de Arrhenius que leva em conta uma relação entre a velocidade da reação do processo degradativo e a temperatura, de acordo com a equação  $k = D \cdot \exp. (-E/RT)$  onde E= energia de ativação da reação, R= constante de Boltzmann, T= temperatura (K) e D = fator de frequência. A extrapolação dos dados para uma temperatura de 21,9 °C é mostrada na Figura 5 - 6 que representa a curva de tempo de meia vida ( $t^{1/2}$ ) versus  $1/T$ . Estes dados foram obtidos, tendo em vista o fato de que a curva que melhor se ajustou à superfície de resposta no envelhecimento acelerado considerou a função  $1/T$ .

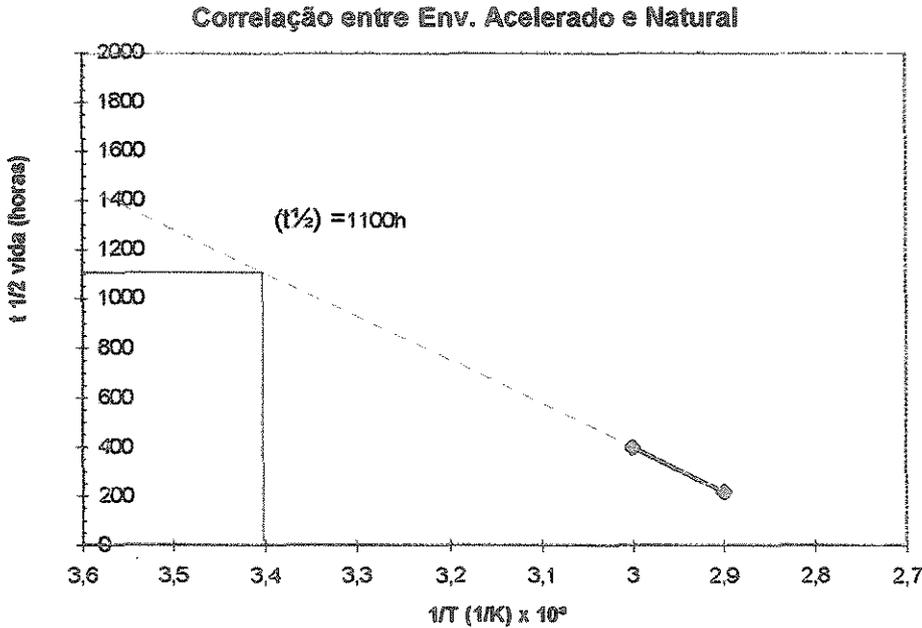


Figura 5 - 6 : Extrapolação do modelo de Arrhenius para os dados de envelhecimento acelerado em Weather-Ometer considerando as temperaturas de 60 e 70°C.

Utilizando a Figura 5 - 6 e a temperatura média de 21,9 °C, foi obtido o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) por volta de 1100 horas, o que parece coerente quando se compara com o ( $t_{1/2}$ ) = 1650 horas, obtidos durante o envelhecimento natural em Campinas. Deve-se perceber no entanto, que neste caso foi considerado apenas o fator da temperatura.

Como proposta deste trabalho, é sugerido que nos estudos de correlação entre envelhecimento acelerado e natural sejam considerados concomitantemente os fatores mais importantes no processo degradativo, ou seja, as influências provenientes da temperatura e da radiação. Para tanto, como pode-se perceber na Tabela 5 - 4 e na equação (5.7), a consideração dos efeitos da temperatura e da

radiação leva a uma melhor correlação entre os envelhecimentos natural e acelerados. Através da Figura 5 - 6, é obtido o  $(t^{1/2}) = 1.100$  horas, quando se leva em conta apenas o efeito da temperatura, contudo pretende-se aqui sugerir que seja também considerado o efeito da radiação, como demonstra a Figura 5 - 7. De acordo com a equação (5.7) o alongamento é afetado por uma função de  $1/R$  e a influência da radiação pode ser obtida através da extrapolação realizada na Figura 5- 7.

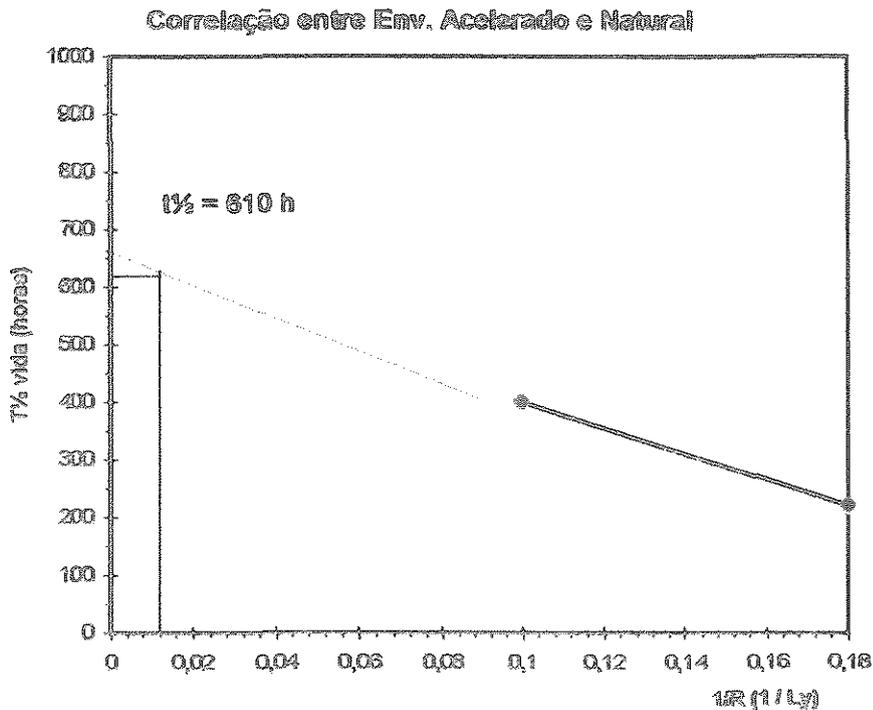


Figura 5 - 7 : Extrapolação dos dados de envelhecimento acelerado em Weather-Ometer nas condições 1 e 2, ou seja 60 e 70°C, considerando o efeito  $1/R$ .

A somatória dos efeitos - temperatura e radiação - é realizada pela soma dos  $(t^{1/2})$ , obtidos pelas extrapolações dos dados em função de  $1/T$  e  $1/R$ ,

---

considerados aqui nas Figuras 5- 6 e 5 -7. Esta soma dos fatores leva a um  $(t/2)$  vida = 1.710 horas, que é considerado bastante próximo do valor constatado durante o envelhecimento natural de  $(t/2) = 1.650$  horas. O modelo de estimativa de tempo de vida, sugerido neste trabalho, pode ser considerado extremamente relevante, posto que este valor de  $(t/2)$ , é um pouco maior que o encontrado durante o envelhecimento natural. Acredita-se que este pequeno desvio se deve ao fato de não estarem sendo aqui considerados outros efeitos como umidade e poluição. Desta forma, pode-se constatar que este importante resultado obtido torna coerente a idéia de que os principais fatores responsáveis pelo processo degradativo do PPI são a temperatura e a radiação, podendo os demais fatores serem desprezados devido ao fato de que nesta estimativa não são considerados os demais efeitos como : umidade, poluição, etc.

---

## 5 - 2. Referências Bibliográficas

- 
- <sup>1</sup> BRUNS, R.E. et alii - Planejamento e Otimização de Experimentos. 1ª ed. Campinas, Editora da Unicamp. 1995. 291p.
  - <sup>2</sup> DAVIS, A. & SIMS, D. - Weathering of Polymers. 1ª ed. London, Applied Science Publishers Ltd., 1983. 294p.
  - <sup>3</sup> KELEN, T. - Polymer Degradation. 1ª ed. New York. Van Nostrand Reinhold Company, 1983. 211p.
  - <sup>4</sup> RANBY, B. & RABEK, J.F. - Photodegradation. Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers. 1ª ed. London. John Wiley & Sons Ltd., 1975. 573p.
  - <sup>5</sup> AGNELLI, J.A.M. - Apostila do Curso Degradação e Estabilização de Polímeros. São Carlos. Associação Brasileira de Polímeros-ABPol, 1991. 115p.
  - <sup>6</sup> BERGER, K. - Natural and artificial exposure and weathering of plastic. In.: Anais do I Simpósio Latinoamericano de Polímeros. Porlamar / Venezuela. 1988. 20p.

## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSÕES**

## 6 - 1. Conclusões

Através desta Tese foi possível constatar as seguintes conclusões :

1 - Antes da realização dos estudos de avaliação do processo degradativo do polipropileno isotático (PPI), envolvendo envelhecimentos natural e acelerado, é necessária a realização de um “annealing”.

2 - O “annealing” não causou alteração significativa na estrutura química do PPI, uma vez que, segundo análise da espectroscopia de infravermelho, as bandas apresentadas nos espectros do PPs/ann. e PPIc/ann. foram as mesmas.

3 - A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) não se mostrou eficiente no acompanhamento das concentrações dos estabilizantes, utilizados neste trabalho.

4 - Os resultados de DSC mostraram um aumento no teor de cristalinidade, quando o PPI foi submetido ao “annealing”. Esta técnica foi mais eficaz no acompanhamento dos valores de cristalinidade quando a taxa de aquecimento foi de 40°C/ min.

5 - O tempo de indução oxidativa mostrou-se um parâmetro muito adequado na avaliação do efeito do “annealing” no PPI.

6 - O “annealing” provocou uma variação significativa nas propriedades mecânicas, ou seja, um aumento em torno de 10 % na resistência à tração e uma redução de aproximadamente 87% no alongamento na ruptura.

7 - Através da microscópica óptica é possível constatar diferenças entre a morfologia do PPs/ann. e a do PPc/ann., no entanto, os resultados obtidos por MEV permitem constatar esta diferença de uma maneira mais evidente.

8 - Através da análise dinâmico-mecânica, foi possível observar que o “annealing” provocou um aumento na cristalinidade, ou seja, apresentou menor quantidade de fase amorfa numa estrutura com menor concentração de tensão, tornando o material mais elástico.

9 - No início do envelhecimento do PPI em Weather-Ometer, em uma temperatura de 60 °C, ocorre um aumento no alongamento na ruptura, o que não é visto quando este é envelhecido à temperatura de 70 °C. Isto pode ser atribuído a uma competição entre o mecanismo de cisão e o de reticulação, sendo que, para temperaturas menores, ocorre uma menor contribuição da cisão. Este mesmo comportamento também foi observado durante o envelhecimento natural na cidade de Campinas.

10 - A resistência à tração na ruptura apresenta um comportamento decrescente durante os envelhecimentos no Weather-Ometer e natural; no entanto, esta propriedade é menos significativa do que a do alongamento na ruptura, no acompanhamento do processo degradativo.

11- Com o envelhecimento em Weather-Ometer a 70 °C, houve aumento no módulo de elasticidade em tração, devido um enrijecimento do material, seguido de uma queda acentuada. Durante o envelhecimento a 60 °C, foi observado apenas um pequeno aumento no módulo durante todo o envelhecimento acelerado. Para o envelhecimento natural na

cidade de Campinas o comportamento observado foi similar ao do envelhecimento em Weather-Ometer na condição 2 / 70 °C.

12 - A resistência ao impacto se mostrou uma boa propriedade para se detectar as modificações causadas pelos envelhecimentos em Weather-Ometer e natural. Entretanto, dentre as propriedades mecânicas, o alongamento na ruptura foi a propriedade que mais cedo mostrou mudança com o envelhecimento em Weather-Ometer.

13 - As modificações estruturais ocorridas na superfície do PPI envelhecido em Weather-Ometer, foram acompanhadas com sucesso utilizando a espectroscopia no infravermelho com MIR. No entanto, constatou-se que uma padronização cuidadosa nas etapas da metodologia se faz necessária para a obtenção de resultados coerentes.

14 - Durante os envelhecimentos em Weather-Ometer e natural na cidade de Campinas , o DMTA mostrou que os valores de temperatura de transição vítrea mantiveram-se constantes e os valores de amortecimento diminuíram à medida que houve um aumento no tempo de envelhecimento.

15 - Tanto a microscopia óptica como a eletrônica de varredura, mostraram através da análise da superfície dos corpos de prova do PPI que :

- Na condição 1 / 60 °C, o PPI envelhecido em Weather-Ometer com uma dose de radiação igual ou maior que 9,2 Ly mostrou o aparecimento de trincas.

- Na condição 2 / 70 °C, o PPI envelhecido em Weather-Ometer com uma dose de radiação igual ou maior que 4,9 Ly mostrou o aparecimento de trincas.

- No envelhecimento natural na cidade de Campinas, no período de 01/06/1995 a 28/02/1996, com uma dose igual ou maior que 117,5 Ly houve o aparecimento das trincas.

16 - Através dos resultados da análise das superfícies de fratura dos corpos de prova do PPI envelhecidos, constata-se que :

- Na condição 1 / 60 °C em Weather-Ometer o comportamento de fratura passou de dúctil para frágil a partir de 9,2 Ly.

- Na condição 2 / 70 °C em Weather-Ometer o comportamento de fratura passou de dúctil para frágil a partir de 4,9 Ly.

- Já durante o envelhecimento natural na cidade de Campinas, houve uma mudança no comportamento de fratura, de dúctil para frágil, a partir de 117,5 Ly.

17 - No levantamento das temperaturas médias mensais encontradas na cidade de Campinas, pode-se constatar que nas estações de primavera e verão os valores de temperatura apresentados são maiores que durante o período de outono e inverno. No período de 01/06/1995 a 28/02/1996 o valor médio das temperaturas médias mensais encontrado foi de 21,9 °C.

18 - Os resultados de intensidades de radiação obtidos nesta Tese, mostraram um comportamento similar entre a energia total e a radiação UV-B. O resultado anual da energia total para a cidade de Campinas foi de 141,5 kLy/ano.

19 - Os resultados de alongamento na ruptura mostraram que o aumento de 60 °C para 70°C no envelhecimento em Weather-Ometer reduziu 1,8 vezes o tempo de meia vida do PPI.

20 - A correlação entre Weather-Ometer e envelhecimento natural na cidade de Campinas, considerando uma comparação direta dos alongamentos na ruptura, foi de :

a) - **1 hora** de envelhecimento no Weather-Ometer à 60 °C equivale a **4,1 horas** de envelhecimento natural na cidade de Campinas;

b) - **1 hora** de envelhecimento no Weather-Ometer à 70 °C equivale a **7,5 horas** de envelhecimento natural na cidade de Campinas.

21 - O modelo obtido que melhor representou o comportamento do alongamento na ruptura do PPI durante o envelhecimento acelerado em Weather-Ometer é representado pela equação :

$\varepsilon \% = -14,0 + 63,5 / R + 1159,4 / T$  onde  $\varepsilon \%$  é o valor de alongamento na ruptura, R a intensidade de radiação UV-B (Ly) e T é a temperatura (°C).

22 - Considerando que o processo degradativo do PPI, relativo ao envelhecimento acelerado em Weather-Ometer, pode ser dividido em 3 etapas, isto é, inicial, intermediária e final, concluiu-se que:

a) - Na etapa inicial existe uma forte contribuição da temperatura, sendo que o efeito da radiação é praticamente nulo. Nesta etapa o efeito de interação entre os dois fatores não é significativo dentro do limite de 95 % de confiança.

b) - Na etapa intermediária, o efeito da radiação passa a ser significativo, sendo que nesta fase a temperatura isoladamente também apresenta um efeito significativo, porém menor que a radiação.

c) - Para a etapa final pode-se dizer que há uma igual contribuição dos efeitos de temperatura e de radiação durante o envelhecimento.

23 - Um novo modelo de correlação entre envelhecimentos acelerado e natural foi sugerido por esta tese. Nele é considerada a somatória dos efeitos de temperatura e de radiação, como função de  $1/T$  e  $1/R$ , respectivamente. Através deste modelo, a média do tempo de meia vida obtida durante o envelhecimento acelerado foi de 1710 horas, sendo que este resultado foi considerado muito próximo do valor médio constatado durante o envelhecimento natural, cujo tempo de meia vida foi de 1650 horas.

## **6 - 2 Trabalhos futuros**

Foram muitas as idéias de trabalhos futuros durante o desenvolvimento deste trabalho, no entanto serão relatadas aqui, apenas algumas delas :

- 1) - Realizar outro planejamento fatorial envolvendo envelhecimentos acelerados em Weather-Ometer, em faixas mais extensas de temperatura e de radiação, visando estabelecer modelos mais representativos deste processo.
- 2) - Investigar mais profundamente o efeito de “annealing” através da utilização de técnicas como índice de oxigênio, espectroscopia de infravermelho e outras.
- 3) - Realizar vários tempos de “annealing” e acompanhar os valores das principais propriedades após diferentes tempos de descanso.

- 4) - Realizar ensaios de envelhecimento acelerado envolvendo inicialmente temperaturas maiores em estufa e em seguida submeter as amostras a envelhecimento em Weather-Ometer.
- 5) - Investigar os processos de envelhecimentos para outros materiais como polietilenos de baixa e alta densidade e compará-los com o encontrado nesta tese.
- 6) - Aplicar o novo modelo de correlação entre envelhecimentos acelerado e natural, sugerido nesta tese, para outros materiais e avaliar a extensão da sua validade.

## **CAPÍTULO 7**

## **APÊNDICE**

## 7 - 1. Revisão Bibliográfica :

A revisão bibliográfica, apresentada a seguir, foi realizada utilizando-se um sistema "on-line" chamado Dialog Information Service, definindo-se na consulta o período de 1983 até o presente e as seguintes bases:

- Institution of Electrical Engineers;
- Inst. for Sci. Info.;
- Engineering Info. Inc.;
- INIST/CNRS;
- American Chemical Society;
- Information Acess. Co.;
- RAPRA Technology Ltd.;
- ASM/Inst. of Materials

No início da pesquisa foram utilizadas as seguintes palavras-chave: "polymer?" , "polyolefin?" e "degradation ?", o que gerou um total de 64.266 trabalhos. Relacionando os mesmos com "correlation ?" ou "relation?" ou "correspondence" obtivemos 12.125 ítems. Já estes, quando cruzados com "weather?" ou "outdoor" ou "Accelerated?" resultaram em 678 títulos. Para minimizar o número de artigos foram associados com "Evaluation?" ou "Test?" e consolidados como 167 trabalhos. Foram listados os títulos destes artigos os quais foram analisados chegando-se inicialmente a um total de 41 artigos que pareciam ser de maior interesse, dentro da proposta inicial do trabalho.

## ABSTRACT

The application of thermoplastic materials in outdoors have been increasing in the last years. In this case, these materials are exposed to several weathering factors like radiation, temperature, pollution, rain, wind, etc. For that reason it is necessary to find out adequate stabilization systems which allow a good performance for polymeric products. However, the polymeric materials performance is still far from the expected one carrying on excessive substitution costs.

In current literature there is hardly any correlation between accelerated and natural aging, specially for Brazilian's conditions, which will allow the medium life time prediction for polymeric products during weathering. The medium life time measurements are also useful to predict the substitution of these materials, and therefore optimizing costs and maintenance services.

The aim of this work was the elongation at break [ $\epsilon$  (%)] comparison between the accelerated aging and the natural one of isotactic polypropylene (iPP). For this purpose, Weather-Ometer aged iPP samples were compared with natural aged ones in Campinas City. The natural aging period was 01/06/1995 to 29/02/1996, with a monthly medium temperature of 21,9°C and a total energy of 141,5 kLy. The Weather-Ometer was used in two controlled temperatures, 60°C and 70°C.

The morphological and structural changes and the thermal and mechanical iPP properties were characterized by the following techniques: Fourier Transformed Infrared Spectroscopy with Multiple Internal Reflectance (FTIR-MIR), High Performance Liquid

Chromatography (HPLC), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Tensile Equipment's, optical microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Dynamical Mechanical Thermo Analysis (DMTA).

The results obtained in this work showed an iPP medium life time reduction of 1,8 times when the temperature Weather-Ometer was increased from 60 to 70 °C, according to the following correlation: - 1 hour in the Weather-Ometer, with 60°C (or 70°C) is equivalent to 4.1 (or 7.5) hours of natural aging in Campinas City . Also, it was found out a simple model for  $\epsilon(\%)$ , which represents the accelerated aging in Weather-Ometer, as the summation of the reciprocals of temperature and radiation :

$$[\epsilon (\%) = -14.0 + 63.5/R + 1159.4/T]$$

This equation explains 81% of accelerated results in our samples. Also, taking in account the  $\epsilon(\%)$ , temperature and radiation dependence, it was possible to estimate a medium life time in accelerated weathering of 1710 hours, which is very close to the value of 1650 hours obtained in the actual natural aging (correlation higher than 96%). Consequently, it was pointed out that temperature and radiation are the main weathering factors for iPP.

The results showed in this work should also be useful for polymeric materials other than iPP, and as a quality control technique for the weathering performance improvement of polymer products.