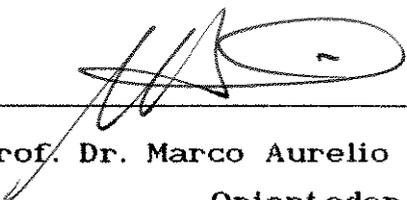


Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Ricardo Baumhardt Neto e aprovado pela Comissão Julgadora.



Prof. Dr. Marco Aurelio De Paoli
Orientador

05 de julho de 1991.

**FOTO-OXIDAÇÃO DE POLIPROPILENO
SOB TENSÃO MECÂNICA**

**Tese de Doutorado
Ricardo Baumhardt Neto**

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli

9107129130

Esta tese é dedicada ao Alex, ao Guilherme, e à Leane.

AGRADECIMENTOS

-Ao Marco, pela valiosa orientação.

-Aos colegas do Departamento de Química Orgânica da UFRGS, ao programa CAPES/PICD e à Cia. Industrial de Polipropileno (PPH) pelo apoio à realização desta tese.

-Aos amigos, por terem sido amigos e pelas suas contribuições ao desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Lista de símbolos e abreviações.....	iii
1) INTRODUÇÃO.....	1
1.1) Considerações gerais.....	1
1.2) Degradação de poliolefinas.....	3
1.3) Foto-oxidação de poliolefinas.....	4
1.4) Foto-oxidação: efeito de morfologia e orientação.....	9
1.5) Degradação mecânica de polímeros.....	13
1.6) Foto-oxidação de polímeros sob tensão mecânica.....	16
1.7) Morfologia de polímeros.....	19
1.8) Propriedades mecânicas de polímeros.....	22
1.8.1) Reologia de polímeros.....	22
1.8.2) Estrutura e propriedades de polímeros.....	24
1.8.3) Propriedades de tensão/deformação.....	25
2) OBJETIVOS.....	29
3) EXPERIMENTAL.....	30
3.1) Materiais.....	30
3.2) Irradiação.....	32
3.2.1) Sistema de irradiação.....	32
3.2.2) Fixação das amostras.....	33
3.2.3) Monitoramento da irradiação.....	37
3.2.4) Condições experimentais de irradiação.....	37
3.3) Análise espectrofotométrica.....	39
3.4) Caracterização físico-mecânica.....	40
3.5) Orientação e caracterização de polipropileno.....	40
3.6) Experimentos de tensão/deformação.....	41

3.7) Experimentos de relaxação de tensão.....	41
4) RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1) Degradação de PEBD sob tensão mecânica.....	43
4.1.1) Escolha da banda de referência.....	43
4.1.2) Degradação foto-oxidativa de PEBD sob tensão mecânica.....	46
4.2) Irradiação de Polipropileno.....	51
4.2.1) Escolha da banda de referência.....	51
4.2.2) Orientação de filmes de polipropileno.....	55
4.2.3) Irradiação de polipropileno sem foto-estabi- lizantes.....	58
4.2.3.1) Amostras sem deformação plástica.....	58
4.2.3.2) Incluindo amostras com deformação plástica.....	79
4.2.4) Irradiação de polipropileno contendo foto- estabilizantes.....	83
4.2.5) Degradação mecânica estática de polipropileno sem foto-estabilizantes.....	88
4.2.6) Irradiação de polipropileno orientado.....	89
4.2.7) Relaxação de tensão de polipropileno contendo foto-estabilizantes, sob irradiação com simu- lador solar.....	99
4.2.8) Relaxação de tensão de polipropileno sem foto-estabilizantes sob irradiação UV.....	101
4.2.9) Ensaio de tensão/deformação de polipropileno sob irradiação simultânea com UV.....	104
4.2.10) Propriedades mecânicas de polipropileno irradiado sob tensão mecânica.....	117
5) CONCLUSÕES.....	143
5.1) Foto-oxidação de PEBD sob tensão mecânica está- tica.....	143
5.2) Foto-oxidação de PP sob tensão mecânica estática.....	143
5.3) Foto-oxidação de PP contendo foto-protetores.....	144

5.4)Foto-oxidação de PPort sob tensão mecânica.....	144
5.5)Ensaio mecânico de PP sob irradiação simultânea.....	146
5.6)Propriedades mecânicas de PP irradiado sob tensão mecânica.....	147

6) BIBLIOGRAFIA.....	148
----------------------	-----

7) APÊNDICES

7.1)Dados e características de poliolefinas.....	153
7.2)Emissão da fonte HPLN 125W.....	158
7.3)Caracterização mecânica de polipropileno e polietileno de baixa densidade.....	161
7.4)Gráficos e figuras complementares.....	164
7.5)Tabelas.....	172

RESUMO

A literatura apresenta poucos trabalhos sobre degradação de polímeros com a utilização de duas ou mais formas de iniciação. Existem alguns trabalhos em degradação quimio-mecânica (ozônio e tensão), em termo-mecânica e um número menor ainda de trabalhos em degradação foto-mecânica. Neste trabalho estudamos a foto-oxidação sob tensão mecânica de filmes de polipropileno isotático com baixa e alta orientação, em formulações que incluem ou não a presença de agentes fotoprotetores. As irradiações foram realizadas utilizando-se uma fonte UV e um simulador solar, e a tensão foi aplicada de forma estática ou dinâmica. As reações foram acompanhadas por determinações de índice de carbonila, a partir de espectros IV, e através da realização de ensaios mecânicos. Os resultados obtidos indicam que efeitos fotolíticos podem ocorrer de forma associada aos efeitos da tensão mecânica sobre o filme polimérico. Assim, o índice de carbonila do material irradiado pode ser correlacionado à tensão mecânica aplicada ao mesmo, à morfologia do polímero, à extensão da oxidação e à intensidade da fonte UV. Nos estágios iniciais da foto-oxidação, a tensão mecânica estática pode atuar como um protetor do material, evitando a formação de compostos carbonílicos, da mesma forma que a orientação do polímero. Ensaios dinâmicos sob irradiação UV revelaram uma diminuição na tensão de escoamento do polímero. A foto-oxidação sob tensão também afeta as propriedades mecânicas dos filmes poliméricos (módulo, tensão e deformação de escoamento, tensão e deformação de ruptura).

A B S T R A C T

There are few works on polymer degradation caused by two or more initiation ways. There are some works on chemo-mechanical (ozone and load), in thermomechanical and very few works on photomechanical degradation. In this work we studied the photo-oxidation of isotactic polypropylene films under load. These films were low and highly oriented, and its formulations include photoprotecting agents or not. The irradiations were carried out with an UV source and a solar simulator, and the load applied was static or dynamic. The oxidation reactions were followed by carbonyl index determinations from IR spectra and by mechanical testing. The results indicate that the photolytic effects can be associated to mechanical load, to the polymer morphology, to the extent of oxidation reactions and to the intensity of the UV source. In the earlier stages of the photo-oxidation the static load can act as a protector against oxidation, in a similar manner as observed with highly oriented samples. Mechanical testing under UV irradiation results in a decrease of the yield stress of the polymer. The photooxidation under load also affects the mechanical properties of polypropylene (modulus, yield point and stress/strain at break).

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ABS, abs: Absorbância
 α, β, γ : Estruturas cristalinas possíveis em polipropileno
DSC: Calorimetria diferencial de varredura
IC: índice de carbonila
IV: Espectrofotometria Infra-vermelha
L: Comprimento da amostra (filme polimérico)
Lesc: Deformação no escoamento
Lo: Comprimento inicial da amostra
 λ : Comprimento de onda (quando relacionado a UV)
 λ : Taxa de deformação de filmes poliméricos $[(L-L_0)/L_0]$
MFI: índice de fluidez do polímero fundido
PE: Polietileno
PEAD (HDPE): Polietileno de alta densidade
PEBD (LDPE): Polietileno de baixa densidade
PET: Polietileno-tereftalato
PP: Polipropileno
PP6531: Polipropileno sem fotoprotetor
PP6531U: Polipropileno contendo fotoprotetores
PPat: Polipropileno atático
PPiso: Polipropileno isotático
PPort: Polipropileno orientado
PPsb: Polipropileno estéreobloco
PPsin: Polipropileno sindiotático
PVC: Policloreto de vinila
RMN: Ressonância magnética nuclear
SBS: Copolímero estireno-butadieno-estireno
 σ : Tensão (mecânica)
T: Temperatura
TE, Tesc: Tensão de Escoamento
Tg: Temperatura de transição vítrea
Tm: Temperatura de fusão cristalina
TR: Tensão de Ruptura
UV: Luz ultra-violeta

1	INTRODUÇÃO
---	------------

1.1	Considerações gerais
-----	----------------------

A possibilidade de ampla utilização de materiais poliméricos sintéticos em ambientes externos, nos quais estão sujeitos ao intemperismo natural, impôs a necessidade de desenvolvimento de meios que a viabilizassem. Estes meios diziam respeito não sómente à síntese e processamento que produzissem materiais viáveis em termos de resistência mecânica e em termos de sua estabilidade (dimensional, térmica, elétrica, p. ex.), mas também o desenvolvimento de tecnologia que permitisse ao material polimérico a necessária resistência frente a agentes naturais ou artificiais de degradação. O termo "degradação" de polímeros designa um conjunto de processos físicos e químicos que tem como consequência a deterioração do polímero, resultando em alterações em suas propriedades.¹ Tipicamente, a literatura registra como significativas as propriedades físicas (mecânicas, elétricas, ópticas) e químicas (inércia, reatividade, permeabilidade). O desenvolvimento de novos campos de aplicação para os polímeros sintéticos chama a atenção também para o que seriam as propriedades biológicas do material, que embora possam ser classificadas como resultado de processos físicos e químicos básicos, podem ter, por sua complexidade, uma classificação distinta destes. Neste caso incluem-se processos de envelhecimento de próteses, de rejeição orgânica, etc.

Outra generalização de uso corrente é a relação entre degradação e ruptura de ligações químicas, tendo como consequência a deterioração do polímero. Embora seja um processo extremamente comum, a situação inversa (reticulação) também poderia ser classificada como um processo de degradação, Considerando a definição acima, uma vez que tem como consequência a alteração das propriedades originais do material (elasticidade, p.ex.). Alguns autores chegam a classificar a reticulação como

"oposta" à degradação.²

Estas observações iniciais demonstram apenas a diversidade possível no tratamento do tema em questão. Restringindo-nos ao usual, ou seja, degradação é o conjunto de processos envolvidos na deterioração de polímeros, os quais envolvem ruptura de ligações na macromolécula, é possível estabelecer algumas formas de classificação de tais processos. A mais abrangente e a mais utilizada é aquela baseada no agente iniciador da degradação. Por este critério temos os processos: térmico, fotoquímico, radioquímico, mecânico, biológico, e químico. Com certeza, em muitas situações estas formas de iniciação não ocorrem isoladamente, como por exemplo durante o processamento termo-mecânico de polímeros, onde as formas de iniciação térmica (temperatura de processamento), mecânica (cizalhamento elevado) e química (presença de oxigênio) podem ter ação conjunta.

Outra possibilidade de classificação diz respeito aos mecanismos envolvidos nas reações que levam à degradação do polímero. São duas as categorias em que as mesmas se inserem: reações simples e reações em cadeia. No primeiro caso, a velocidade da reação é diretamente proporcional à velocidade de iniciação. No segundo caso ocorre autopropagação, após a iniciação, e a velocidade de degradação é acelerada (exponencialmente) pelas reações dos produtos gerados na iniciação e na própria propagação. Exemplo típico deste tipo de reação são a auto-oxidação, na qual hidroperóxidos desempenham um papel fundamental, e a depolimerização térmica de poliolefinas.

Embora a degradação em pequena extensão (baixa conversão) possa promover em alguns casos alterações significativas em polímeros, as reações em cadeia são mais importantes do que as reações simples, por duas razões: são as que maiores danos causam ao polímero e são as mais comuns.

1.2	Degradação de poliolefinas
-----	----------------------------

Este grupo de materiais poliméricos constitui a base da maioria dos termoplásticos disponíveis, embora sua origem esteja restrita a etileno e derivados alquílicos do mesmo. Suas propriedades físicas podem variar do rígido ao elastomérico (copolímeros etileno-propileno por exemplo), em função do grupamento alquílico presente, do processo de síntese e da morfologia do material.

Os principais polímeros deste grupo são o polietileno de baixa densidade (PEBD/LDPE), polietileno de alta densidade (PEAD/HDPE) e polipropileno (PP). No Apêndice 1 são apresentadas as principais características destes polímeros. ⁸⁹

Hidrocarbonetos saturados de baixo peso molecular análogos a estes polímeros não apresentam, em geral, reatividade frente a oxigênio na temperatura ambiente. Isto é surpreendente pois os polímeros são susceptíveis a oxigênio. Isto é limitante, uma vez que restringem-se as possibilidades de utilizar compostos de baixo peso molecular na modelização das reações de oxidação que ocorrem nas poliolefinas. Nestas, deve ser destacado ainda, pequenas alterações químicas podem ocasionar alterações físicas drásticas. Por exemplo, a reação com uma molécula de oxigênio para cada 100 unidades repetitivas da macromolécula pode implicar em uma redução de peso molecular da ordem de 2 a 3 vezes. ⁹

Em termos de degradação oxidativa, estas diferenças entre as poliolefinas e seus análogos de baixo peso molecular tem origem nos seguintes fatores:

- impurezas dispersas no polímero sólido, ou até, participantes da estrutura molecular,
- existência de grupos terminais vinílicos que podem atuar como iniciadores de processos degenerativos,
- no estado sólido, as tensões existentes não são necessariamente dissipadas, o que, juntamente com as flutuações térmicas, pode re-

sultar em ruptura de ligações.

Experimentos de degradação não-oxidativa (ausência de oxigênio) mostraram que poliolefinas sofrem cisão de cadeia e volatilização em temperaturas cerca de 100°C menores do que aquelas calculadas.⁷² Mesmo na temperatura de processamento, as poliolefinas apresentam reduzida degradação térmica, exceção feita, por exemplo, ao poli(4-metil-1-penteno), cujo processamento ocorre a 300°C , temperatura na qual a ruptura de cadeias é rápida.⁷²

As hipóteses para explicar a ocorrência de degradação no processamento são duas:

- o forte cisalhamento causando a elevação da temperatura ($\Delta T > 50^{\circ}\text{C}$) e portanto produzindo degradação térmica,
- a tensão mecânica aplicada e as flutuações (gradientes) de cisalhamento no polímero fundido seriam capazes de distender a conformação helicoidal até o ponto de ruptura mecânica da cadeia.

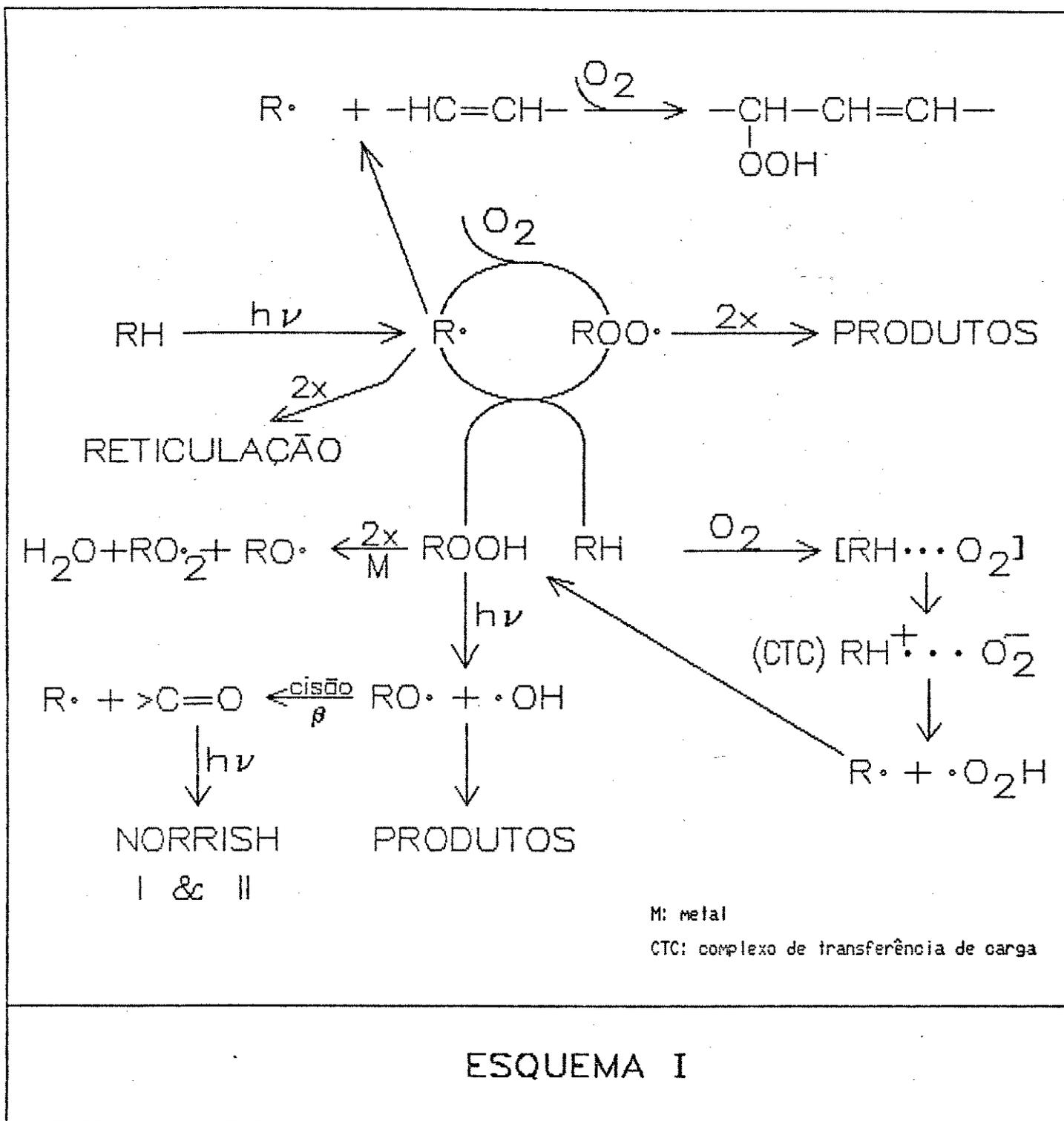
Em qualquer situação, a presença de oxigênio tem sido apontada como um importantíssimo elemento, atuando "cataliticamente" nos processos degradativos em geral. Isto ocorre através da atuação do O_2 na etapa de propagação da reação de depolimerização/degradação (V. Esquema II).

1.3	Foto-oxidação de poliolefinas
-----	-------------------------------

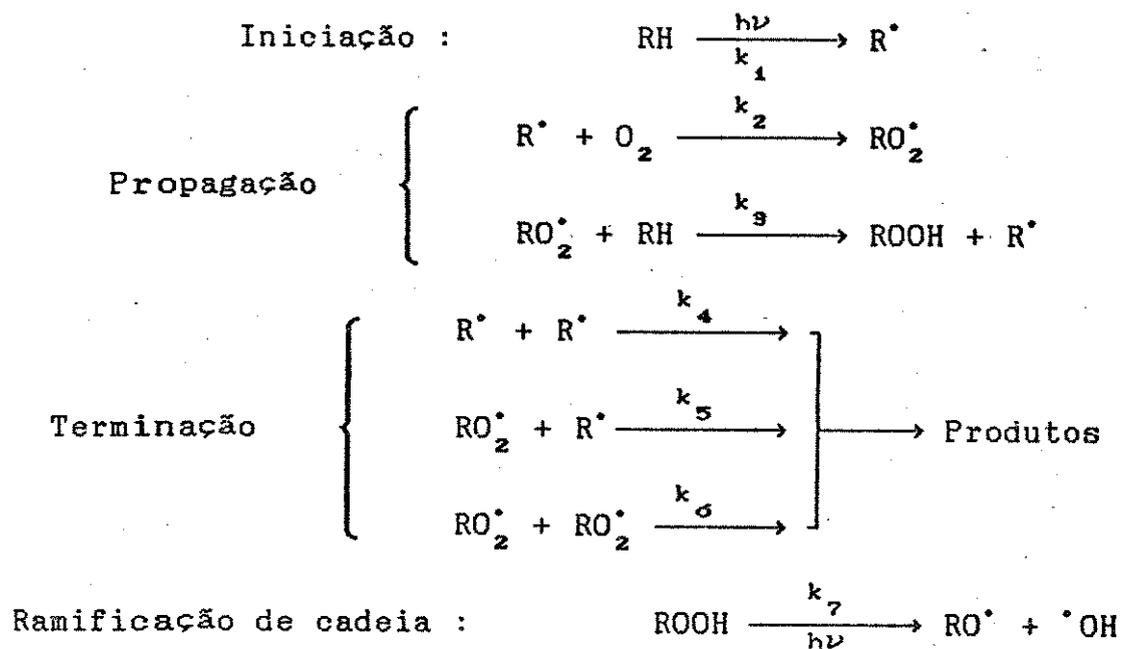
Poliolefinas como polietileno (PE) e polipropileno (PP) absorvem luz UV em $\lambda < 250\text{nm}$, enquanto a emissão solar que atinge a superfície terrestre ocorre em $\lambda > 290\text{nm}$. Seria lícito supor então que estes materiais não seriam fotodegradáveis, o que não corresponde à realidade. Também neste caso a presença de impurezas⁴ (resíduos de catalisadores e outros), defeitos como hidroperóxidos e carbonilas (gerados por degradação térmica no processamento), complexos de transferência de carga podem atuar como grupos cromóforos a desencadear reações de foto-iniciação.

Durante décadas tem-se mantido a controvérsia quanto ao papel desempenhado por cetonas e hidroperóxidos na degradação de poliolefinas. Cetonas, por absorverem UV próximo mais intensamente que hidroperóxidos são responsabilizadas pelos processos degradativos, por alguns autores.⁵ Outros, baseados na existência de hidroperóxidos em alta concentração, atribuem a estes a principal responsabilidade pelos processos degradativos. Tratando-se de grupamentos químicos distintos, parece óbvio que cada um seja parcialmente responsabilizado pela degradação do polímero. Adicionalmente, há a forte possibilidade de cetonas atuarem como cromóforos, transferindo energia (via formação de exciplexos) para os hidroperóxidos, ocorrendo então a propagação.⁵

A maioria dos polímeros, incluídas as poliolefinas, tem em sua degradação/oxidação o envolvimento de hidroperóxidos formados por via radicalar e geradores de radicais livres na propagação. Um esquema amplo das principais reações possíveis durante a degradação de uma poliolefina é apresentado no Esquema I.⁶

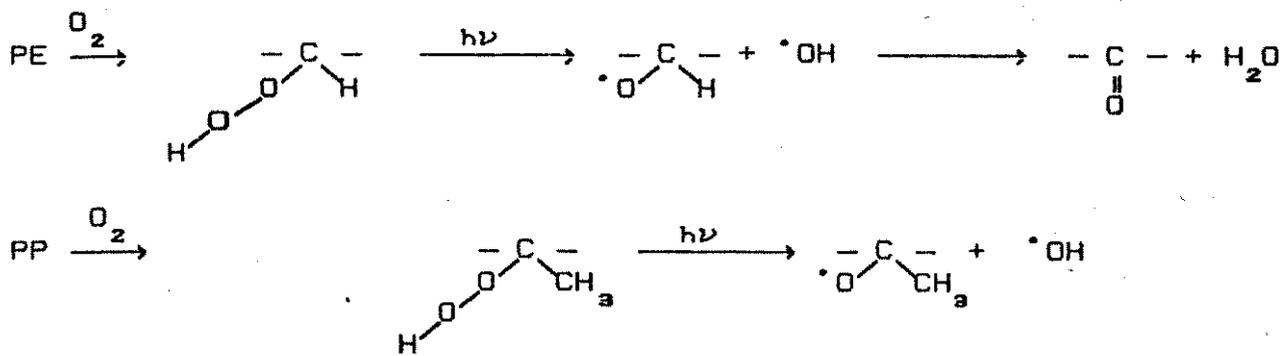


De forma a definir melhor as três etapas da reação oxidativa, o Esquema II apresenta os processos primários geradores de grupos funcionais e insaturações em poliolefinas:



ESQUEMA II

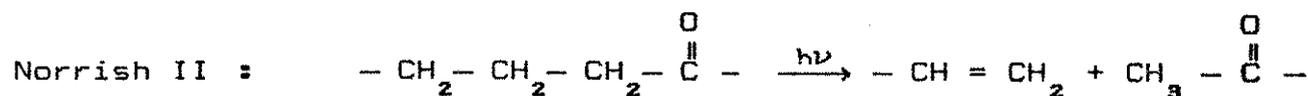
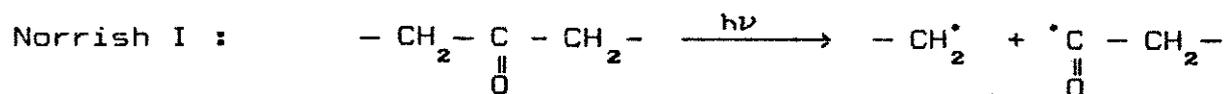
A participação de hidroperóxidos na oxidação de polietileno e polipropileno não é idêntica para os dois polímeros. A facilidade de saída do átomo de hidrogênio do átomo de carbono terciário no polietileno (após a formação do hidroperóxido) faz com que os hidroperóxidos sejam rapidamente consumidos, gerando grupos carbonílicos, o que não ocorre com polipropileno, conforme mostrado no Esquema III. ⁷³



ESQUEMA III

Estas diferenças afetam as etapas da reação geral de degradação, em termos das velocidades de cada uma das reações possíveis. Em polietileno são formados principalmente: carbonilas, carboxilas, hidroxilas e aldeídos. Em polipropileno há a formação de carboxilas e, em grande extensão, ésteres.

Os grupos carbonílicos formados podem participar de novas reações fotoquímicas, através de reações dos tipos Norrish I e Norrish II, que envolvem ruptura de cadeia (Esquema IV).⁷



ESQUEMA IV

Observa-se que a segunda reação não gera radicais livres, gerando porém grupos que podem participar de novas reações fotoquímicas (vinila terminal e acetona).

Na reação do tipo I o grupo $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---CH}_2\text{---}$ pode resultar na formação de aldeídos, ácido carboxílico ou ester, ou ainda, na formação de CO.

O conjunto de radicais livres produzidos pode provocar reações de reticulação. Isto em geral ocorre no início da reação de degradação, o que é demonstrado até pelo aumento da resistência mecânica, de polipropileno p. ex., nos estágios iniciais do processo degradativo. Posteriormente predominam reações de ruptura de cadeia. A ocorrência inicial de reticulação depende obviamente das condições de irradiação (intensidade da fonte, concentração de oxigênio, etc.).^{81,82}

A cinética de reações de foto-oxidação de polímeros é bastante complexa. No caso de poliolefinas semicristalinas como polietileno e polipropileno, tais reações restringem-se principalmente às regiões amorfas do polímero. Considerando a existência de regiões paracristalinas e amorfas, conclui-se que a cinética das reações de oxidação pode variar de uma região para outra no interior e na superfície do sólido.⁷⁴

Considerando o simplificado Esquema II apresentado anteriormente, a velocidade de iniciação é proporcional à intensidade da fonte UV utilizada. A velocidade de propagação pode ser determinada a partir da velocidade de consumo de oxigênio, uma vez estabelecido o estado estacionário. A terminação (no Esquema II as reações 4, 5 e 6) envolve a combinação entre radicais peróxido, ou entre estes e o estabilizante adicionado ao polímero. Esta etapa vai depender do coeficiente de difusão dos radicais e, conseqüentemente, da temperatura.

1.4	Foto-oxidação: efeito de morfologia e orientação
-----	--

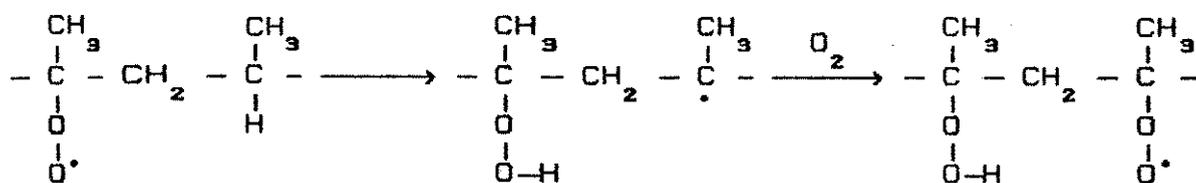
A morfologia do material pode afetar a foto-oxidação de poliolefinas ou pode ser afetada por ela. Existe boa concordância na literatura quanto ao fato de que a oxidação ocorre predominantemente na fase amorfa de PE e PP.¹² Por outro lado, existem fortes indicações⁷⁵ (medidas de densidade e difração de raios X) de que a degradação tem como consequência um

aumento na cristalinidade do polímero, proporcionado pela ruptura de cadeias e seu rearranjo. Em poliolefinas semi-cristalinas os anti-oxidantes e fotoprotetores normalmente migram para a fase amorfa. Como os processos degradativos ocorrem preferencialmente nesta mesma fase amorfa, justifica-se a necessidade de concentrações baixas de aditivos para que seja observado forte efeito protetor.

Resultados de Tsuji e Nagata, citados por Vink ³, sugerem que a formação de carbonilas é mais rápida em amostras com baixa cristalinidade. Mas, o tempo de vida dos radicais livres é mais curto em amostras com elevada cristalinidade. Isto advém do fato de que em uma estrutura mais rígida, como é um cristalito, a probabilidade de terminação (por recombinação) dos radicais livres é maior do que na fase amorfa. Além disto, é possível que o tempo de vida dos radicais livres na fase cristalina seja maior do que na fase amorfa devido ao baixo coeficiente de difusão do oxigênio na primeira.

Ainda de acordo com Vink ³, os dados correlacionando morfologia com degradação de polipropileno são inconclusivos. Para PP, o tempo de indução para absorção de oxigênio diminui à medida que aumenta a densidade. Este resultado está em acordo com aqueles obtidos por McTigue e Blumberg ⁸ mas divergem dos obtidos por Kato ⁹, que concluiu ser a foto-estabilidade independente da morfologia (densidade) do PP. A mesma conclusão é válida para filamentos e filmes de PP, de acordo com o mesmo grupo. ^{10,11}

Filmes de PP altamente isotático oxidam mais rapidamente que filmes com alto teor de PP atático. Isto significa que os hidroperóxidos formam compostos carbonílicos mais rapidamente em amostras com maior estereoregularidade (a geração de hidroperóxidos independe da estereoregularidade). Isto pode ser explicado através da possibilidade de maior propagação intramolecular no polímero estereoregular, conforme mostrado no Esquema V: ¹²



ESQUEMA V

De acordo com Chien ¹³, mais de 50% dos hidroperóxidos formados na auto-oxidação de PP são sequências de 2 grupos de hidroperóxidos, o que apóia o Esquema V apresentado acima.

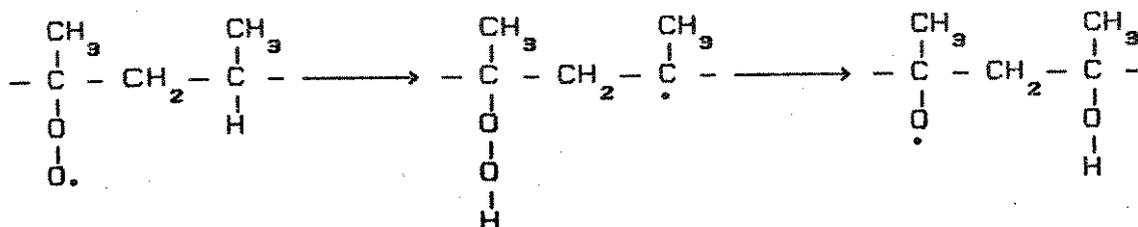
A distinguir PE e PP em sua oxidação, existe ainda o fato de PE ser constituído por uma fase cristalina bem definida e uma fase amorfa. PP apresenta duas possibilidades de célula unitária, monoclinica e hexagonal (menos estável). A última apresenta elevada concentração de defeitos, os quais podem contribuir diferentemente para a oxidação do polímero. Recozimento de PP em temperaturas maiores que 90°C não reduz a difusibilidade de gases no polímero como esperado, ao contrário, aumenta. ¹⁴ Isto se justifica pela formação de defeitos à medida que ocorre o crescimento das lamelas. Isto pode explicar ainda o fato do tempo de indução diminuir com o aumento da cristalinidade na foto-oxidação do PP.

A orientação de polímeros altera sua morfologia e portanto suas características em termos de transporte (difusão, permeação, sorção). Quanto maior a orientação, menor será a mobilidade da cadeia (na fração amorfa), e menores os coeficientes de difusão de gases na matriz polimérica. ¹⁵ Considerando que também ocorre aumento de cristalinidade do polímero nesta situação, a orientação reduz a velocidade de oxidação.

Resultados obtidos por Barashkova indicam que o principal fator para definir os processos difusionais em polímeros cristalinos é a mobilidade dos segmentos amorfos. Isto implica em efeitos desta mobilidade sobre a cinética das reações de

degradação de polímeros.¹⁶

Outra consequência da orientação do polímero sobre sua oxidação diz respeito aos produtos formados. Rapoport e seu grupo de pesquisa constataram uma menor formação de hidroperóxidos, e uma formação em maior escala de grupos hidroxila em PP.^{17, 18} Isto foi explicado pela reação apresentada no Esquema VI, que é favorecida pela menor disponibilidade de oxigênio no polímero orientado. O mesmo tipo de efeito ocorre com polietileno de alta e de baixa densidade.¹⁹



Esquema VI

La Mantia concluiu que o aumento de cristalinidade e, principalmente orientação, diminuem a velocidade de fotodegradação de polipropileno.²⁰

Torikai e colaboradores estudaram a fotodegradação de polietileno em função da morfologia do material e concluíram que a velocidade de formação de compostos carbonílicos é inversamente proporcional à densidade (cristalinidade) do polímero. Também observaram que o tempo para a ocorrência de fratura (quebradiça) é maior quanto menor for a cristalinidade.²¹

Nenhum destes estudos analisou a possibilidade das tensões internas, alteradas pela orientação do polímero, afetarem a oxidação do material.

Gorelik, estudando métodos físicos para estabilização de polímeros contra a ação de radiação ionizante,

concluiu que esferulitos pequenos são mais estáveis sob irradiação do que esferulitos grandes. ²²

1.5	Degradação mecânica de polímeros
-----	----------------------------------

Este tipo de degradação pode ocorrer em polímeros, independentemente de seu estado de agregação. ² Polímeros sólidos sofrem degradação mecânica quando submetidos a tensão/deformação, quando moídos, quebrados, cortados ou cizalhados (atritados). No estado fundido, é típica a degradação que ocorre no processamento (moldagem) termo-mecânico (extrusão, injeção, etc). Polímeros em solução também são mecanicamente degradáveis podendo ser citados por exemplo, agitação e fluxo capilar em alta velocidade, e tratamento ultra-sônico.

Restringindo esta introdução a polímeros sólidos, deve ser salientada a dependência da tribodegradação em relação à temperatura e às características da macromolécula. ²³ Uma vez aplicado um esforço mecânico (tensão) ao material, o trabalho exercido é armazenado na forma de energia elástica. Ocorrerá ruptura na macromolécula quando a quantidade de energia elástica armazenada for maior do que a energia de dissociação da mesma, supondo-a livre de outras formas de ativação. ² Entretanto, podem ocorrer processos físicos de relaxação que diminuem a probabilidade de ocorrer o processo químico (ruptura de cadeia). Os processos físicos (ou não-químicos) seriam o deslocamento (fluxo) relativo entre as macromoléculas (entalpia de relaxação), e a alteração conformacional da cadeia, de caráter entrópico, ambas resultando em dissipação térmica. ²⁴

Um segundo aspecto diz respeito ao tempo de vida do estado excitado (molécula estirada), que deve ser suficientemente grande para que ocorra o processo químico de relaxação (ruptura de cadeia).

A consequência disto é que a ruptura de cadeia pode

ser um processo pouco provável, se as características macromoleculares (flexibilidade, possibilidades conformacionais, etc) forem favoráveis, permitindo processos físicos de relaxação.²

Na degradação mecânica, a ruptura de ligações pode não ser um processo aleatório. Em primeiro lugar, sua ocorrência é predominante nas ligações que formam o esqueleto da cadeia. Em segundo lugar, assumindo-se que a macromolécula é orientada na direção da força aplicada,²⁵ ocorrerá deformação/estiramento máximo na região central da cadeia, onde deverá ocorrer a ruptura.² O mesmo seria válido para sistemas entrelaçados. Em terceiro lugar há que se ressaltar o fato de poliolefinas serem semi-cristalinas. Neste caso, uma macromolécula pode participar de dois ou mais sítios cristalinos (cristalitos), sejam eles lamelas de cadeia dobrada, sejam miscelas franjadas. Óbvio, a energia coesiva nos cristalitos é maior do que na região amorfa, tornando a primeira mais resistente à força mecânica atuante sobre o polímero. Ainda, tomando diversas cadeias participando de diversos cristalitos, as macromoléculas formadoras das regiões amorfas intersticiais não terão, necessariamente, comprimentos idênticos na fase amorfa. Quando ocorre deslocamento relativo entre os cristalitos, as cadeias mais curtas concentrarão a resistência à força aplicada no material, devendo sofrer ruptura em primeiro lugar. Ou seja, há mais um tipo de especificidade a ser considerado: em polímeros semi-cristalinos sob esforço mecânico a ruptura de cadeia predominante será na região amorfa.²⁶ A possibilidade de ocorrer fluência ou fratura no sólido devido ao desgarramento de cadeias a partir dos cristalitos é pouco provável (exceto na orientação).

Em quarto lugar, há ainda a dependência da degradação mecânica em relação ao peso molecular (massa molar) do polímero.² Neste caso, existe um peso molecular limite abaixo do qual não ocorre degradação mecânica.²⁷ O que ocorre neste caso é que os processos de absorção e dissipação de energia se alteram em função do peso molecular. Schnabel utiliza o argumento de que sistemas de baixa viscosidade teriam menor probabilidade de absorver energia, devido à menor interação intermolecular, do que

sistemas com elevada viscosidade.² Por outro lado, a dissipação de energia seria mais efetiva em sistemas de baixa viscosidade, o que, em conjunto com o primeiro argumento, resultaria em pequena capacidade de armazenamento de energia em sistemas pouco viscosos. Assim, a degradação mecânica sómente seria possível a partir de um grau de polimerização mínimo.

Trabalhos publicados por Sohma²⁸ e Scott²⁹ concluíram que sob extrusão um polímero forma radicais livres por efeito puramente mecânico (sem efeito térmico). Mironov concluiu que a fricção entre polímeros e partículas metálicas causa a degradação mecânica do primeiro, via redução de cristalinidade e da energia de ativação para a ocorrência de reações oxidativas.³⁰

A hidrólise de poliamidas em temperaturas elevadas pode ser fortemente acelerada pela aplicação de tensão mecânica (estiramento), mesmo a valores (baixos) de 50-100MPa.³¹ Saidov estudou o efeito de tensão mecânica cíclica sobre a oxidação de poli-isopreno, concluindo que sob tensões elevadas a oxidação foi inibida devido à diminuição na mobilidade das macromoléculas. Concluiu ainda que a tensão mecânica aplicada pode definir o tipo de composto carbonílico gerado na matriz polimérica.³²

A degradação mecânica ocorre não sómente no estado sólido ou fundido, mas também em soluções diluídas. Quando estas são submetidas a fluxos podem ocorrer reações de degradação em cadeias longas super-tensionadas.^{33,34} Isto pode afetar, por exemplo, os resultados obtidos em determinações de peso molecular via cromatografia de permeação em gel ou viscosimetria.

Resultados obtidos por Rothwell, utilizando polimetilmetacrilato sugerem que a aplicação de tensão mecânica ao polímero induz a formação de regiões de densidade reduzida, as quais podem difundir na matriz polimérica e por coalescência formarem falhas estruturais ("crazes").³⁵ Estas por sua vez podem atuar como núcleos para a formação de micro-fendas. Ambos se

constituem em processos físicos de relaxação de tensão, acompanhados ou não por degradação.

Assim como a fotoquímica de polímeros pode ser objetivamente utilizada na realização de reações específicas (resinas fotocuráveis, p. ex.), o mesmo também pode ocorrer com a mecanoquímica de polímeros. Desde a ativação de superfícies visando obtenção de melhor reatividade frente a adesivos (lixamento de superfícies antes de colagem),³⁶ até a obtenção de novos polímeros.³⁷

1.6	Foto-oxidação de polímeros sob tensão mecânica
-----	--

O estudo da degradação de poliolefinas utilizando duas ou mais formas de iniciação não é muito vasto. A bibliografia aponta alguns trabalhos em degradação termo-mecânica, em quimio-mecânica (ozônio e tensão), e um número menor ainda de publicações em degradação foto-mecânica. Isto é compreensível, à medida em que tais sistemas tornam-se mais complexos em sua realização e interpretação de resultados.³⁸ Para ilustrar esta complexidade lembramos que a etapa de iniciação fotoquímica típica em PP envolve a saída de um hidrogênio da cadeia, o que acarreta alterações na configuração da macromolécula naquela região, através da mudança do ângulo de ligação C-C, de $109^{\circ}28'$ para 120° .⁴¹ Isto significa que ocorre uma elongação (restrita pela vizinhança e pelo restante da cadeia) da estrutura macromolecular (macroradical). Se o sistema está submetido à uma tensão externa, aquela elongação fotoquimicamente provocada pode resultar em redução da força externa efetiva aplicada sobre aquela macromolécula, conseqüentemente diminuindo a probabilidade de ocorrência de degradação mecânica sobre a mesma. Porém, há que se considerar como a fôrça aplicada ao polímero se distribui no mesmo. Friedland²⁶ constatou que somente 5 a 10% das cadeias são sobre-estiradas em oposição à tensão mecânica exercida sobre o polímero, permanecendo as restantes não afetadas pela mesma. Isto pode significar que a relaxação provocada pela abstração de um

hidrogênio na cadeia, ao mesmo tempo em que diminui a probabilidade de ruptura na mesma, termina por transferir a resistência contraposta à tensão mecânica, não para todo o conjunto de macromoléculas que compõe o sistema, mas apenas para uma fração da mesma, que seria aquela citada por Friedland. Isto aumentaria a probabilidade de ruptura nesta fração do sistema de forma significativa.

De forma a desenvolver uma visão mais ampla das possibilidades de degradação ao associarmos dois tipos de iniciação (uma delas sendo sempre a tensão externa aplicada), serão citados a seguir alguns trabalhos desenvolvidos neste sentido.

Popov apresenta resultados de oxidação de PE e PP orientados (estruturalmente tensionados) em misturas de ozônio/oxigênio. Suas conclusões apontam para um efeito de aceleração na eliminação de hidrogênio (iniciação), promovida pela orientação, em toda a faixa de tensão/deformação aplicada. ^{38,39}

Rapoport mostrou que a oxidação térmica de PP orientado e sob tensão estrutural em atmosfera de oxigênio pode ser localizada e proporcional à tensão aplicada, definindo a futura zona de fratura, quando do rompimento da amostra. ^{40,41} Além deste fator (concentração), o tipo de composto carbonílico formado na oxidação varia entre as diferentes regiões da amostra, sendo predominantemente aldeídos na região de ruptura, o que indica ser cisão de cadeia o processo de iniciação dominante nesta região. Os resultados ainda indicam uma diminuição na velocidade de propagação e um aumento nas velocidades de iniciação e de terminação, quando do aumento da tensão aplicada sobre o polímero orientado. Neste caso, a ação de antioxidantes seria muito pequena, e não contribuiria para evitar o envelhecimento do material.

Porter e Casale ⁴² organizaram uma revisão sobre reações causadas por tensão mecânica aplicada a polímeros. Nesta

revisão, o grupo das poliolefinas foi tratado por Benelhadjsaid ⁴³ mas com uma abordagem restrita a PEBD e PEAD. Estes apresentam duas ligações consideradas fracas e portanto mais susceptíveis à degradação: os átomos de carbono terciários a partir dos quais ocorrem as ramificações, e os grupos carbonílicos. Assim, PEBD sofreria ruptura preferencial no carbono terciário de ramificações longas, enquanto PEAD sofreria cisões aleatórias na fração amorfa.

Esta mesma revisão cita ainda o trabalho desenvolvido por Benachour e Rogers sobre fotodegradação de polietileno estirado. ⁴⁴ Os resultados obtidos por estes autores indicam a existência de três estágios distintos de oxidação. No primeiro estágio, a foto-oxidação aumenta lentamente com a tensão aplicada (deformação ocorrida) e não ocorrem alterações estruturais significativas no polímero. No segundo estágio há um forte aumento da oxidação (estiramento entre 100 e 300%), interpretado como sendo devido às alterações morfológicas ("necking", formação de pescoço ou estreitamento) que resultariam na formação de radicais. No terceiro estágio (estiramento maior que 300%), a velocidade de oxidação cai, e isto é atribuído à formação de estruturas fibrilares, as quais teriam maior resistência à ruptura de cadeia.

Os resultados obtidos por Livanova e Rapoport ⁴⁵ indicam que na região de deformação elástica a degradação termo-mecânica de PP tem apenas iniciação térmica. Resultados obtidos por Binder ⁴⁶ e Czerny ⁴⁷ em degradação foto-mecânica foram similares aos obtidos por Livanova. ⁴⁵ Todos apontam a existência de um valor mínimo de tensão abaixo do qual não há efeito sobre a termo ou foto-degradação do polímero tensionado. Entretanto, Vink ³ afirma que estes resultados são questionáveis, uma vez que a fotodegradação ambiental de polímeros parece ser afetada por valores baixos ($< 100\text{MPa}$) de tensão.

Resultados obtidos por Popov ⁴⁸ na oxidação (ozônio, a 20°C) de PP indicam que a mesma aumenta em toda a faixa de tensão aplicada. Segundo os mesmos autores, ao se aplicar uma

tensão mecânica ao polímero, a mobilidade macromolecular na fase amorfa inicialmente aumenta, passa por um valor máximo, e então diminui. Ou seja, se a oxidação aumenta linearmente com a tensão, ao mesmo tempo em que há um aumento e diminuição da mobilidade na fase amorfa, a velocidade de oxidação é aumentada devido à diminuição da energia de ativação requerida pelo processo oxidativo.

Outros trabalhos citados por Vink ⁸ indicam a existência de valores mínimos de tensão para que ocorra degradação mecânica concomitante à foto ou termodegradação de poliolefinas. Estes valores são dependentes das condições experimentais adotadas e também do polímero e sua morfologia.

Saidov, ⁴⁹ estudando a existência de ligações super-estiradas em polietilenotereftalato (PET), concluiu que tensões mecânicas elevadas ($> 300\text{MPa}$) promovem alterações substanciais na forma (intensidade e posição) das bandas de absorção (infra-vermelho) do polímero. Ainda, concluiu que a tensão real atuando sobre estas ligações é reduzida pela ação de luz ultra-violeta.

Slobodetskaya, ⁵⁰ estudando o efeito de orientação na foto-oxidação de polipropileno, concluiu que a principal diferença entre amostras não orientadas e altamente orientadas consiste em que as últimas apresentam maior rendimento na formação de radicais livres a partir da fotólise de compostos carbonílicos.

1.7	Morfologia de Polímeros
-----	-------------------------

A classificação tradicionalmente aplicada a sólidos, do ponto de vista morfológico, como cristalinos ou amorfos, torna-se um pouco mais complexa no caso de polímeros. Historicamente, houve inclusive resistência em admitir que macromoléculas fossem cristalizáveis, ⁵⁴ sendo que hoje em dia é mais usual a denominação de "material com baixo grau de

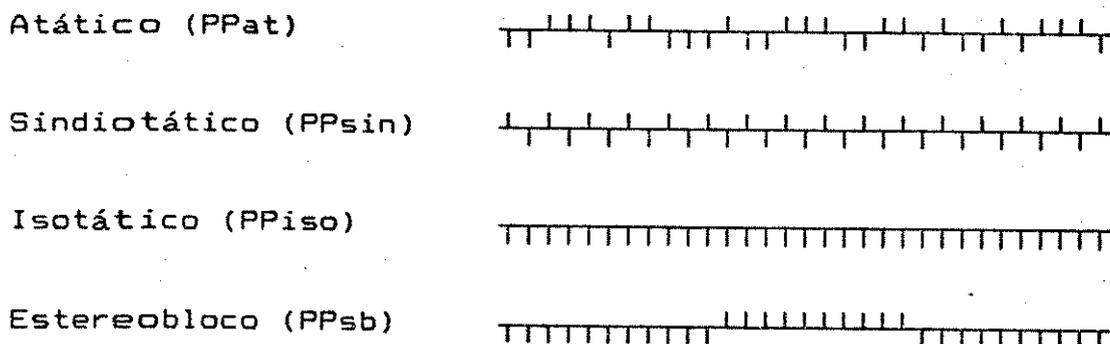
crystalinidade" para designar materiais anteriormente denominados como amorfos.

Polímeros podem apresentar estes graus de regularidade (cristalino, amorfo), como ainda estruturas intermediárias, para-cristalinas. Mesmo polímeros ditos amorfos podem apresentar algum grau de regularidade, como comprovado por largas bandas de espalhamento em difração de raios X. Além destas, um polímero pode ainda apresentar um tipo de organização adicional, como por exemplo SBS, um copolímero bloqueado e de características termoplásticas e elastoméricas. ⁵⁴

A morfologia é um elemento importante para definir as propriedades físicas e químicas de um polímero. Para polímeros semicristalinos inexistem modelos e tratamento teórico de resultados com a qualidade e precisão daqueles desenvolvidos para polímeros amorfos. As contribuições das diferentes frações, principalmente no que diz respeito a propriedades mecânicas são de difícil quantificação. ^{52,55}

Em aplicações tecnológicas, esta situação torna-se mais complexa ainda, devido a presença de aditivos, cargas, pigmentos, etc, os quais, além de se constituírem em novos componentes, podem afetar a cristalinidade do material (transcristalização). ⁵⁶

Polipropileno tem sua morfologia definida a partir de sua taticidade (estereo-regularidade), em termos de arranjo espacial da sequência de meros. As possibilidades são apresentadas no Esquema VII. ⁵⁷



ESQUEMA VII

Dentre as possibilidades apresentadas no Esquema VII, PPiso é o de maior utilização comercial. PPat tem tido aplicação comercial nos últimos anos como impermeabilizante, ou como participante minoritário em formulações de PPiso.

PPiso e PPsin são as formas cristalizáveis, e portanto podem ter importância maior em função de suas propriedades. Restringindo-nos a PPiso, esta denominação quer dizer apenas que o polímero é altamente isotático, pois mesmo com a utilização de catalisadores avançados é possível ocorrerem inversões na polimerização do propeno, o que gera defeitos na estereo-regularidade.⁵⁸

PPiso pode apresentar três formas cristalinas: α , β e γ . A forma α é normalmente obtida a partir do resfriamento do polímero fundido ou de soluções diluídas, formando uma estrutura monoclinica. A forma β (hexagonal) pode ser produzida por resfriamento rápido do polímero fundido a $T < 130^{\circ}\text{C}$, o que significa ser a estrutura α mais estável que a forma β . A estrutura γ (triclinica) foi detectada em amostras previamente submetidas a extração e resfriadas lentamente a partir do estado fundido ($T > 190^{\circ}\text{C}$), não sendo obtida a partir de soluções.⁵⁹

A interconversão destas estruturas aparentemente também depende das características iniciais do polímero e dos tratamentos (térmicos ou preparativos) a que o mesmo é

submetido. ⁶⁰ Assim, Bodor e colaboradores constataram ser possível a conversão da forma α em β através de dissolução/precipitação do polímero. ⁶¹

Estas formas cristalinas apresentam-se como superestruturas características de macromoléculas, como lamelas de cadeia dobrada, esferulitos, miscelas franjadas ou fibrilas. ^{54, 65, 66, 67}

Considerando-se a importância da estrutura e da morfologia sobre as propriedades de um polímero, a determinação da fração cristalina em PP vem sendo objeto de interesse há décadas. Inicialmente utilizou-se técnicas simples, como medidas de densidade e espectrofotometria na região do infra-vermelho (ambas com resultados de validade limitada), e também difração de raios X, DSC, etc. ^{62,63,64}

Mais recentemente, o desenvolvimento de técnicas de ressonância nuclear magnética permitiu a utilização intensa desta técnica no estudo da estrutura helicoidal de PPiso, suas sequências estereo-regulares, e também para determinação de cristalinidade. Resultados de RMN, principalmente de ¹³C, de polímeros sólidos (ângulo mágico) ou em solução, tem confirmado as estruturas elaboradas a partir de resultados de difração de raios X. ^{68,69,70,71}

1.8	Reologia e Propriedades mecânicas de polímeros
-----	--

1.8.1	Reologia
-------	----------

Basicamente, quatro diferentes fenômenos/mecanismos reológicos são utilizados para compreensão de polímeros amorfos quanto a suas propriedades mecânicas. São eles: ⁵¹

a) Fluxo viscoso: irreversível e devido ao deslocamento

inter-macromolecular, baseado nos conceitos e regras fundamentais do estudo físico-químico da viscosidade de líquidos e soluções. Constitui-se assim no elemento fundamental para análise de polímeros lineares líquidos, fundidos ou em solução.

b) elasticidade da borracha: ocorrência de pequenas ou grandes deformações é possível devido à liberdade conformacional dos segmentos macromoleculares, mas o fluxo (irreversível) é restrito pela ocorrência de reticulação (rede). A concentração de reticulações define a máxima deformação admissível pelo material.

c) visco-elasticidade: da mesma forma que a elasticidade, está associada às possibilidades conformacionais da macromolécula (rotação de ligações). É reversível, mas dependente do tempo. Para pequenas deformações de polímeros amorfos, aplicam-se dois princípios que simplificam a interpretação do comportamento mecânico do material: o princípio da superposição de Boltzmann (deformação varia linearmente com a tensão aplicada), e o da equivalência entre tempo e temperatura (equação WLF é a de maior utilização). Processos visco-elásticos típicos ocorrem em técnicas como relaxação de tensão, fluência, e métodos dinâmicos (pêndulo de torção). Modelos comumente utilizados neste caso envolvem a combinação de molas (restritas pela lei de Hooke: deformação instantânea, independente do tempo) e amortecedores (comportamento viscoso, Newtoniano, tensão aplicada irreversivelmente) em série (elementos de Maxwell), ou em paralelo (elementos de Voigt).

d) elasticidade Hookeana: característica de polímeros altamente cristalinos, a possível deformação (pequena) deve-se à deformação de ligações.

Estes modelos não são aplicáveis a polímeros com alto grau de cristalinidade dada a sua anisotropia, ou seja, sua heterogeneidade (cristalino, amorfo). Em função da temperatura (relacionada a T_g) e do grau de cristalinidade, um polímero cristalino pode apresentar-se de forma similar a uma borracha, ductil ou duro (quebradiço).

Além disto, há que se considerar que a cristalinidade de um polímero sólido pode ser definida pela história térmica do material e ainda ser alterada ao longo do tempo ou porque a cristalização do polímero é cineticamente lenta, ou pela ação de fatores externos, tais como vapores, tensão mecânica, ou a degradação no envelhecimento. Assim, a complexidade destes sistemas não permitiu, até o momento, o desenvolvimento de modelos genéricos que correlacionem estrutura e propriedades dos mesmos.

1.8.2	Estrutura e propriedades de polímeros
-------	---------------------------------------

Em polímeros, grandes deformações são dependentes principalmente do peso molecular e sua distribuição, e da existência de reticulações ou ramificações. Pequenas deformações dependem, por outro lado, das características macromoleculares em termos de: liberdade conformacional, flexibilidade de cadeias, interação entre as cadeias, estrutura cristalina, grau de cristalinidade, etc.

Os parâmetros característicos de polímeros que definem as suas propriedades mecânicas (dentre outras) são a temperatura de fusão cristalina (T_m) e a temperatura de transição vítrea (T_g). Estas dependem das características da macromolécula. Assim, T_m dependerá da estrutura cristalina (tipo e dimensões) do polímero, da flexibilidade das cadeias, da existência e tipo de substituições laterais. Por outro lado, T_g apresenta dependência com relação ao peso molecular, à natureza da unidade repetitiva (forças intermoleculares, flexibilidade e liberdade rotacional da cadeia) e ao volume livre da fração amorfa do material.

Para polímeros sólidos, a realização de ensaios mecânicos (resistência à tração) envolve a ocorrência de grandes deformações, as quais são dependentes do peso molecular do material. Entretanto, se ao ser submetido a um ensaio de

tensão/deformação o polímero apresentar um ponto de escoamento ("yield point"), seguindo-se uma grande deformação, teremos a ocorrência de fenômenos que alterarão drasticamente a morfologia do polímero. Estes são, basicamente, orientação, cristalização e mudanças na estrutura cristalina (fibrilação). Assim, a morfologia é fundamental na definição das propriedades mecânicas de polímeros cristalinos ou cristalizáveis.

Propriedades que envolvem pequenas deformações são, por exemplo: dureza, tensão de escoamento, resistência ao impacto, permeabilidade, solubilidade, etc. A cristalinidade afeta a rigidez e a tensão de escoamento, a solubilidade, a permeabilidade, etc. A resistência ao impacto de um material pode ser relacionada à tensão de escoamento (TE) e à tensão de ruptura (TR) deste mesmo material. Se $TR > TE$, o material é maleável, do contrário, quebradiço. Estes parâmetros são dependentes de cristalinidade e peso molecular. O mesmo acontece com a resistência ao impacto. A solubilidade é afetada pelo peso molecular (principalmente em amostras não cristalinas), pela cristalinidade, e pela existência de grupos polares (ex.: celulose).

1.8.3	Propriedades de tensão/deformação
-------	-----------------------------------

A Figura 1 apresenta uma curva de tensão/deformação típica para materiais como polietileno e polipropileno. Este tipo de ensaio é um dos mais utilizados na caracterização mecânica de polímeros, e sua forma permite classificar o polímero em questão dentro de algumas categorias, conforme apresentado na Figura 2.

Neste tipo de ensaio a amostra é fixada (através de garras em suas extremidades) a uma base fixa (da máquina) e a uma célula de carga (dinamômetro) acoplada a uma travessa móvel cuja velocidade de deslocamento é controlada. A célula de carga mede a resistência da amostra ao deslocamento da travessa.

Na Figura 1, a inclinação da região inicial (OA) da curva corresponde ao módulo do material. Na região (OB) temos a ocorrência de deformação elástica. A formação do "pescoço" (necking) no corpo de prova é visível logo após o ponto B. Na região (BC) temos a ocorrência de (re)orientação de cristais e cristalização, e a deformação é plástica. Na região CD temos a alongação até o ponto de ruptura.⁵² Os dados mais comumente extraídos a partir de uma curva de tensão/deformação são ilustrados na própria Figura 1.

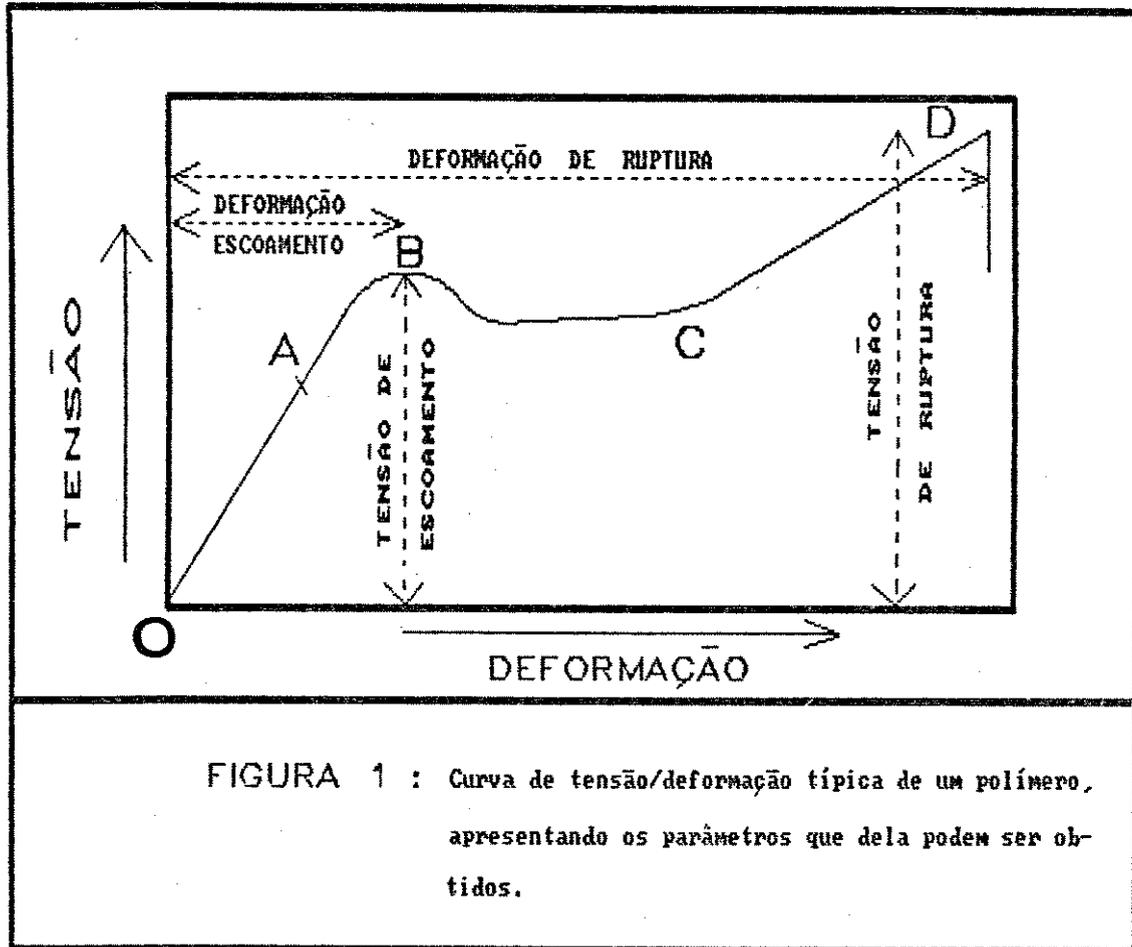


FIGURA 1 : Curva de tensão/deformação típica de um polímero, apresentando os parâmetros que dela podem ser obtidos.

O polipropileno apresenta um comportamento similar à curva 5 (Figura 2) quando tem pequena orientação. Quando for altamente orientado, este polímero apresenta um comportamento similar ao representado pela curva 2.

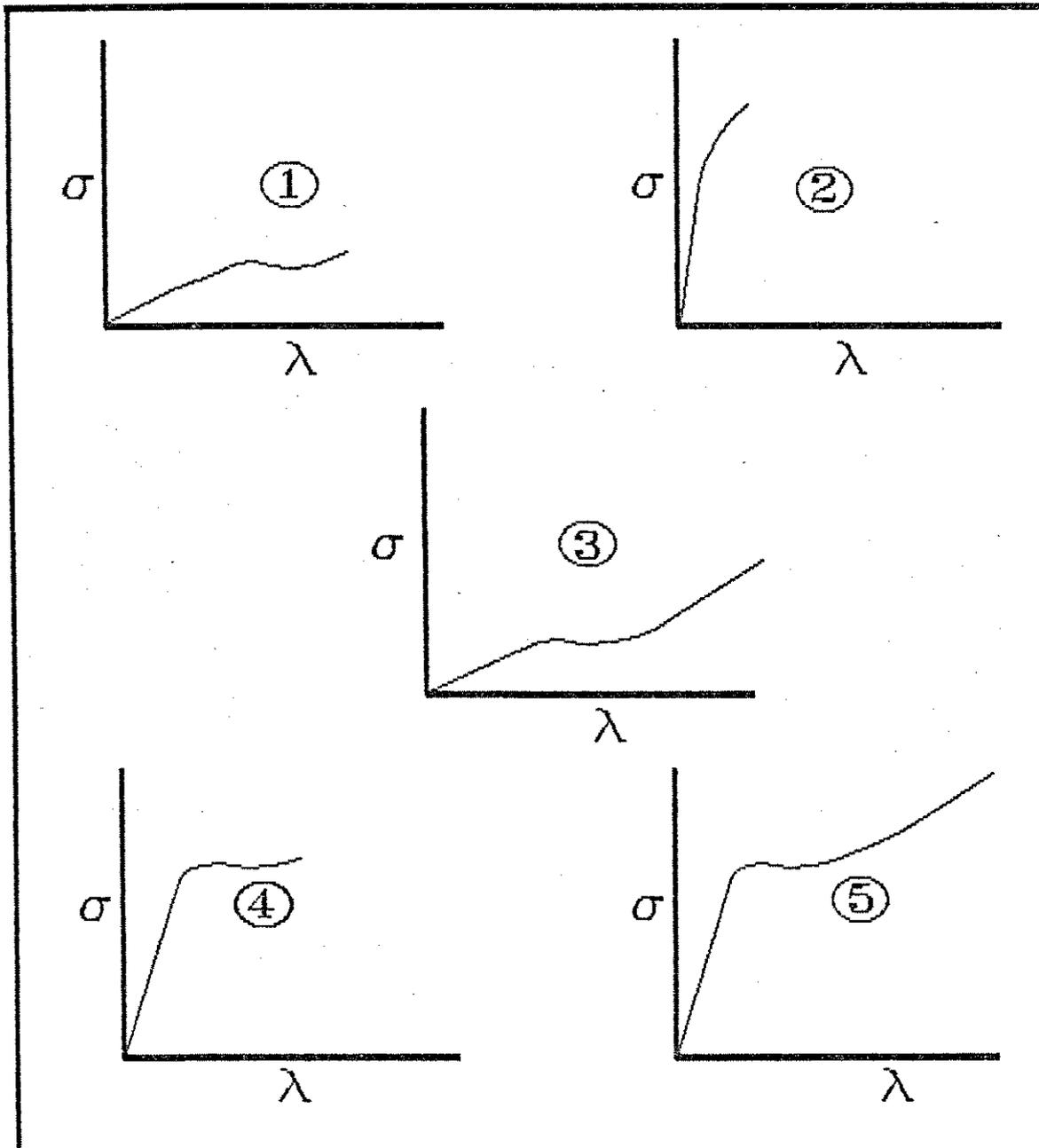


FIGURA 2 : Curvas de tensão (σ)/deformação(λ) para diferentes tipos de polímeros :

1)mole e fraco

2)duro e quebradiço

3)mole e tenaz

4)duro e forte

5)duro e tenaz

A bibliografia existente sobre degradação de polímeros com mais de um agente iniciador, ou degradação fotoquímica de polímeros perturbada por ação mecânica, não é vasta. Os trabalhos publicados e as revisões classificam textualmente esta área como "complexa" ou como "obscura" em seus resultados. As aplicações tecnológicas de polipropileno comumente ocorrem sob a existência simultânea de tensões mecânicas externas e agentes naturais de degradação, como a luz solar. Obviamente temos então um desafio a enfrentar neste campo. Assim, o objetivo geral deste trabalho é:

-Estudar a fotodegradação oxidativa de poliolefinas submetidas a tensão mecânica.

Os objetivos específicos principais são:

-Verificar o efeito quantitativo da ação mecânica sobre a fotodegradação oxidativa de polipropileno

-Verificar qualitativamente os produtos de degradação gerados na foto-oxidação de polipropileno tensionado.

-Verificar o efeito da morfologia sobre a foto-oxidação de polipropileno sob tensão mecânica.

-Avaliar as propriedades mecânicas do polipropileno submetido à fotodegradação oxidativa.

-Avaliar as propriedades mecânicas do polipropileno sob irradiação UV concomitante.

3	EXPERIMENTAL
---	--------------

3.1	Materials
-----	-----------

Os polímeros utilizados foram:

-Polietileno de baixa densidade (PEBD): NA677 (Poliiolefinas), na forma de filmes obtidos por extrusão e sopro.

-Polipropileno (PP): 8531 (PPH), na forma de filmes obtidos por extrusão e sopro, mono-orientados por uma velocidade de puxamento de 13,8m/min (filmes com espessura de 0,05mm) e 10m/min (filmes com espessura de 0,1mm). Foram utilizadas duas formulações de polipropileno:

PP6531:

Irganox B215.....0,065
Estearato de cálcio.....0,1
(MFIfilme = 5,1dg/min)

PP6531U:

Irganox B215.....0,065
Tinuvim 770.....0,2
Tinuvim 622.....0,2
Estearato de cálcio.....0,1
(MFIfilme = 6,0dg/min)

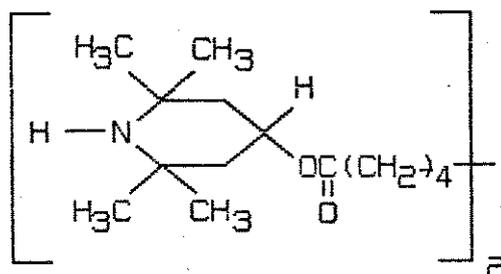
Ambas formulações foram preparadas a partir de PP em pó (viscosidade intrínseca = $2,55 \pm 0,02$ ml/g). Os dados das formulações acima apresentados referem-se a partes do componente para cem partes de polímero (phr). Os nomes Irganox e Tinuvim são denominações comerciais para antioxidantes e fotoprotetores fabricados pela Ciba-Geigy S.A..

Dados sobre estes polímeros bem como seus espectros IV são apresentados no Apêndice 1.

Os filmes a serem irradiados foram limpos com etanol, secos ao ar, e recortados no formato de "gravatas" cujo "pescoço" apresenta 8mm de largura, utilizando-se um vazador apropriado (Norma ASTM D412).

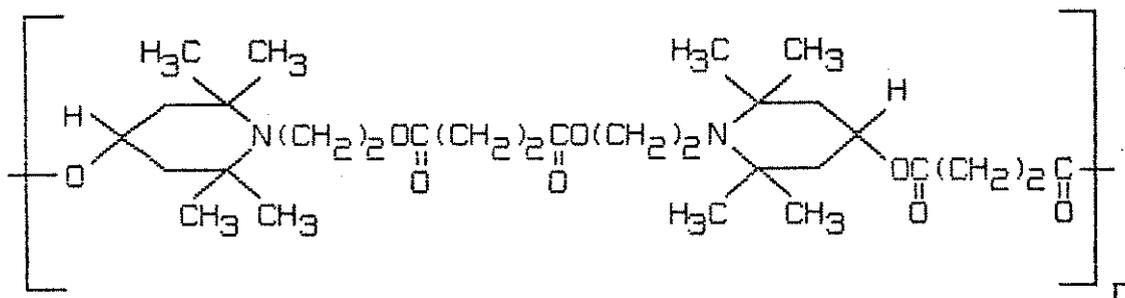
Os fotoprotetores utilizados tem a seguinte estrutura:

TINUIM 770:



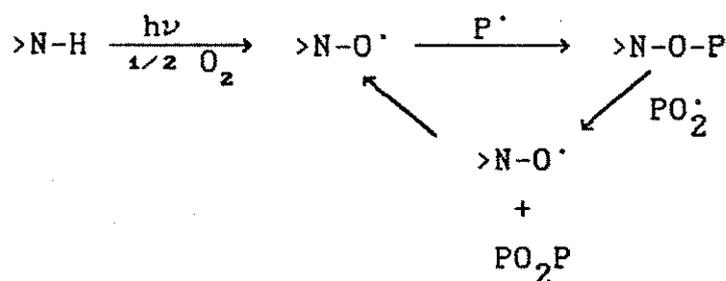
Bis[2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil] sebacato

TINUIM 622:

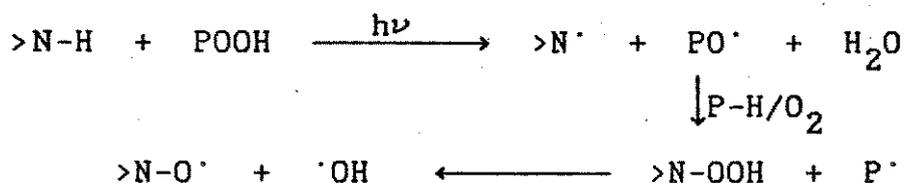


Poliester de ácido succinico com N- β -hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina

O efeito de estabilização destes compostos baseia-se nas seguintes reações. ⁴



ou,



principalmente em elevadas temperaturas.

O antioxidante utilizado, Irganox B215, consiste de uma mistura de: 67% de tri(2,4-diterbutil-butilfenil) fosfito, e 33% de pentaeritril tetra (3,5-diterbutil-4-hidroxifenil) propionato. O primeiro atua como anti-oxidante secundário, reagindo com os hidroperóxidos formados na termo ou foto-oxidação, enquanto o segundo atua como anti-oxidante primário (captura de radicais livres, não permitindo a formação de peróxidos).^{5a}

3.2	Irradiação
-----	------------

3.2.1	Sistema de irradiação
-------	-----------------------

A irradiação dos filmes poliméricos foi realizada em sistema por nós projetado, e que foi construído nas oficinas deste Instituto. Conforme pode ser observado na Figura 3, o sistema de irradiação consiste de um carrossel invertido, com as amostras sendo estacionárias, e a lâmpada (fonte UV) girando no interior das amostras dispostas em círculo. Esta é uma situação oposta ao usual (fonte estacionária e amostras girando em sua

volta) e foi a alternativa encontrada para resolver as seguintes dificuldades, caso o sistema convencional fosse adotado:

-Como as amostras suportam diferentes valores de massa (peso gerador da tensão mecânica sobre as mesmas) teríamos a necessidade de construir um carrossel de elevada resistência mecânica, de elevado peso, e portanto sujeito a desgaste acentuado.

-Ao girar o carrossel convencional, a ação centrífuga atuando sobre o conjunto amostra/peso faria com que houvesse perda de ortogonalidade (e variação de distância) entre a fonte e a amostra e ainda diferenças entre amostras com diferentes pesos.

Em função destes complicadores adotamos a construção de um carrossel invertido, utilizando um motor elétrico de baixa rotação e elevado torque, o qual sustenta e gira a fonte UV, que é alimentada por contatos elétricos deslizantes (escovas sobre anel de cobre) (Figura 4). As amostras são dispostas em torno da fonte, a uma distância definida. Com isto, diferenças de emissão da fonte em quaisquer direções, ficam eliminadas. ⁸⁸

3.2.2	Fixação das amostras
-------	----------------------

As amostras foram conectadas ao suporte e aos pesos, durante a irradiação, através de garras projetadas e construídas neste Instituto. Construídas em alumínio, também foram utilizadas para realização de ensaios mecânicos com as amostras de polímero. Sua principal peculiaridade se deve ao fato de não permitir variações dimensionais nas amostras (recuperação elástica), quando da realização das análises de espectrofotometria infra-vermelha, situação em que os pesos são desconectados das amostras. A ação dos pesos, seguida de liberação dos mesmos, poderia se tornar um complicador adicional na análise de resultados (ocorrência de fadiga por ação mecânica cíclica). Na Figura 5 é apresentado o desenho da garra e sua disposição com uma amostra de polímero.

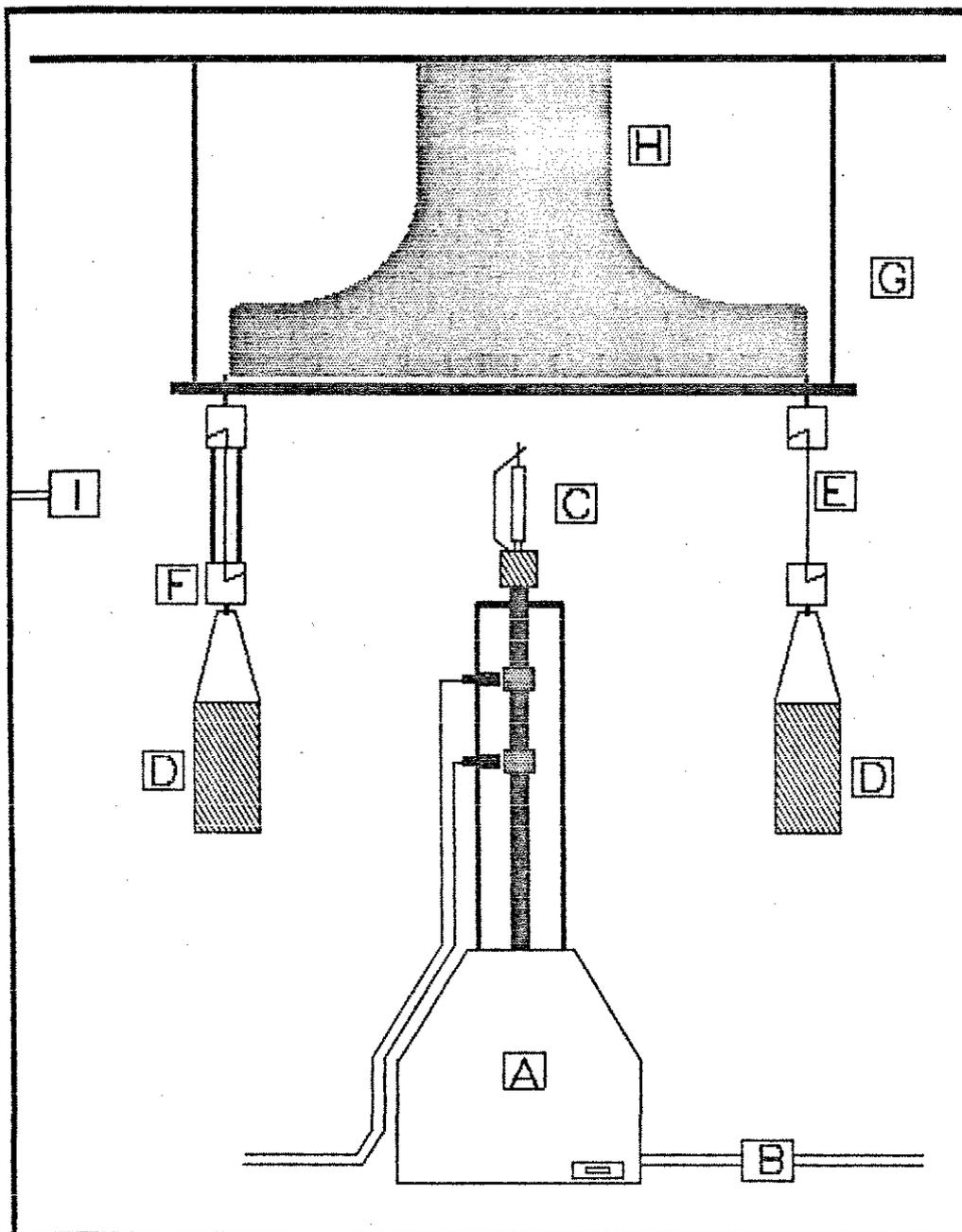


FIGURA 3 : Sistema completo de irradiação: A:motor; B:reosta-
to; C:fonte; D:pesos; E:amostras; F:garra (V.
Figura 5); G: suporte; H: coifa; I:fotocélula.

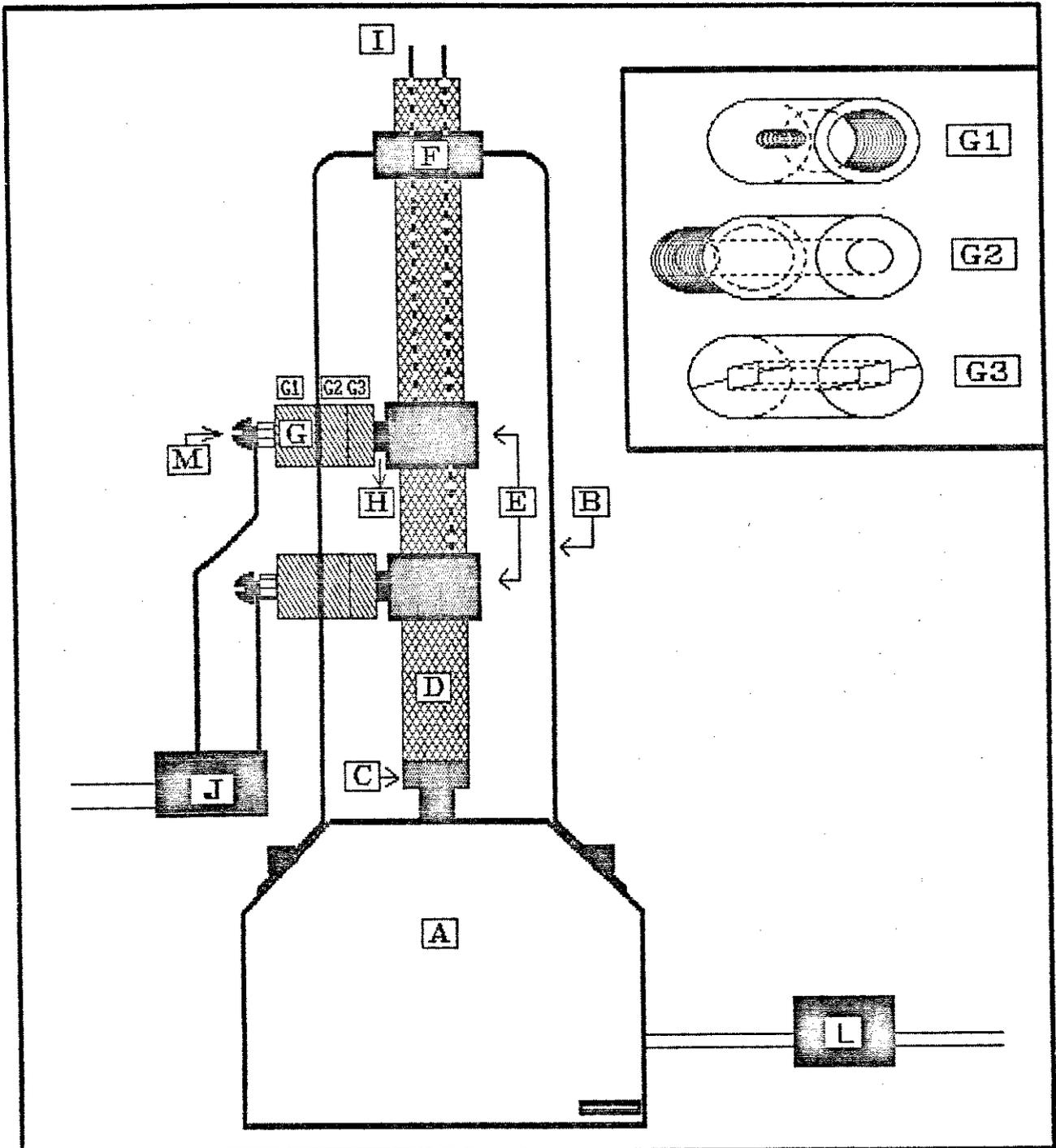


FIGURA 4 : Sistema de irradiação: A:motor; B:suporte; C:eixo do motor; D:eixo (PVC); E:anéis de cobre; F:guia para o eixo D; G:suporte (PVC) do contato elétrico fixo; H:contato elétrico fixo (escovas de alternador de automóvel); I:fios de cobre; J:reator; L:dimmer (reostato); M:fixação dos cabos de entrada. No detalhe: G1, G2 e G3 compõe o conjunto G e tem a função de abrigar as escovas.

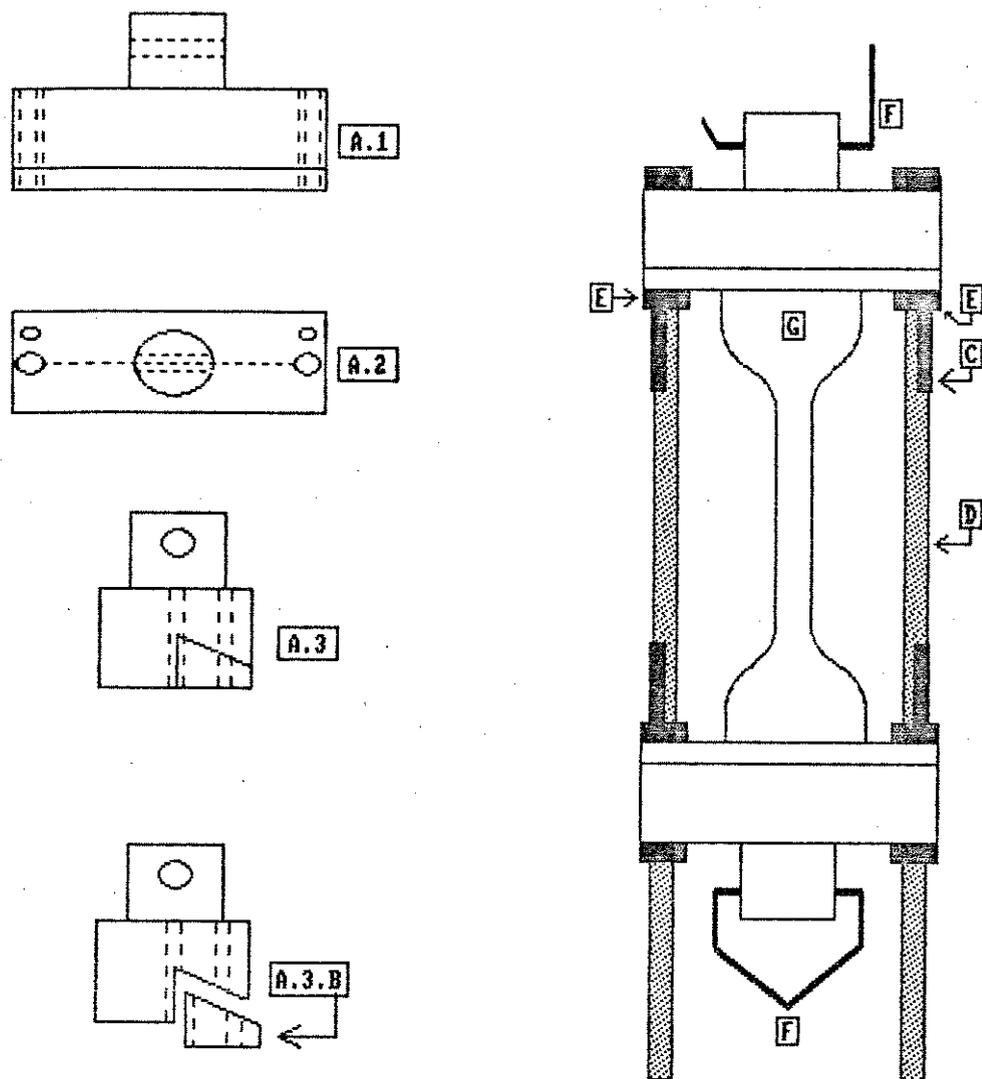


FIGURA 5 : Garras para fixação das amostras: A:corpo da garra (A.1:vista frontal; A.2:vista superior; A.3:vista lateral; A.3.B:parte móvel da garra); C:parafusos para fixação da amostra; D:parafusos para manutenção dimensional da amostra; E:porcas; F:pinos para fixação no carrossel e do peso a ser suportado pela amostra (G).

3.2.3

Monitoramento da irradiação

Em experimentos de longa duração, torna-se crítico seu acompanhamento, tanto no sentido de seu controle, quanto na economia de tempo ao evitar-se repetições de experimentos interrompidos de forma descontrolada. No caso de irradiações são duas as situações críticas: falta energia elétrica, e, queima da fonte. Visando controlar melhor estas situações, utilizamos uma fotocélula acoplada a um relógio elétrico (de bateria), o qual é acionado pela primeira nas duas situações citadas (falta de energia e queima da fonte UV). Para tanto, interrompemos o circuito de alimentação da fotocélula na entrada do relé, e a este conectamos a alimentação do relógio (proveniente da bateria). À saída do relé foi conectado o cabo de alimentação do relógio. O restante da fotocélula (do tipo utilizado em iluminação pública) permanece conectado à rede 110/220V. Assim, como o relé da fotocélula mantém o circuito aberto quando há iluminação e o sistema está energizado, na falta da primeira, ou de ambas, o circuito será fechado e o relógio acionado. Este esquema de conexões é mostrado na Figura 6. Deste modo, o relógio indicará o tempo em que a experiência foi interrompida.

3.2.4

Condições experimentais de irradiação

O sistema de irradiação construído permite algumas alternativas experimentais, como: variar a distância entre fonte e amostra; realizar exaustão sobre as amostras ; utilizar filtros para UV; etc. Assim, cada experimento aqui relatado apresenta as condições experimentais em que foi realizado. Comuns a todos os experimentos seriam a rotação da fonte UV, a distância constante entre as amostras e a fonte em um mesmo experimento, e a temperatura (ambiente).

Lâmpadas de vapor de mercúrio HPLN (125W, Philips), sem a camisa externa (V. espectros de emissão no Apêndice 2), ⁸⁷

foram utilizadas como fonte UV. Além desta, utilizamos também um simulador solar APPLIED PHOTO-PHYSICS modelo 9500, com fonte THORN EMIOQ1000 (1000W) em experimentos de relaxação de tensão.

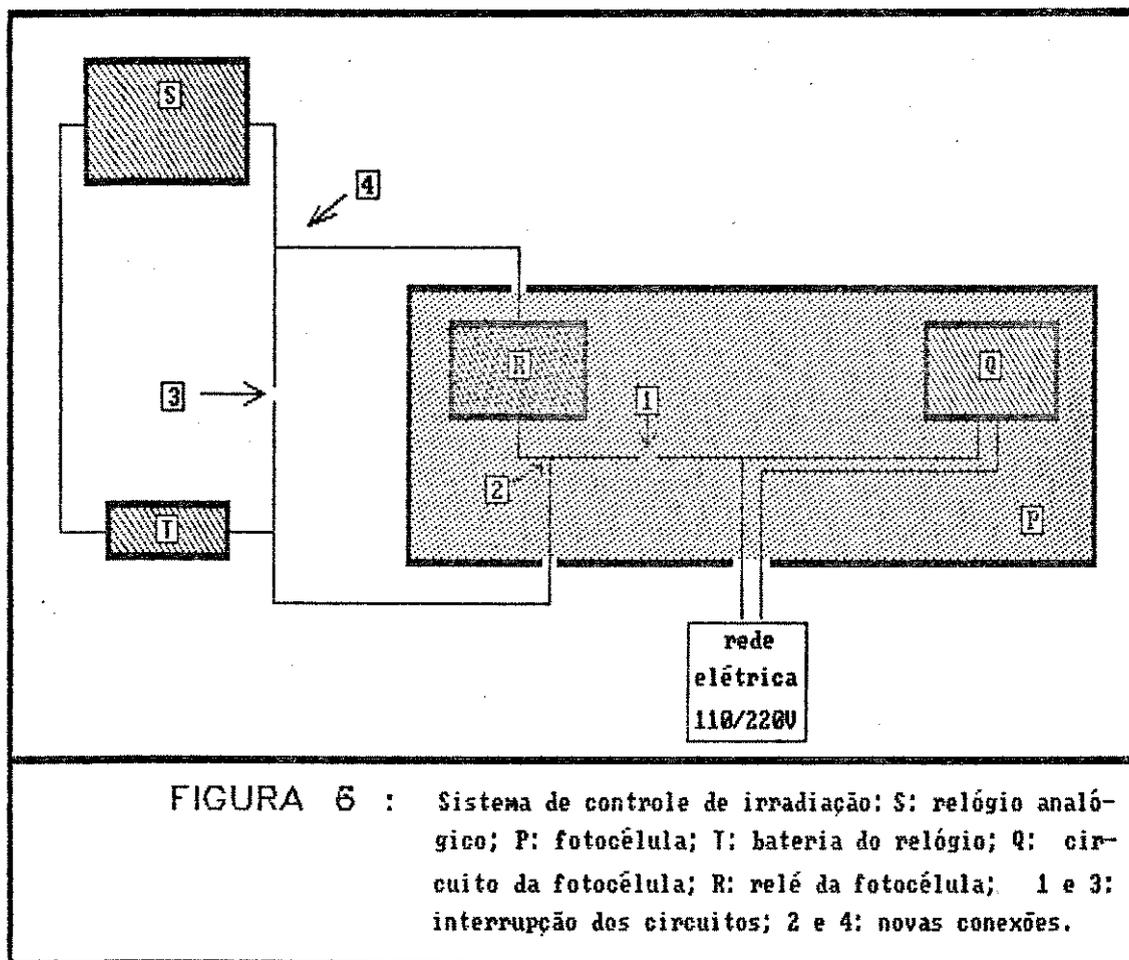


FIGURA 6 : Sistema de controle de irradiação: S: relógio analógico; P: fotocélula; T: bateria do relógio; Q: circuito da fotocélula; R: relé da fotocélula; 1 e 3: interrupção dos circuitos; 2 e 4: novas conexões.

A intensidade luminosa das fontes foi determinada através da utilização de uma termo-pilha APPLIED PHOTOPHYSICS com faixa de operação 0-100mV. A Tabela 1 apresenta os valores obtidos para diferentes condições experimentais.

Distância (mm)	Temperatura (°C)	Filtro vidro	Intensidade luminosa mW/cm ²
85	22	sim	19,9
85	22	não	23,8
85	27	sim	21,3
85	27	não	—
110	22	sim	11,3
110	22	não	15,8
110	27	sim	13,5
110	27	não	—

Tabela 1: Intensidade luminosa da fonte UV, para duas temperaturas (medidas na posição das amostras) e dois valores de distância entre fonte e amostra.

3.3 Análise espectrofotométrica

Como é usual neste tipo de trabalho, a degradação foto-oxidativa do polímero é acompanhada via determinação do índice de carbonila (IC) através de espectrofotometria infra-vermelha. Este índice corresponde à relação de absorbâncias da banda carbonílica (região de 1720cm^{-1}) e uma outra banda adotada como referência interna.

Durante a irradiação, a mesma é interrompida e as amostras são analisadas. Neste trabalho utilizamos para tal o espectrofotômetro JASCO A-202 interfaceado a um micro-computador MICROTEC PC. Este conjunto permite o arquivamento dos espectros em discos, e sua posterior interpretação, quantificação ou impressão.

As amostras foram analisadas tendo como suporte as

próprias garras já mencionadas, que permitem a manutenção dimensional das primeiras quando é retirado o peso por elas suportado durante a irradiação.

3.4	Caracterização físico-mecânica
-----	--------------------------------

As amostras de polímero foram ensaiadas mecanicamente utilizando-se equipamento EMIC modelo MEM500, com célula de carga de 500N e velocidade de deslocamento da travessa de acordo com o tipo de experimento realizado.

No Apêndice 3 são apresentadas as curvas de tensão/deformação características de PP e PEBD.

3.5	Orientação dos filmes de polipropileno, e sua caracterização
-----	--

Os filmes de PP (0,05mm) utilizados foram orientados no momento da extrusão/sopro com a velocidade de puxamento de 13,8m/min. Com o intuito de verificar também o efeito de morfologia sobre a foto-oxidação, aumentamos o grau de orientação destes filmes, como tratamento prévio à irradiação. Isto foi realizado na máquina de ensaios, com o auxílio de uma estufa apropriada, na temperatura de 100°C, e com valores de deformação variáveis. Ao ser atingido o valor limite de deformação, o deslocamento da travessa foi interrompido (velocidade de deslocamento = 5 mm/min), a estufa foi aberta e o filme orientado foi resfriado à temperatura ambiente.

Os filmes assim orientados foram caracterizados por difração de Raios X. Para tanto utilizamos o equipamento Shimadzu XD3A, radiação $\text{CuK}\alpha$, a 30KV e 20mA.

3.6	Experimentos de tensão / deformação sob irradiação UV
-----	---

Para a realização de experimentos de foto-degradação sob condições dinâmicas de tensão, utilizamos a máquina de ensaios EMIC (já citada) e uma fonte Philips HPLN 125W. Na Figura 7 é mostrado o esquema experimental adotado para a realização deste experimento. Foram adotadas duas condições de irradiação: na primeira, entre a fonte UV e a amostra foi interposta uma lâmina (microscópio) de vidro (cujo espectro de absorção é apresentado no Apêndice 2), enquanto na segunda a irradiação foi direta. A distância entre fonte e amostra foi de 100 mm, e a intensidade luminosa incidente sobre a amostra neste caso é de $22,8 \text{ mW/cm}^2$ (com a lâmina de vidro interposta) e de $13,6 \text{ mW/cm}^2$ (na irradiação direta). Esta intensidade (menor na irradiação direta) deve-se ao fato de que neste caso a janela (sem vidro) tem um diâmetro de 10mm, enquanto que no caso da irradiação com vidro interposto entre amostra e fonte, a janela tem as dimensões de 20x40mm.

3.7	Experimentos de relaxação de tensão
-----	-------------------------------------

Filmes de polipropileno PP6531U e PP6531 foram submetidos a experimentos de relaxação de tensão sem irradiação, e com irradiação (simulador solar e fonte UV Philips). No caso de filmes de PP6531U, os mesmos foram submetidos a uma força de 5N na máquina de ensaios (velocidade de 5mm/min) e então registrada sua curva de relaxação com e sem irradiação. Filmes de PP6531 foram submetidos ao mesmo tipo de experimento (neste caso utilizando uma fonte Philips). Amostras orientadas ($\lambda=3$) deste polímero (PP6531) foram submetidas ao mesmo tipo de experimento, mas aplicando-se uma força inicial de 30N.

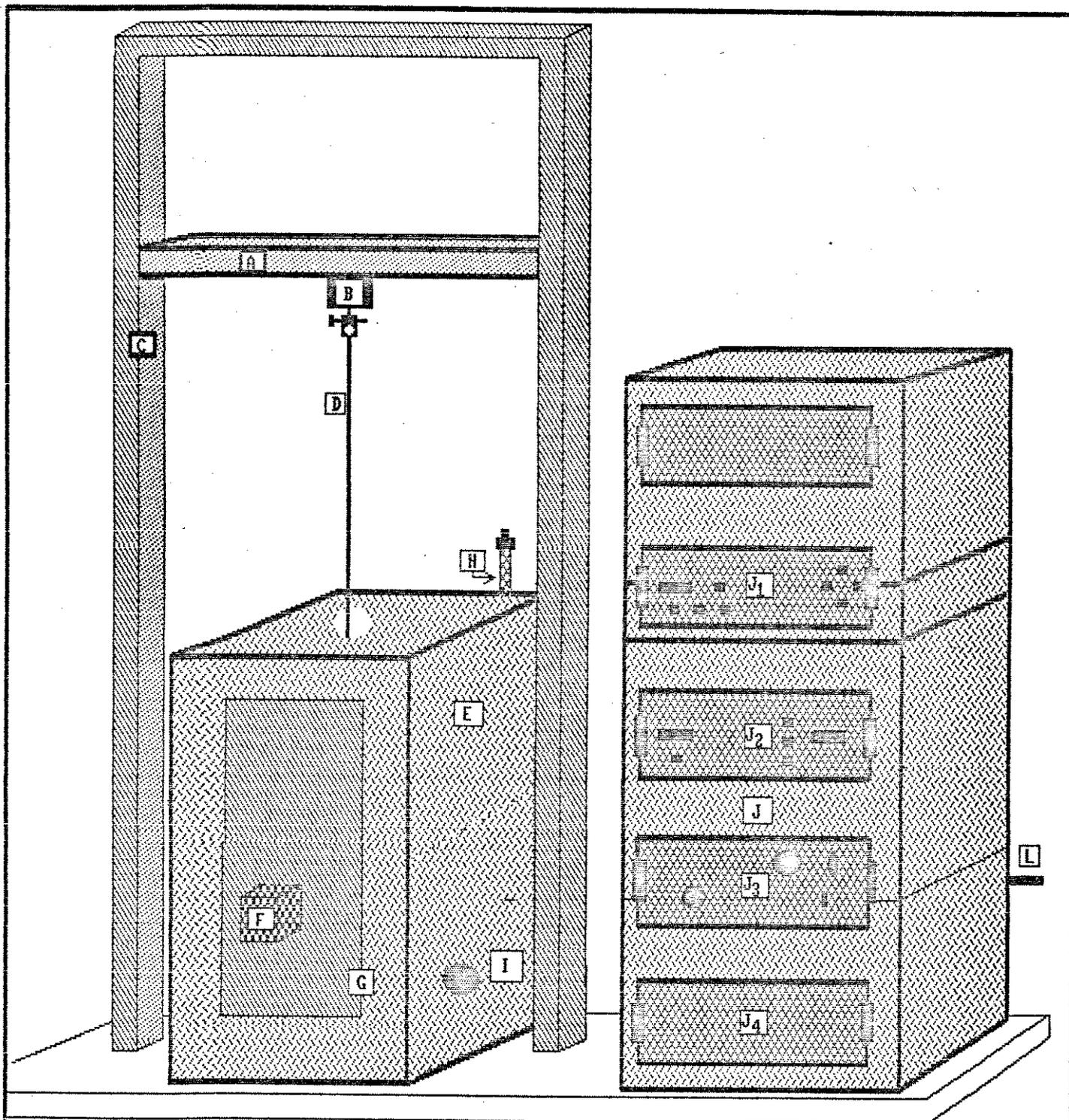


FIGURA 7 : Montagem de sistema para realização de ensaios mecânicos concomitantes a irradiação com fonte UV Phillips. A:travessa da máquina de ensaios; B:célula de carga; C:parafuso sem fim (deslocamento da travessa); D:conexão entre célula de carga e amostra; E:câmara termostaticada; F:fonte UV; G:porta da câmara; H:termômetro de contato; I:lâmpada (aquecimento); J:painel de controle. L:conexão com microcomputador. J1:módulo de controle de velocidade; J2:módulo de controle de força; J3: interface; J4:registrador gráfico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Degradação de PEBD sob tensão mecânica

4.1.1 Escolha da banda de referência

Para determinar o índice de carbonila (IC) teríamos que medir com precisão a espessura dos filmes. Para eliminar este problema adotam-se determinadas bandas do espectro de absorção no infra-vermelho como referências internas. É necessário que estas bandas apresentem a mínima variação em absorbância em função do tempo de irradiação da amostra, ou seja, que o grupo químico que a origina não participe das reações de degradação. Isto faria com que sua absorbância diminuísse e aumentaria artificialmente o índice de carbonila.

Para PEBD as principais possibilidades são a utilização das bandas a 720cm^{-1} ⁽⁷⁶⁾ e a 1450cm^{-1} ⁽⁷⁷⁾, sendo que o uso desta última é claramente impossível no caso dos filmes com que trabalhamos devido à espessura dos mesmos. Assim, estudamos a possibilidade de utilizar como referência as bandas a 720cm^{-1} (forte) e 1370cm^{-1} (média intensidade). ⁷⁸

Utilizando as garras apresentadas na Figura 5, promovemos a deformação de um filme de PEBD, varrendo espectros IV a diferentes graus de deformação do polímero. Desta forma verificamos o comportamento das bandas a 720cm^{-1} e 1370cm^{-1} em função (indireta) da variação de espessura do filme polimérico. No Gráfico 1 são mostrados os resultados da variação de absorbância destas bandas (720 e 1370cm^{-1}), em função da deformação de PEBD.

Observa-se (Gráfico 1) que a absorbância da banda a

OBS: A cada gráfico apresentado neste capítulo corresponde a respectiva tabela de dados, apresentada sob o mesmo número do gráfico, no Apêndice 5.

1370cm^{-1} apresenta uma melhor linearidade com relação à deformação aplicada ao filme de PEBD do que a banda a 720cm^{-1} . A curva para esta banda apresenta uma maior dispersão dos resultados, principalmente na região de baixas deformações, provavelmente por se tratar de uma banda com absorvância elevada.

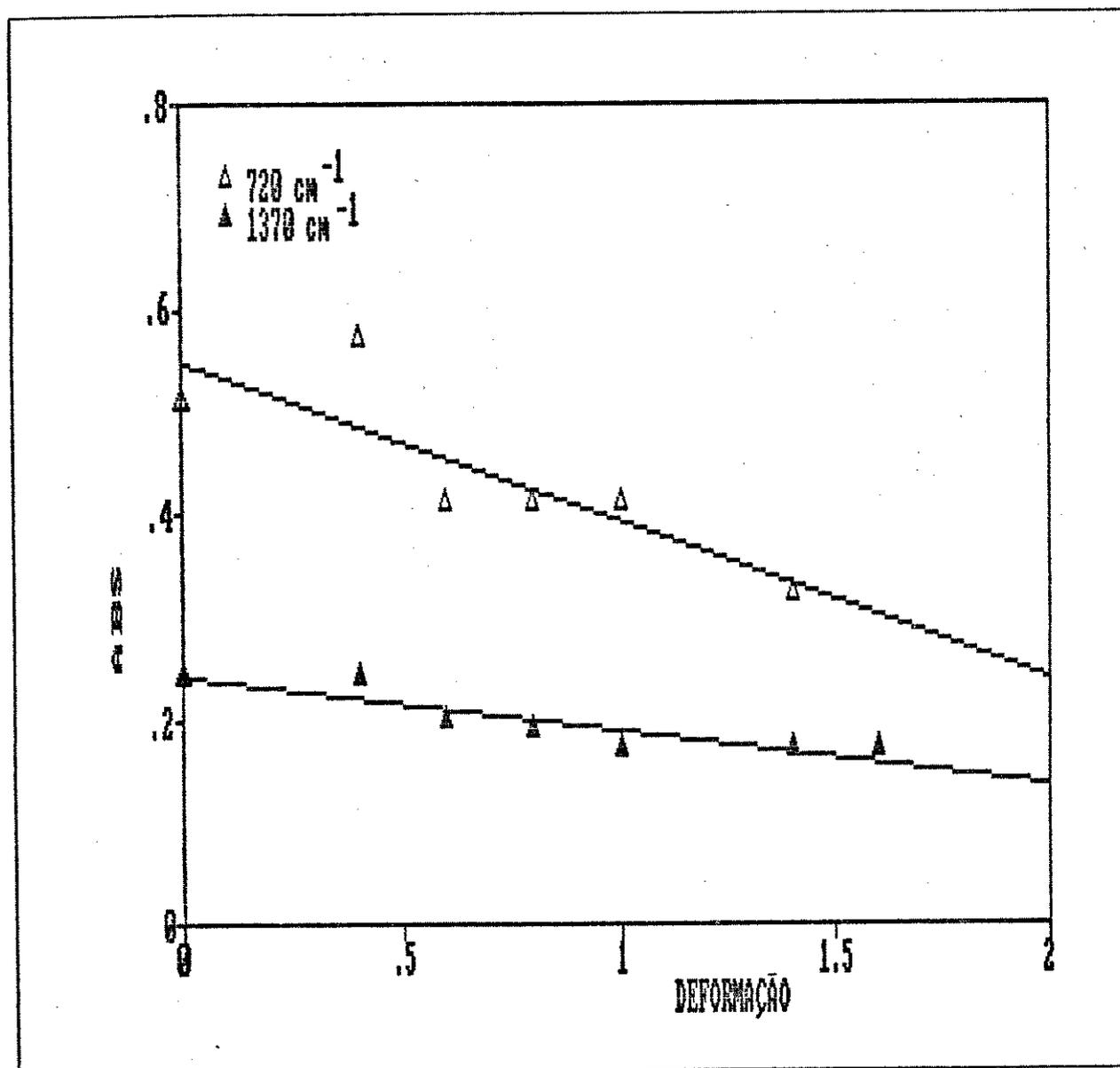


Gráfico 1: Absorbância das bandas a 720cm^{-1} e 1370cm^{-1} em função da deformação aplicada a filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) (espessura inicial de 0,1mm), sem irradiação.

Amostras de PEBD sem aplicação de tensão mecânica foram irradiadas durante 50 horas com uma fonte HPLN125W, determinando-se a absorvância das bandas sob estudo em diferentes intervalos de tempo. No Gráfico 2 são mostrados os resultados de absorvância destas bandas em função do tempo de irradiação.

Os resultados indicam que sob este aspecto,

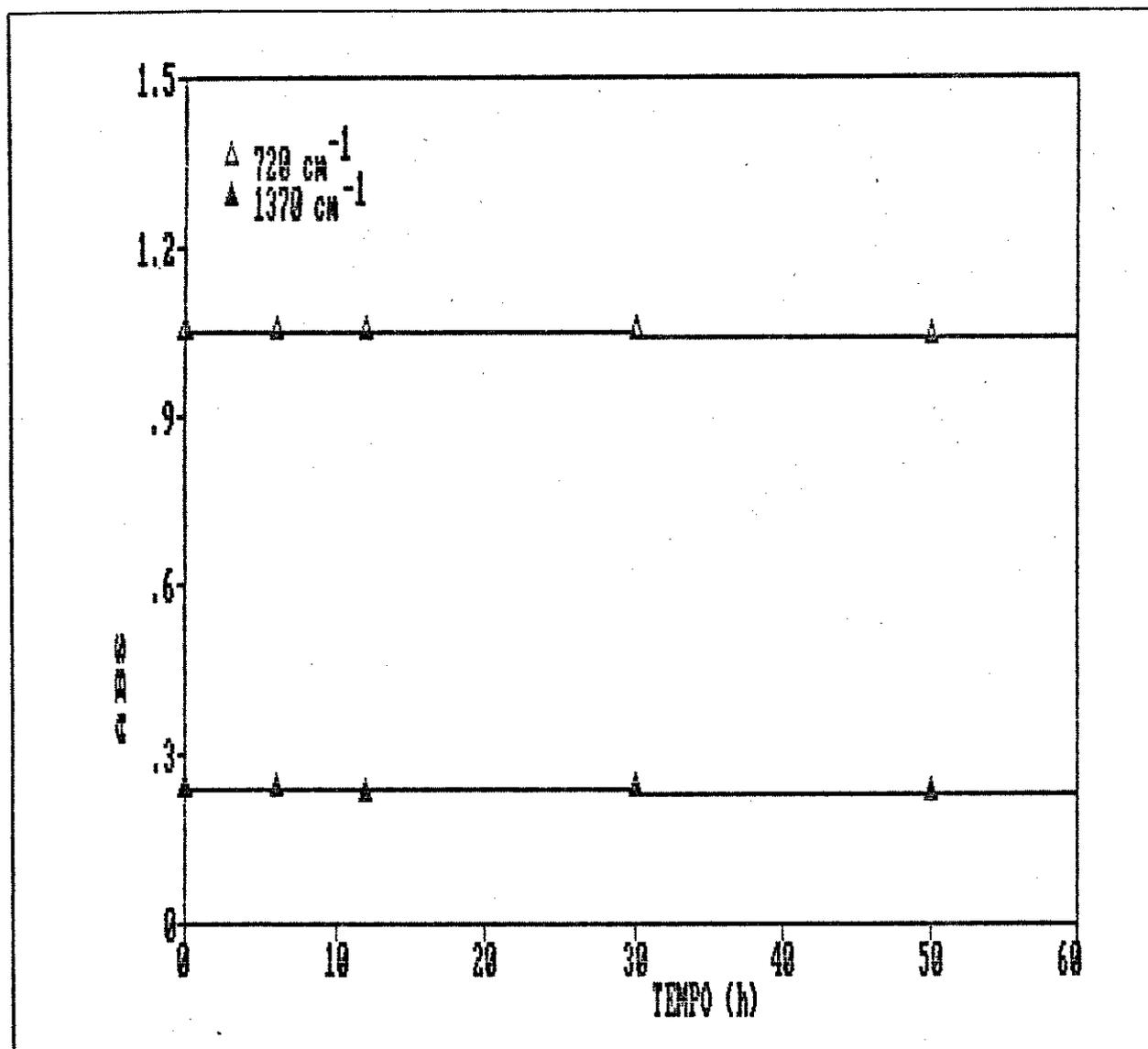


Gráfico 2: Absorvância das bandas a 720 e 1370 cm^{-1} em função do tempo de irradiação de polietileno de baixa densidade, sem aplicação de tensão mecânica.

quaisquer destas bandas poderiam ser utilizadas como referências para determinação de índice de carbonila. Porém, como a banda a 1370cm^{-1} apresentou a menor variação de absorbância em função da deformação, a utilizamos como referência para as determinações de índice de carbonila.

4.1.2

Degradação foto-oxidativa de PEBD sob tensão mecânica

A irradiação de PEBD foi realizada sob atmosfera ambiente e utilizando o sistema mostrado na Figura 3. A distância entre as amostras e a fonte foi de 110mm, e não foram utilizados filtros ou sistemas de exaustão (ou seja, a concentração de ozônio em torno das amostras deve ter sido maior do que na atmosfera normal). Foram utilizadas tensões mecânicas na faixa entre zero e 16,4MPa, sendo realizadas determinações de índice de carbonila após 5 e 21,5 horas de irradiação. Amostras submetidas a tensões mais elevadas sofreram deformação plástica proporcional à tensão aplicada no início da irradiação. Tais amostras estão incluídas nos resultados apresentados.

No Gráfico 3 são mostrados os resultados expressos na forma de Ln(IC) versus tensão mecânica aplicada ao filme polimérico, tomando-se como banda de referência aquela a 720cm^{-1} . No Gráfico 4 são apresentados os resultados do mesmo experimento, mas tomando como referência a banda a 1370cm^{-1} .

A análise dos resultados apresentados nestes Gráficos (3 e 4) indica que a tensão mecânica acelera a foto-oxidação de PEBD. Entretanto as diferenças entre os dois conjuntos de curvas apresentados despertam a atenção. Quando adotamos a banda a 720cm^{-1} como referência interna (Gráfico 3), a dispersão dos pontos em torno da curva média é muito grande, o que não ocorre quando a banda de referência é aquela a 1370cm^{-1} . Isto pode estar relacionado, como já foi dito, à elevada absorbância da primeira. A observação do Gráfico 4 sugere por outro lado que em

um estágio inicial (5 h de irradiação), somente elevadas tensões mecânicas ($>10\text{MPa}$) podem acelerar a foto-oxidação. Posteriormente, com o decorrer da foto-oxidação, mesmo valores mais baixos de tensão ($<10\text{MPa}$) podem contribuir para formação de compostos carbonílicos em maior quantidade.

A realização destes experimentos de foto-oxidação de polímeros sob tensão mecânica apresenta uma dificuldade adicional em relação às determinações tradicionais de índice de carbonila em função do tempo de irradiação (como em técnicas de envelhecimento acelerado, por exemplo). Esta dificuldade é acarretada pelo fato de que este ensaio é altamente destrutivo para as amostras, em virtude da tensão mecânica (peso) suportada pelas mesmas. Assim, ao longo da experiência, as amostras submetidas ao esforço mecânico rompem-se em tempos variáveis dependendo da tensão aplicada. Isto não permite comparar as propriedades mecânicas das mesmas, uma vez que para tal seria necessária a interrupção da irradiação e a submissão das amostras a iguais valores de tensão, o que permitiria uma análise sobre o grau de deterioração das mesmas. Isto não é possível de forma simples uma vez que a aplicação, neste teste, de uma tensão diferente daquela aplicada durante a irradiação introduziria um elemento diferenciado de tensão, cujos efeitos não seriam quantificáveis.

Estas dificuldades podem ser demonstradas indiretamente através do Gráfico 5, no qual são apresentados os tempos de ruptura das amostras de PEBD irradiadas sob tensão mecânica, em função desta tensão.

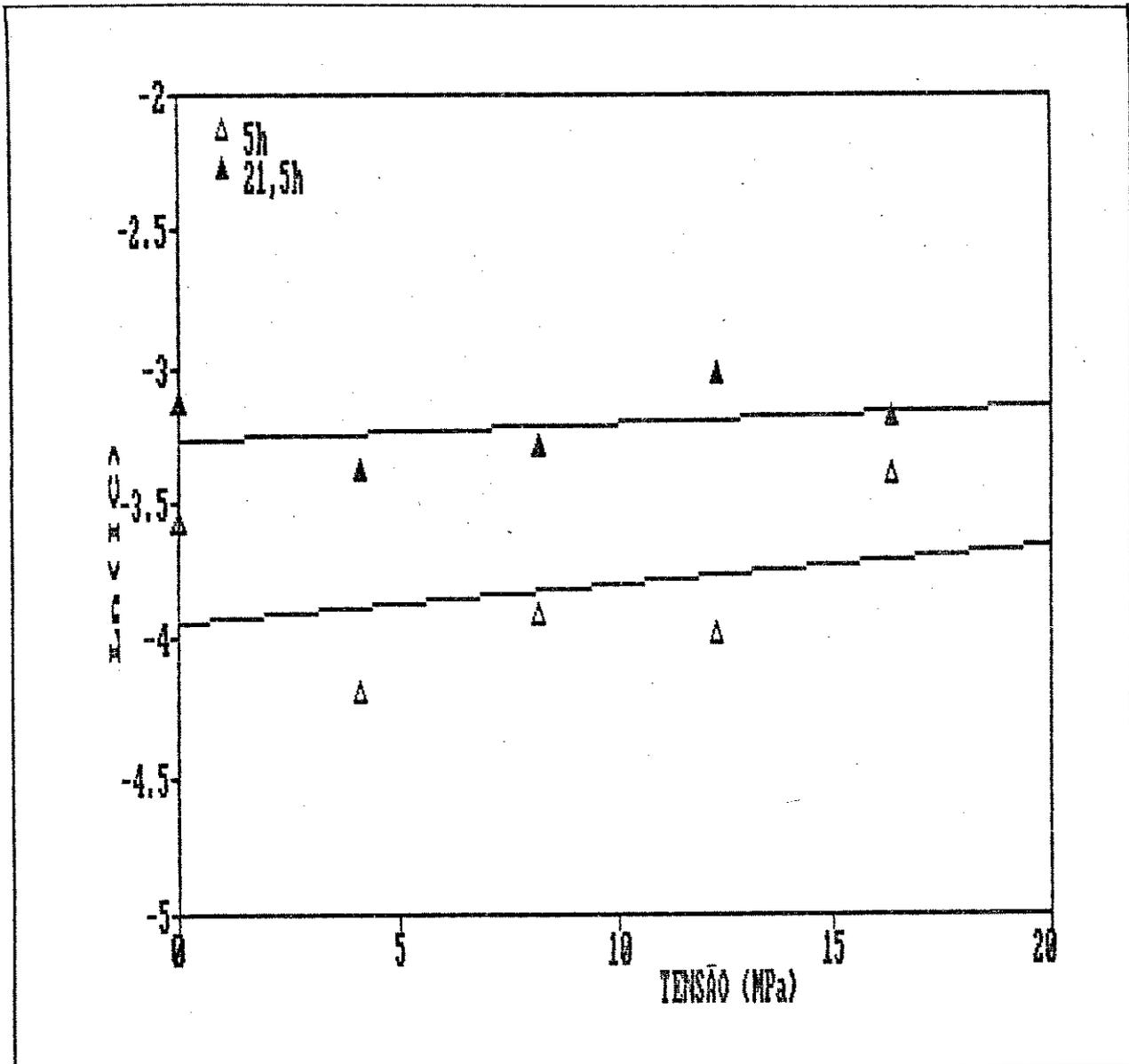


Gráfico 3: Logaritmo do Índice de Carbonila (LnIC) determinado a partir das bandas a 1710cm^{-1} e 720cm^{-1} (referência), de polietileno (PEBD) irradiado sob tensão mecânica em função da tensão aplicada.

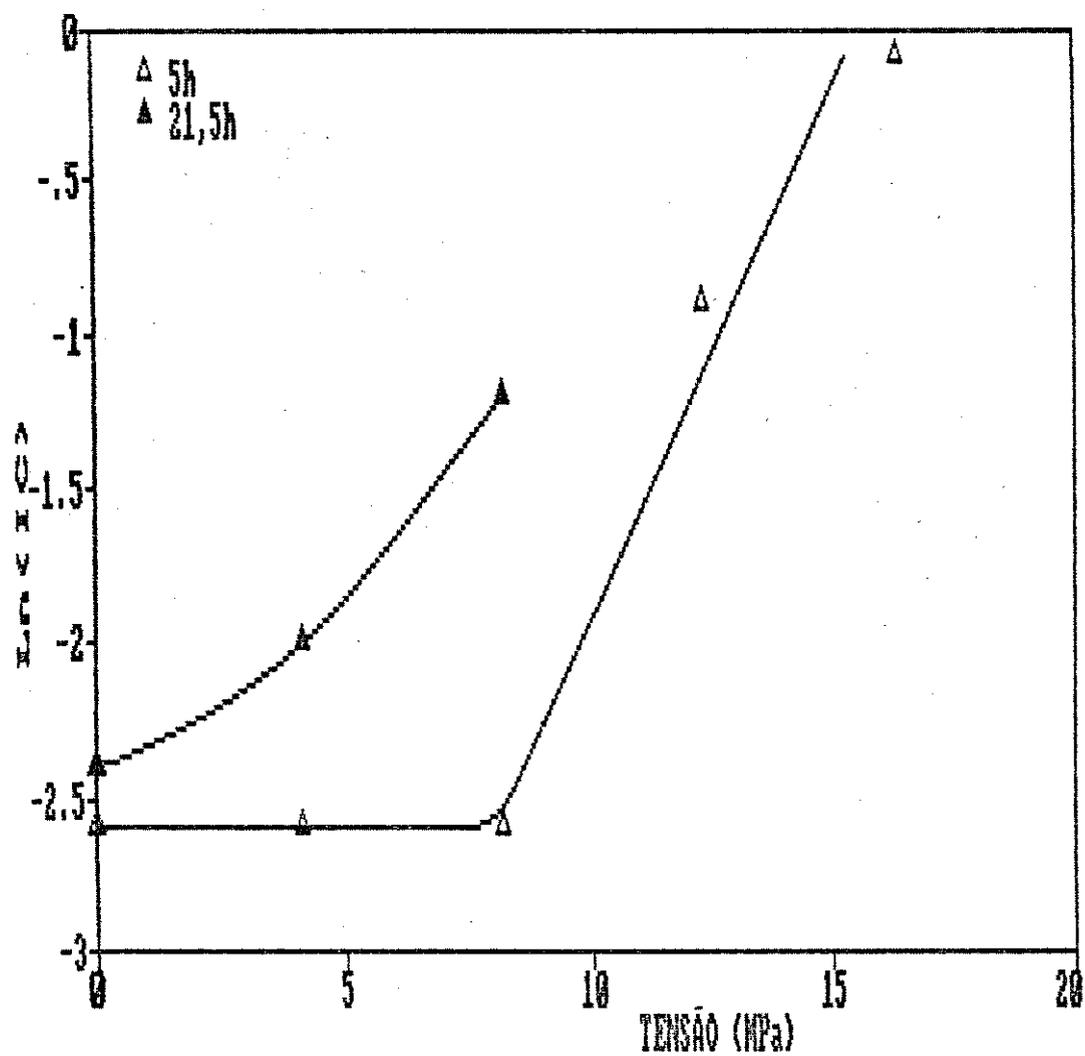


Gráfico 4: Logaritmo do índice de Carbonila (Ln(IC)) determinado a partir das bandas a 1710 e 1370cm^{-1} (referência) de polietileno (PEBD) irradiado sob tensão mecânica em função da tensão aplicada.

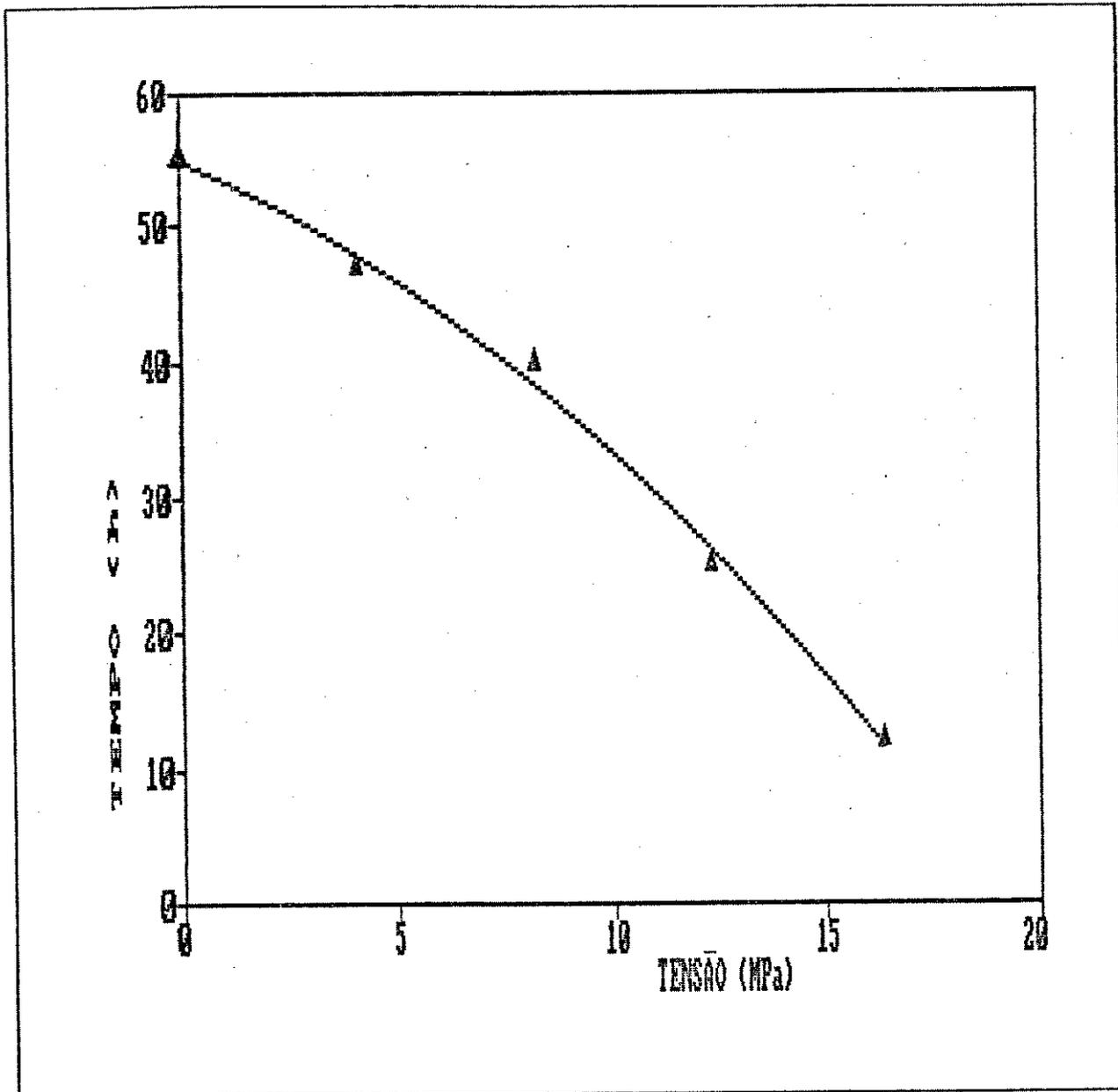


Gráfico 5: Tempo para ocorrência de ruptura durante a irradiação de filmes de polietileno (PEBD) em função da tensão mecânica aplicada aos mesmos.

4.2

IRRADIAÇÃO DE POLIPROPILENO

4.2.1

Escolha de banda de referência

O comportamento de PP (com baixa orientação) frente a aplicação de uma força mecânica difere do PEBD. Este, ao ser deformado, apresenta fluxo de material em toda a região definida para deformação do corpo de prova ("pescoço"), enquanto polipropileno sofre estreitamento em qualquer ponto da amostra, a partir do qual se propaga para o restante da mesma. Isto resulta em maiores dificuldades experimentais ao analisarmos tais filmes por espectrofotometria infra-vermelha.

É usual a adoção das bandas a 974cm^{-1} , 2720cm^{-1} e 2840cm^{-1} como referência interna para polipropileno.^{79,80} A utilização da banda a 974cm^{-1} em um trabalho como este não é recomendável pois a mesma é sensível à existência de ligações superestiradas pelo esforço mecânico aplicado.⁴⁹ Ocorre uma diminuição na intensidade da banda e o surgimento de uma banda adicional em torno de 945cm^{-1} . As bandas a 2720 e 2840cm^{-1} não podem ser utilizadas devido à sua pequena intensidade (no caso da primeira), enquanto o uso da segunda sómente é possível em filmes muito finos ou utilizando a técnica de reflectância. Assim, realizamos um estudo comparativo entre a banda a 974cm^{-1} e 1166cm^{-1} com relação à espessura e aos efeitos da irradiação, com o objetivo de verificar qual delas seria adequada como banda de referência interna.

Considerando-se a possibilidade de formação de diferentes produtos carbonílicos na foto-oxidação de um sólido polimérico, e a possibilidade da tensão mecânica também influir sobre a formação destes produtos⁴¹ determinamos a área das bandas de referência. Para tanto utilizamos um programa computacional do tipo "FIT", uma aproximação polinomial gerando a equação da curva (leitura direta do espectro armazenado em

disquete). Assim, através de medidas de área das bandas de absorção no infra-vermelho dos compostos carbonílicos formados seria possível calcular o índice de carbonila. Estes são comparados com aqueles obtidos a partir de medidas de absorbância das mesmas bandas.

No Gráfico 6 são mostrados os resultados de absorbância e área das bandas a 974 e 1166cm^{-1} em função da espessura

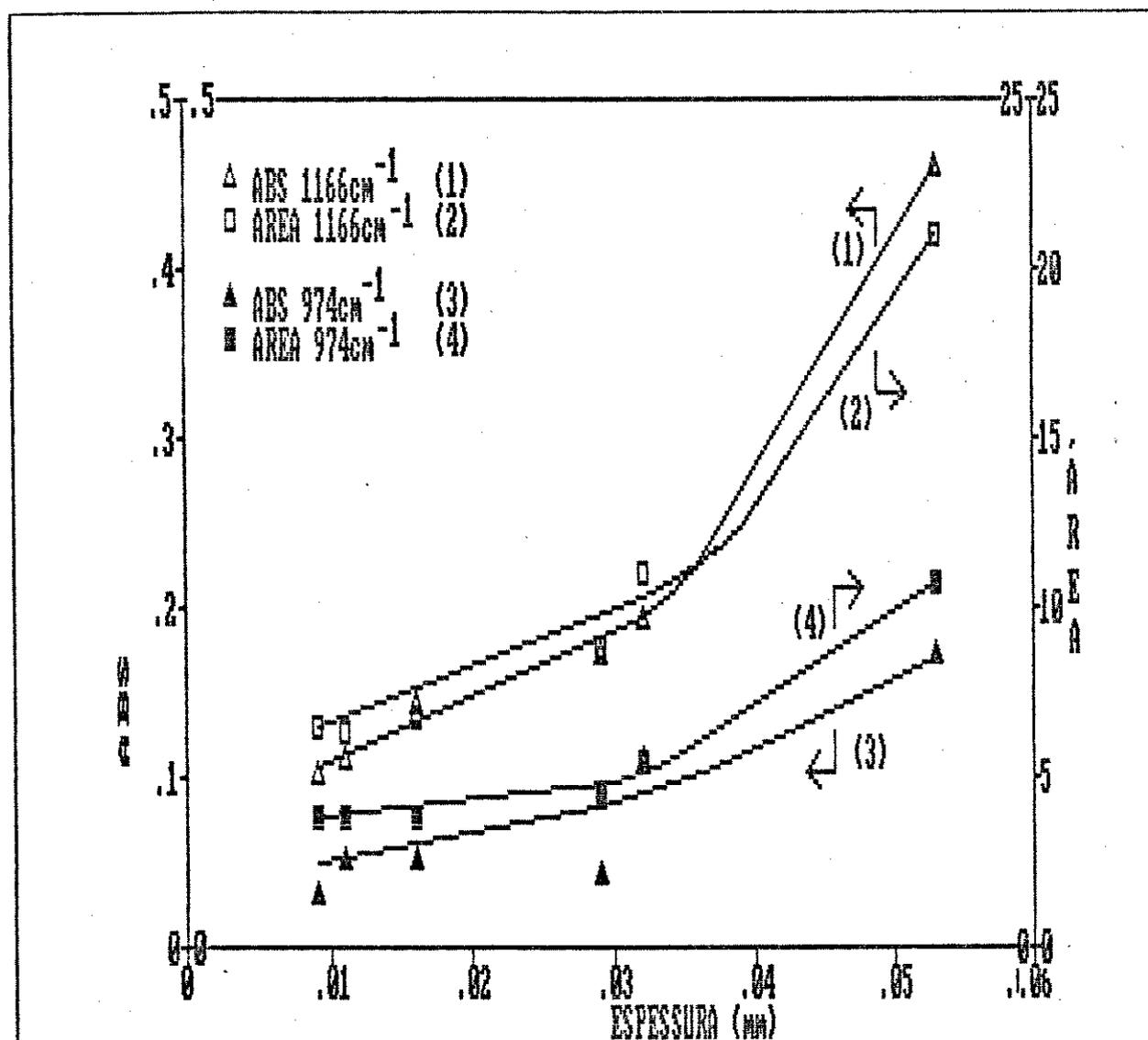


Gráfico 6: Absorbância e área das bandas a 974 e 1166cm^{-1} em função da espessura de filmes de polipropileno 6531U sendo deformados (alongados).

do filme de polipropileno sendo deformado (alongado).

Os resultados obtidos indicam boa concordância entre as medidas de absorvância (determinadas utilizando-se o método da linha base) e de área para as duas bandas em estudo. Observa-se ainda que as curvas referentes à banda a 1166cm^{-1} apresentam maior inclinação do que aquelas da banda a 974cm^{-1} , indicando que a primeira apresenta maior sensibilidade à variações de espessura. Assim, por este critério, a banda a 1166cm^{-1} apresenta melhores características para ser utilizada como banda de referência.

No Gráfico 7 são mostrados os resultados de absorvância das bandas a 974 e 1166cm^{-1} em função do tempo de irradiação de filmes de polipropileno.

Tanto para polipropileno com baixa orientação quanto para polipropileno altamente orientado observa-se um melhor comportamento da banda a 1166cm^{-1} , independentemente do tempo de irradiação (Gráfico 7, curvas 1, 2 e 5). A banda a 974cm^{-1} apresenta uma inclinação negativa para os dois tipos de polímero, e sua utilização poderia acarretar uma elevação artificial no índice de carbonila das amostras irradiadas.

Assim, decidiu-se utilizar a banda a 1166cm^{-1} como referência interna para a determinação do índice de carbonila.

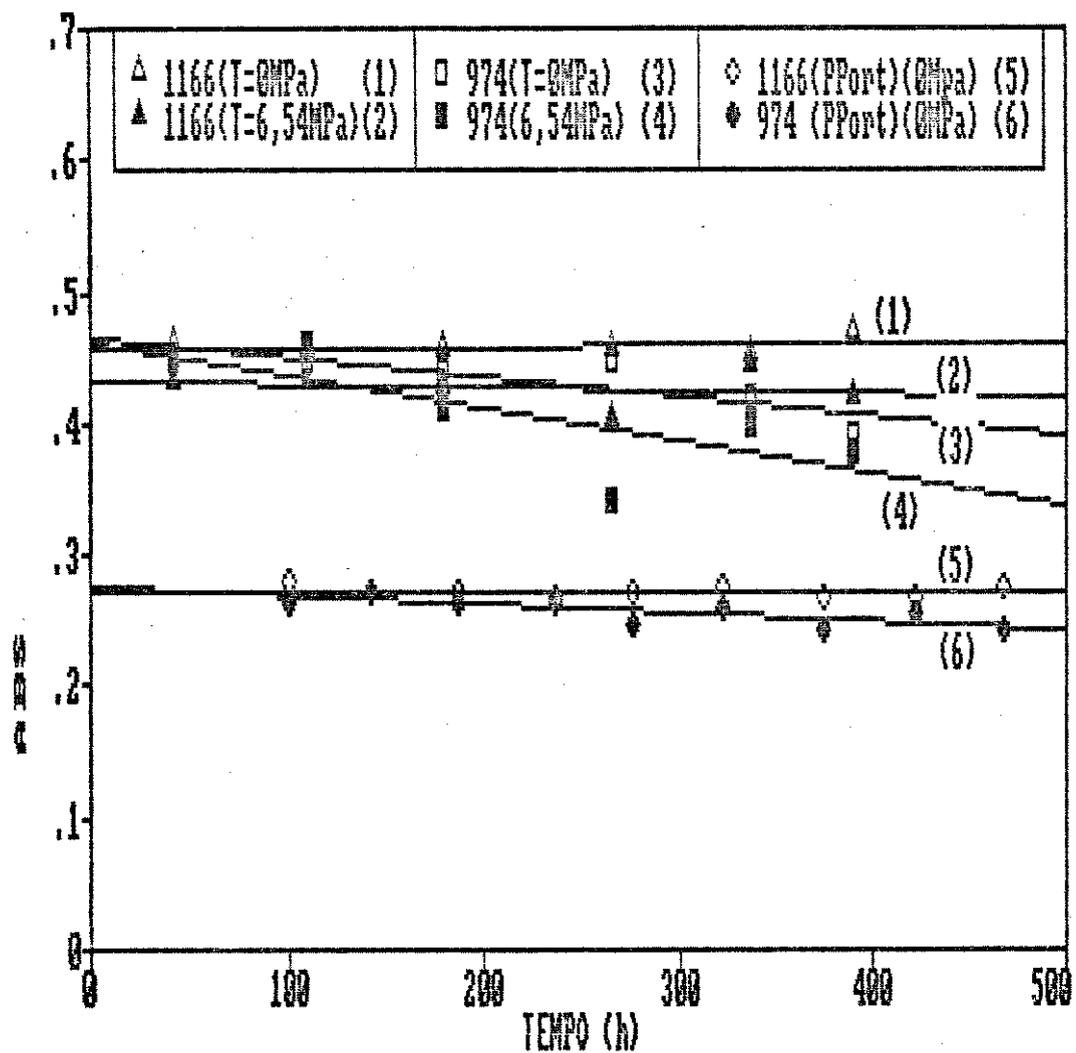


Gráfico 7: Absorbância das bandas a 974 e 1166cm⁻¹ em função do tempo de irradiação de polipropileno 6531U, sem tensão mecânica aplicada (1, 2) e sob tensão de 6,54MPa (3, 4), e de polipropileno 6531 orientado (λ=3)(5,6).

Os filmes de polipropileno foram orientados conforme descrito na secção 3.5. Foram obtidos difratogramas destes filmes (baixa e alta orientação), os quais são mostrados nas Figuras 8 e 9. Observa-se, em ambos difratogramas, um espalhamento com baixa resolução para o filme com baixa orientação, destacando-se ainda um grande halo amorfo sob as três bandas observadas (curvas A).

No processo de orientação de um polímero podem ocorrer os seguintes fenômenos: em um primeiro estágio, a fração amorfa do polímero sofre um processo de deformação visco-elástico, seguindo-se, nesta mesma fração, a ocorrência de fluxo viscoso. Ao mesmo tempo, pode ocorrer a cristalização das cadeias orientadas na fração amorfa. Em um segundo estágio, é possível a ocorrência de orientação dos cristalitos existentes, e em grandes deformações, a destruição destes cristalitos (lamelas de cadeia dobrada, esferulitos) com a formação de estruturas fibrilares orientadas no sentido da deformação aplicada.⁵¹ O resultado final é que além da cristalização, a orientação dos cristais gera um material com elevada resistência mecânica (na direção da orientação) e que gera difratogramas de raios X muito bem resolvidos, com substancial diminuição da área do halo amorfo associada aos picos de difração (curvas B nas Figuras 8 e 9).

A estrutura cristalina destas amostras corresponde predominantemente à forma α , e os três picos observados correspondem aos planos 110 ($2\theta=14,3^\circ$), 040 ($2\theta=17,2^\circ$) e 130 ($2\theta=18,8^\circ$)...⁶⁹

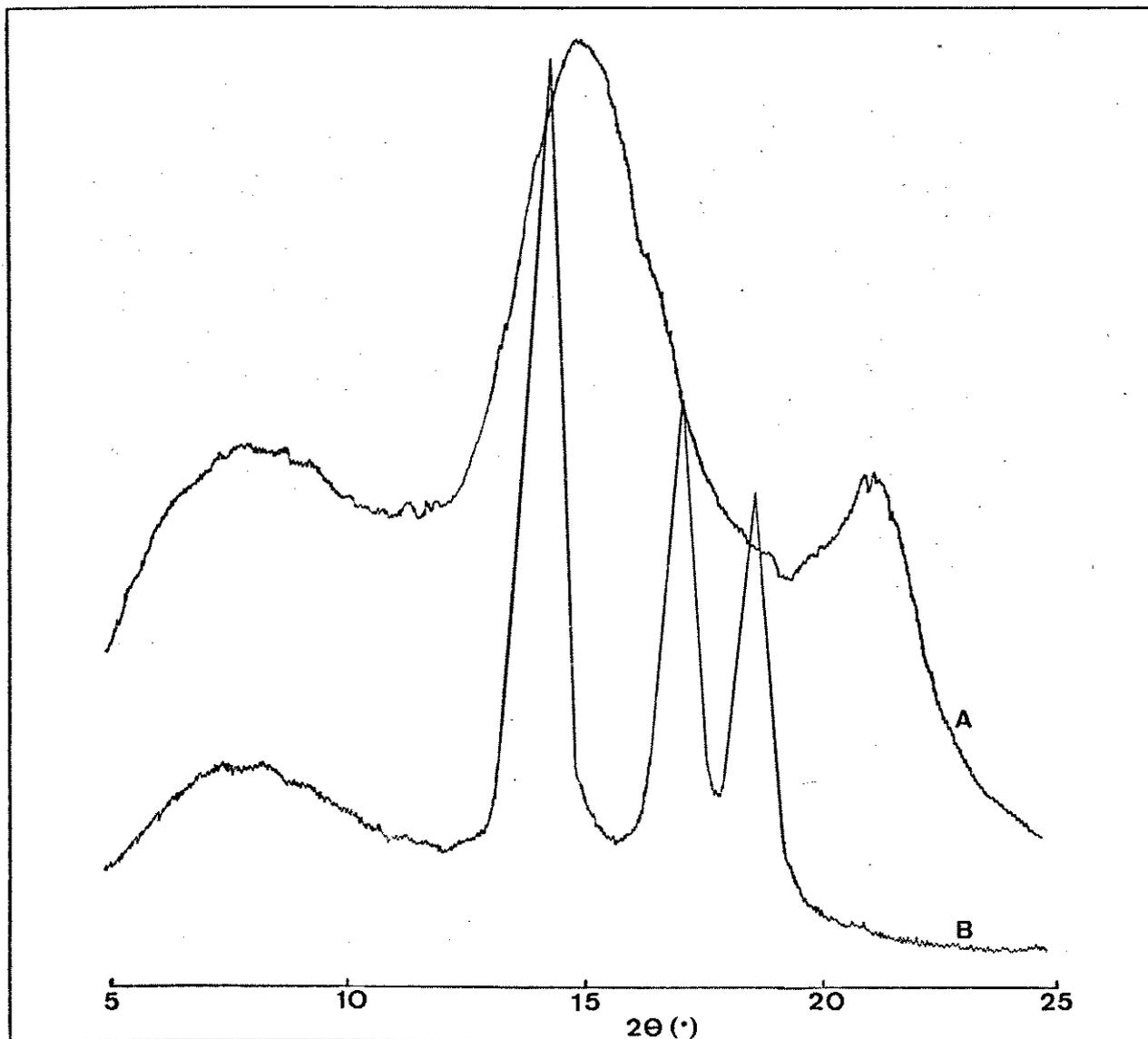


Figura 8 : Difratoqramas de raios X de amostras (filmes) de polipropileno 6531 com pequena orientação (A), e altamente orientado ($\lambda=3$) (B). Nestes difratogramas os filmes foram alinhados (sua orientação) paralelamente ao feixe de raios X.

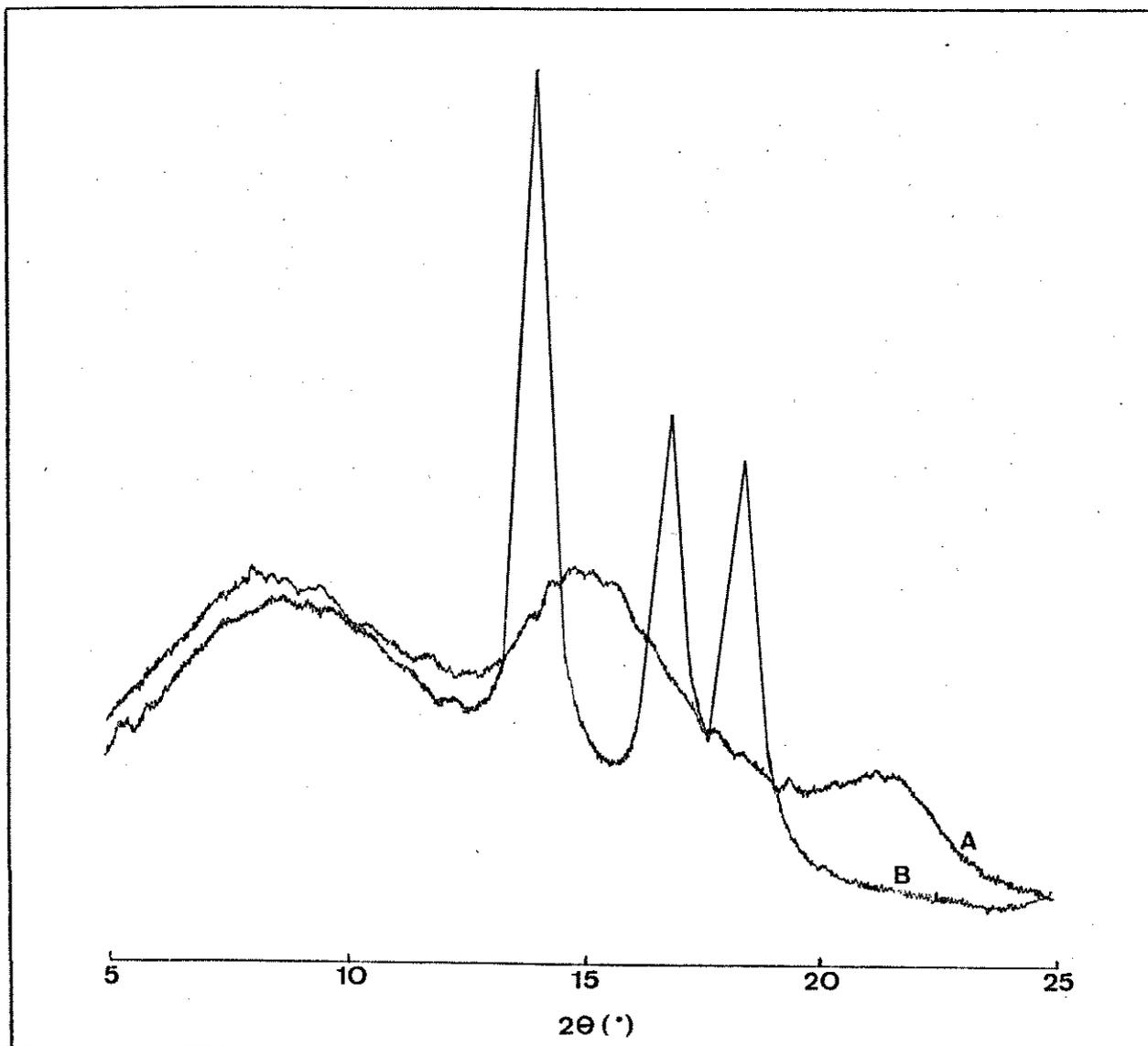


Figura 9 : Difratoqramas de raios X de amostras (filmes) de polipropileno 6531 com pequena orientaçaõ (A), e altamente orientado ($\lambda=3$) (B). Nestes difratoqramas os filmes foram alinhados (sua orientaçaõ) perpendicularmente ao feixe de raios X.

4.2.3	Irradiação de polipropileno sem fotoprotetores
-------	--

4.2.3.1	Amostras sem deformação plástica
---------	----------------------------------

Filmes de polipropileno com espessura de 0,05mm foram irradiados ao mesmo tempo em que foram submetidos a tensões mecânicas externas constantes, com exaustão e a interposição entre fonte e amostras de um filtro de vidro.

Inicialmente, tentamos realizar experimentos com tensões na faixa de zero a 16,35 MPa (pesos de 0 a 500 g). Os primeiros resultados indicaram a impossibilidade de se trabalhar em faixa tão ampla de tensões, uma vez que aqueles filmes com tensões externas maiores que 9,81MPa (300g) invariavelmente sofriam deformação plástica após poucas horas de irradiação, o que tornava-os incomparáveis aos restantes das amostras devido às drásticas alterações morfológicas decorrentes do fluxo (orientação e cristalização). Assim, restringimos a faixa de tensões aplicada às amostras entre zero e 9,81 MPa.

Após estes testes preliminares realizamos três irradiações na temperatura ambiente (27-30°C, na posição da amostra). Uma delas foi desconsiderada em função de ocorrências que poderiam alterar seus resultados (falta de energia elétrica nos finais de semana, e, em uma oportunidade, queima da fonte). A ação mecânica na ausência de irradiação poderia acentuar a degradação de forma a favorecer uma eventual iniciação mecânica "pura". Os dois experimentos restantes produziram um conjunto de resultados que serão mostrados a seguir. Do ponto de vista experimental, a única diferença entre ambos foi a diminuição da tensão máxima aplicada aos filmes, de forma a diminuir a probabilidade de ocorrência de deformação plástica durante o processo de irradiação.

Nas Figuras 10, 11 e 12 são apresentados os espectros IV das amostras irradiadas sob tensão mecânica no

experimento 1.

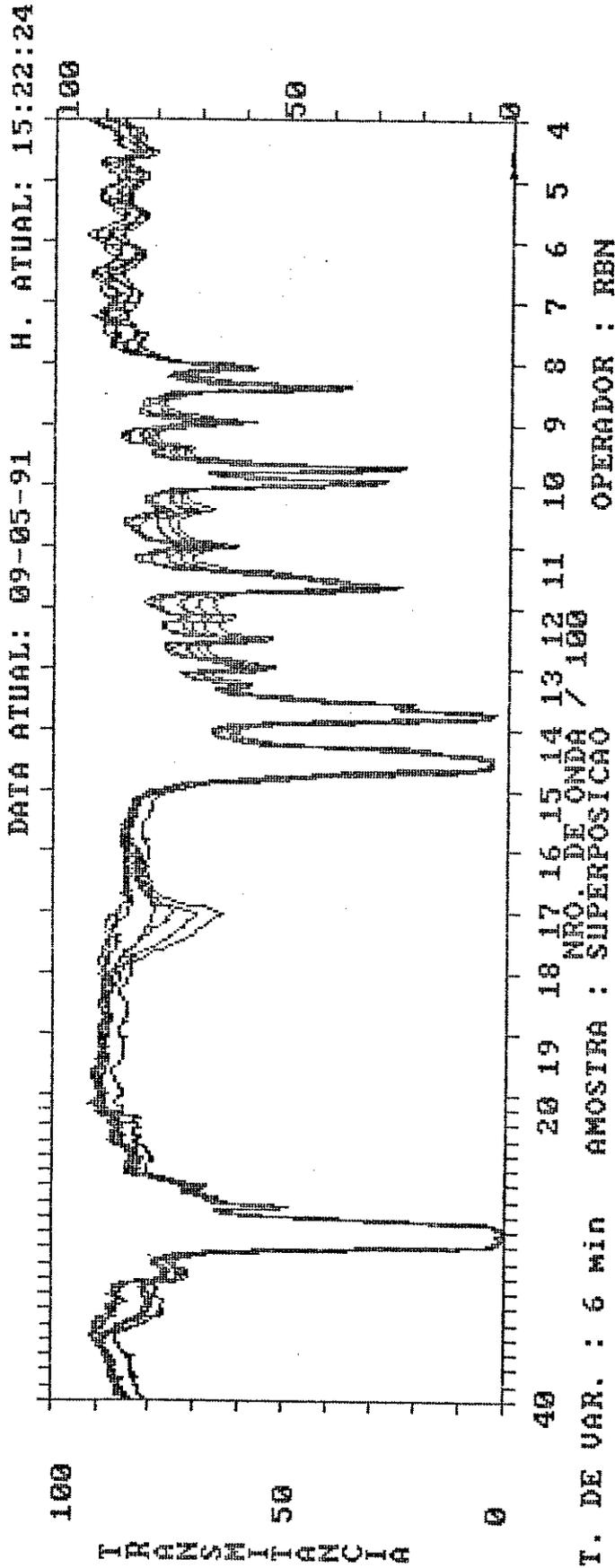


FIGURA 10 : Sobreposição de espectros IR de amostra irradiada sem a aplicação de tensão mecânica, no experimento 1, nos intervalos de tempo de 41, 109, 179, 265, 337, 390 e 453 horas.

DATA ATUAL: 09-05-91 H. ATUAL: 14:42:23

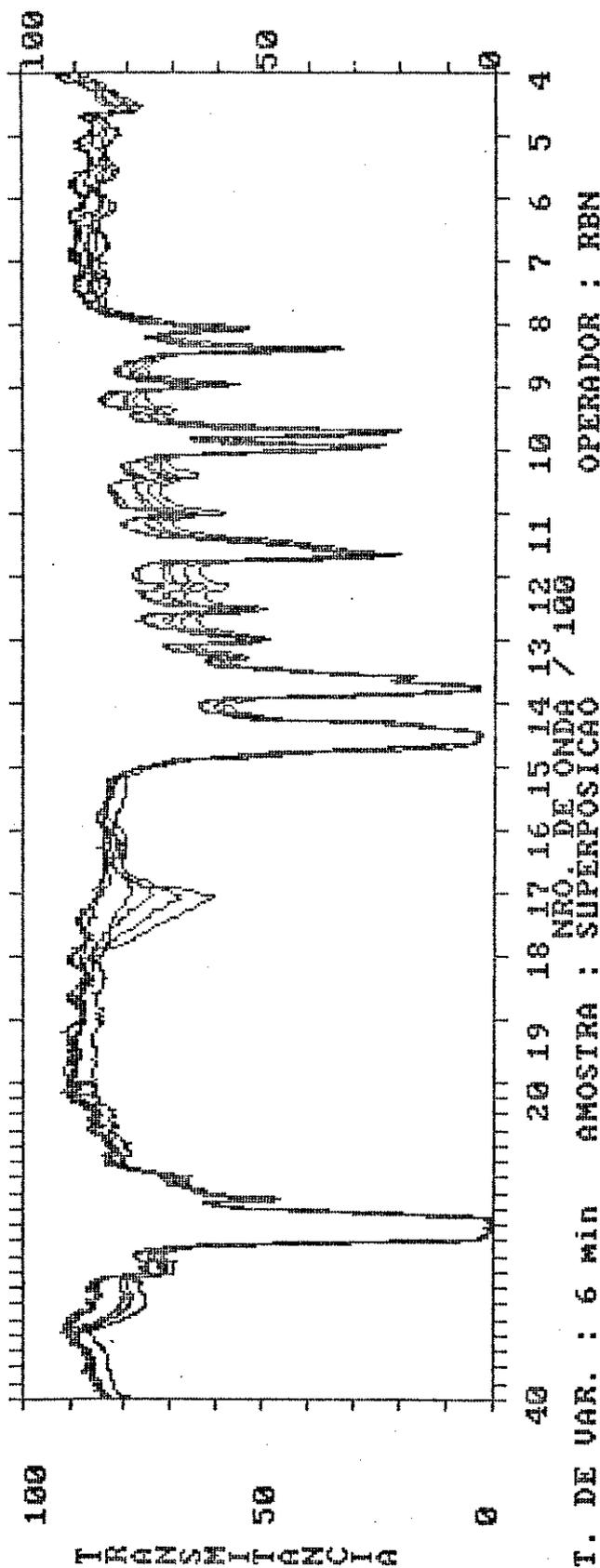


FIGURA 11 : Sobreposição de espectros IR de amostra irradiada sob a tensão mecânica de 3.27MPa no experimento, nos intervalos de tempo de 41, 109, 179, 265, 337, 390 e 453 horas.

DATA ATUAL: 09-05-91 H. ATUAL: 15:55:50

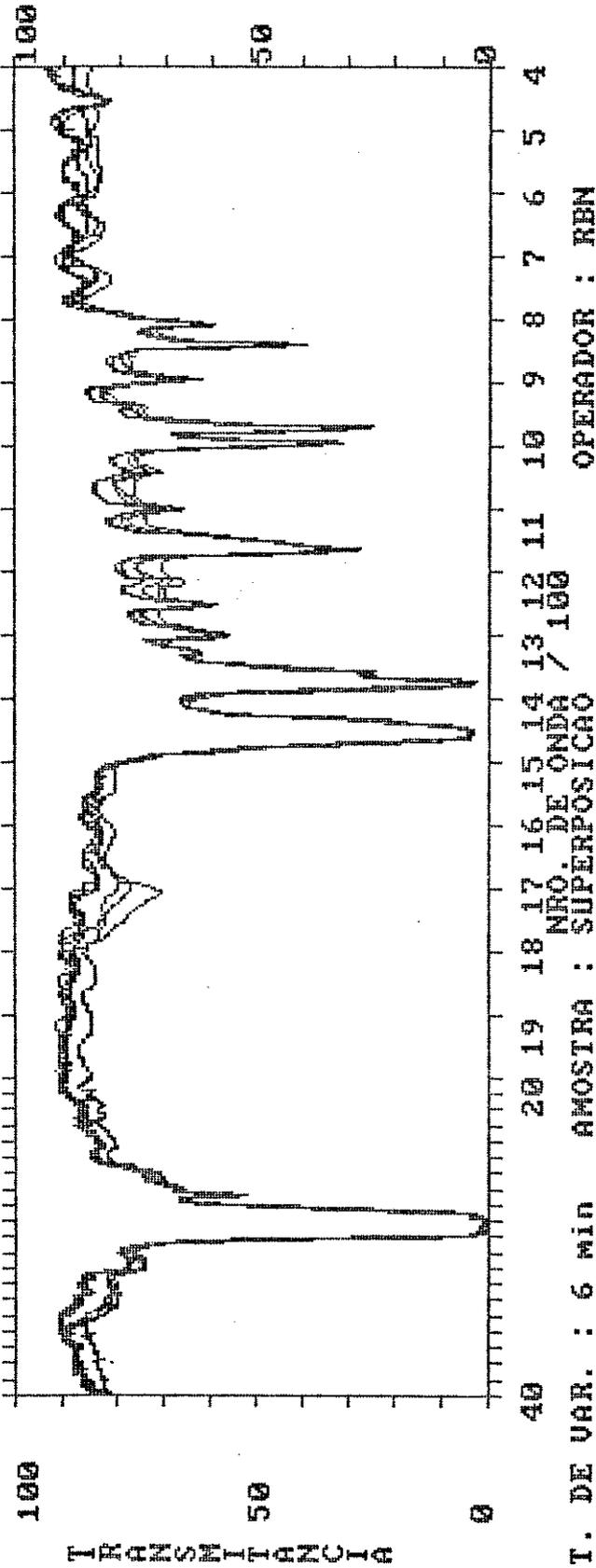


FIGURA 12 : Sobreposição de espectros IU de amostra irradiada sob a tensão mecânica de 6,54MPa no experimento 1, nos intervalos de tempo de 41, 109, 179, 265, 337 e 390 horas.

No Gráfico 8 são mostrados os resultados de variação do índice de carbonila calculado a partir da absorvância das bandas a 1706cm^{-1} e a 1166cm^{-1} em função do tempo de irradiação, para amostras que não sofreram deformação plástica, no experimento 1.

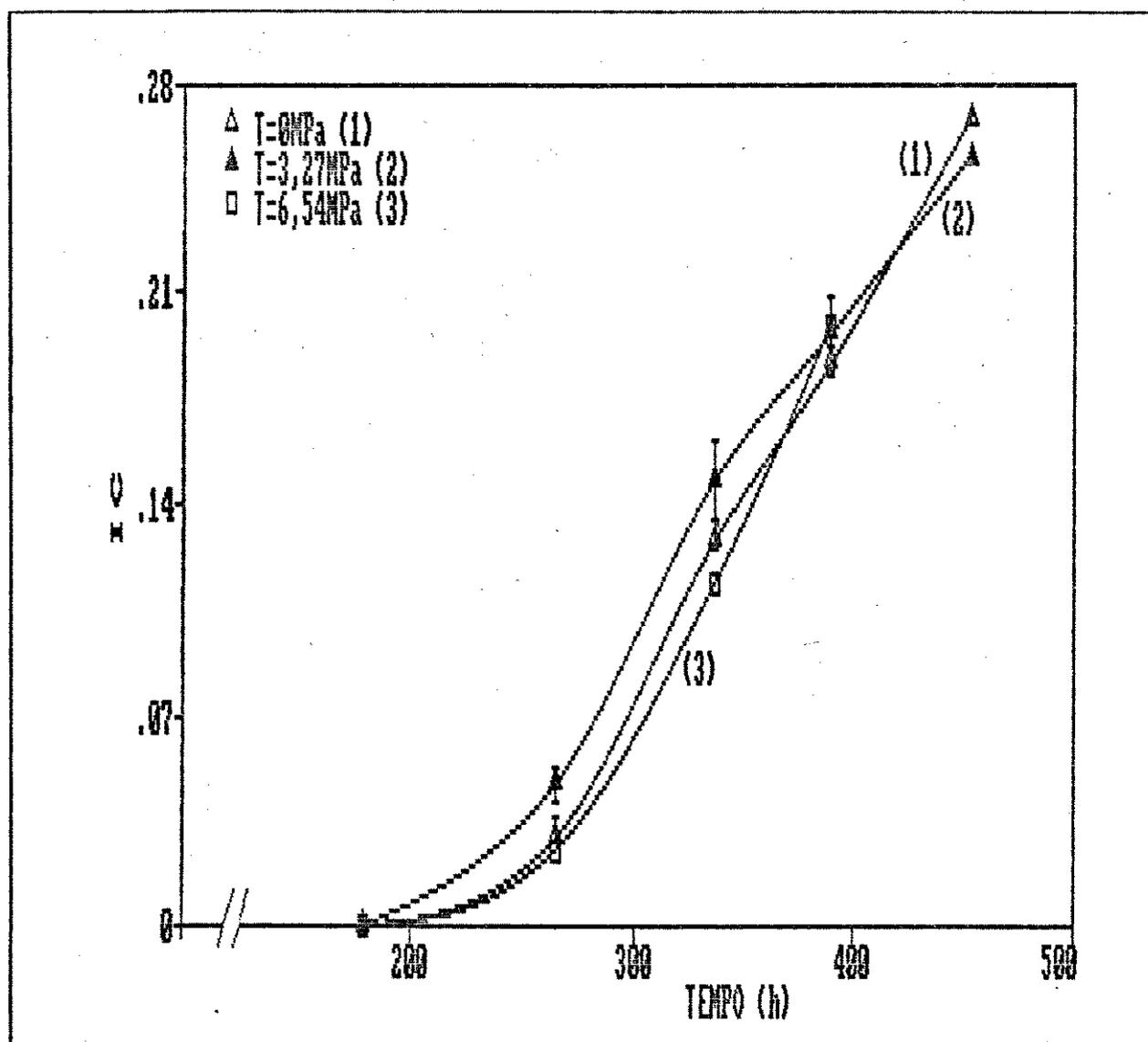


Gráfico 8: Índice de carbonila ($\text{ABS}1705\text{cm}^{-1}/\text{ABS}1166\text{cm}^{-1}$) de polipropileno irradiado sob tensão mecânica (2, 3) ou não (1) em função do tempo de irradiação, determinado a partir do experimento 1 ($T=27^{\circ}\text{C}$).

Cada ponto no Gráfico 8 corresponde à média dos índices decarbonila de duas amostras submetidas ao mesmo esforço mecânico, e dispostas a 180° em relação à fonte. Esta disposição tem por objetivo eliminar erros eventuais na centralização da fonte no interior do círculo formado pelas amostras. Não estão incluídos no gráfico os resultados das amostras submetidas a 8,18 e 9,81MPa, devido ao fato das mesmas terem escoado (deformação plástica) durante a irradiação.

Nas Figuras 13, 14 e 15 são apresentados espectros infra-vermelho de amostras irradiadas sob tensão mecânica, neste segundo experimento.

DATA ATUAL: 09-05-91 H. ATUAL: 14:56:19

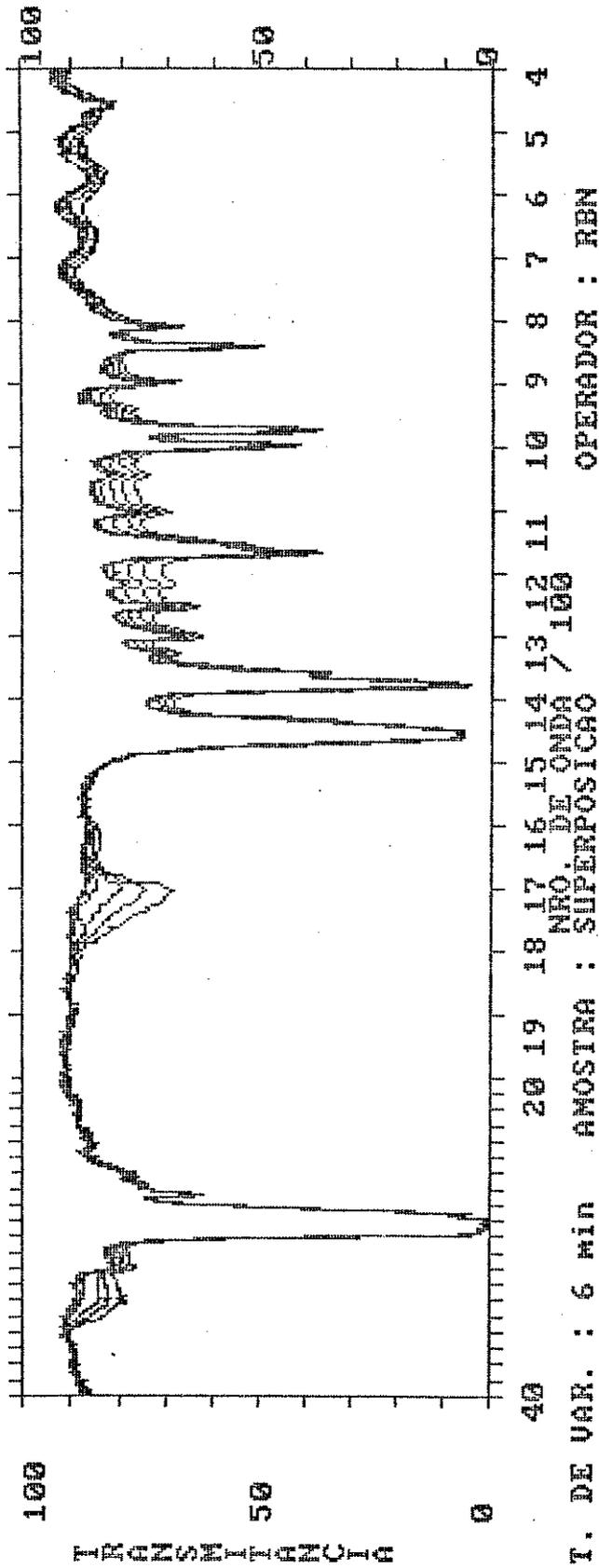


FIGURA 13 : Sobreposição de espectros I_U de amostra irradiada sem a aplicação de tensão mecânica, no experimento 2, nos intervalos de tempo de 112, 183, 251, 322, 383 e 431 horas.

DATA ATUAL: 09-05-91 H. ATUAL: 15:00:40

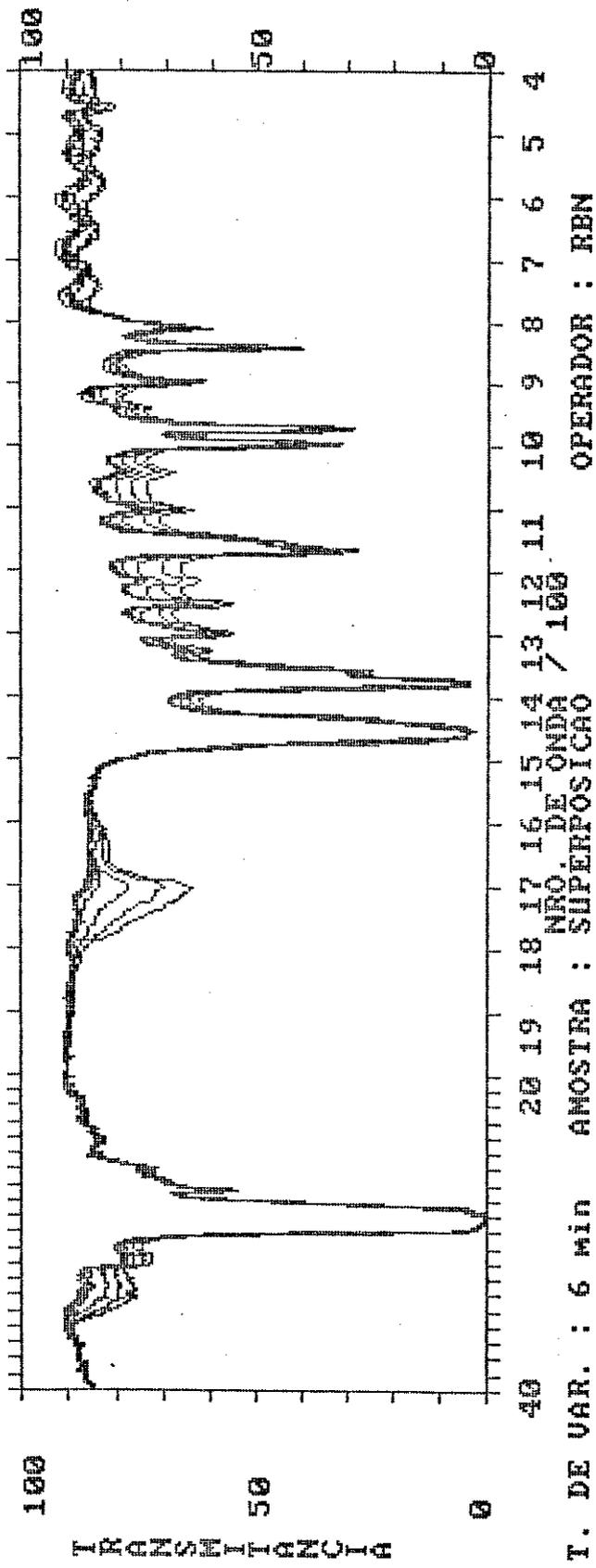
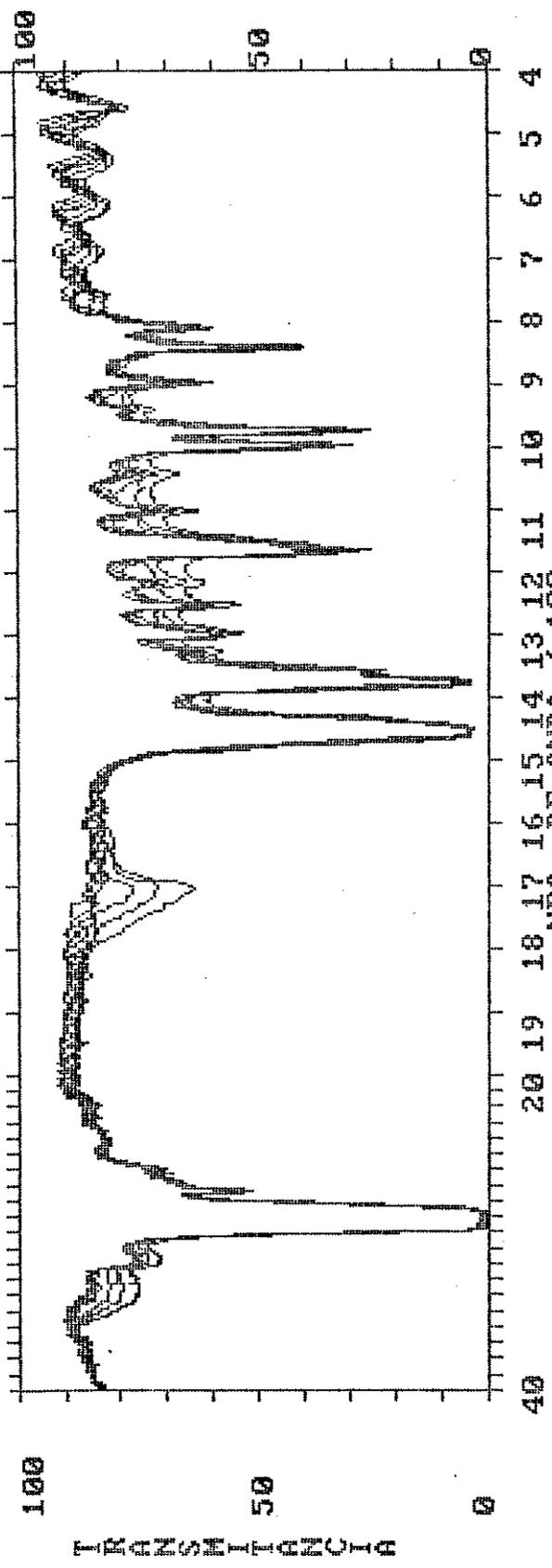


FIGURA 14 : Sobreposição de espectros IU de amostra irradiada sob a tensão mecânica de 3,27MPa no experimento 2 nos intervalos de tempo de 112, 183, 251, 322, 383 e 431 horas.

DATA ATUAL: 09-05-91 H. ATUAL: 15:04:50



T. DE VAR. : 6 min AMOSTRA : SUPERPOSICAO OPERADOR : RBN

FIGURA 15 : Sobreposição de espectros IU de amostra irradiada sob a tensão mecânica de 6,54MPa no experimento 2 nos intervalos de tempo de 112, 183, 251, 322, 383 e 431 horas.

No Gráfico 9 são mostrados os resultados do segundo experimento, obtidos de forma idêntica ao descrito no experimento 1, exceto pelo valor máximo de tensão aplicado ao polipropileno.

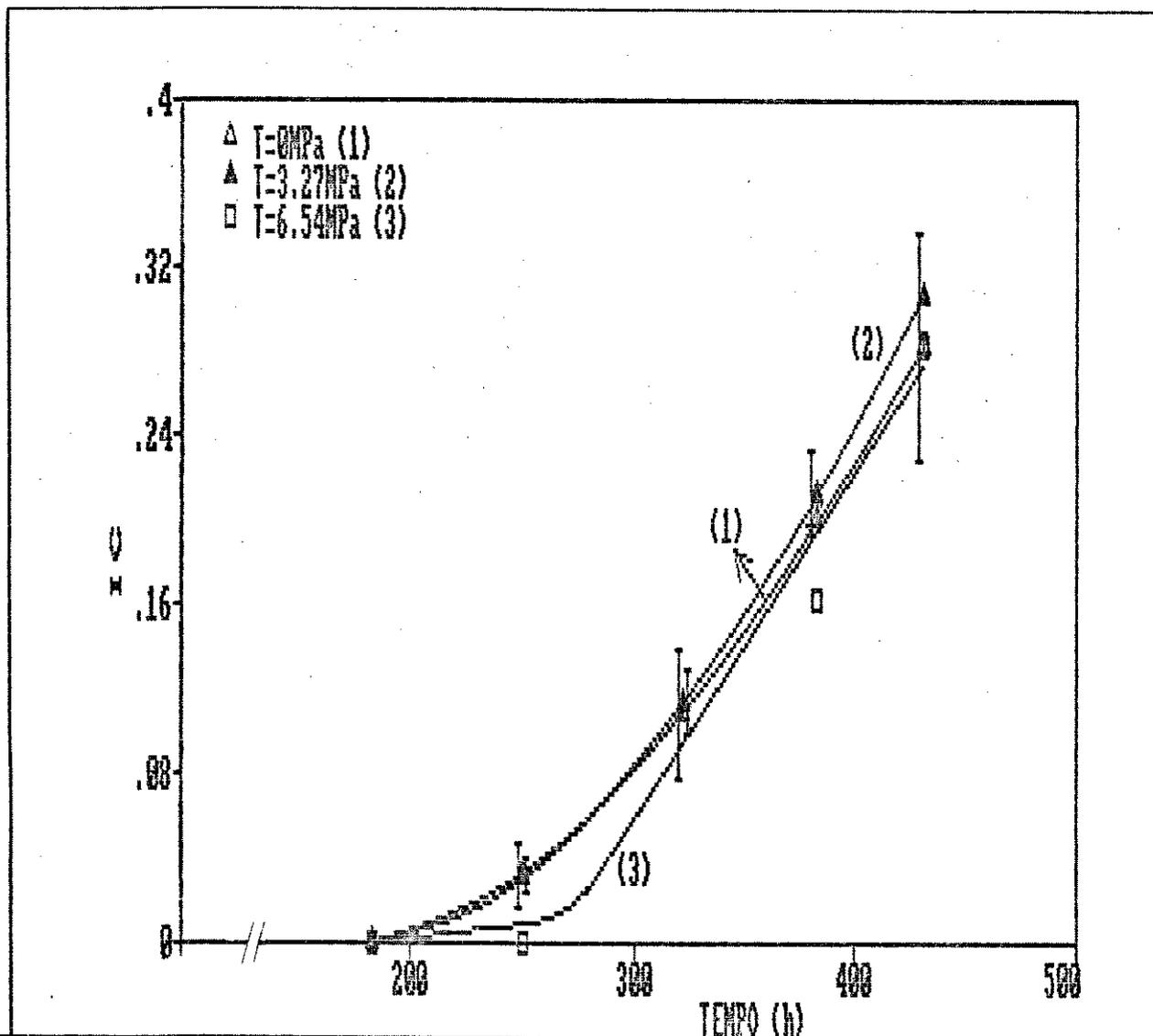


Gráfico 9 : índice de carbonila ($ABS1705cm^{-1}/ABS1166cm^{-1}$) polipropileno irradiado sob tensão mecânica (2,,3) ou não (1), em função do tempo de irradiação, determinado a partir do experimento 2 ($T=27^{\circ}C$).

A análise dos resultados apresentados nestes Gráficos (8 e 9) permite as seguintes observações:

-Nas condições experimentais adotadas não existem diferenças acentuadas na geração de compostos carbonílicos entre amostras tensionadas e não tensionadas. Entre ambas as irradiações, entretanto, existem alguns pontos comuns os quais podem ser importantes na interpretação destes resultados.

-A primeira característica comum a ambas irradiações diz respeito ao tempo de indução para detecção de compostos carbonílicos, situado entre 200 e 220 horas. Este é um primeiro aspecto a assegurar a reprodutibilidade das irradiações.

-Um segundo ponto diz respeito aos valores máximos de IC obtidos, são similares para as duas irradiações (note-se que a irradiação n^o 1 teve sua última determinação de IC cerca de 20 horas mais tarde que a equivalente no experimento n^o 2). Consequentemente, se o tempo de indução e os valores máximos de IC são semelhantes, a inclinação das curvas nos dois gráficos também é similar.

-Finalmente, observa-se que as amostras submetidas a 3,27MPa apresentaram uma maior formação de compostos carbonílicos do que as amostras não tensionadas (principalmente na irradiação n^o1) enquanto aquelas submetidas a 6,54MPa apresentaram menor formação de compostos carbonílicos que as não tensionadas, principalmente nos estágios iniciais da irradiação.

Os intervalos de tempo com que foram realizadas as determinações de índice de carbonila não foram exatamente os mesmos nas duas irradiações. No entanto, a variação neste tempo é menor que 10% do intervalo de medida, permitindo que sejam feitas as médias apresentadas no Gráfico 10.

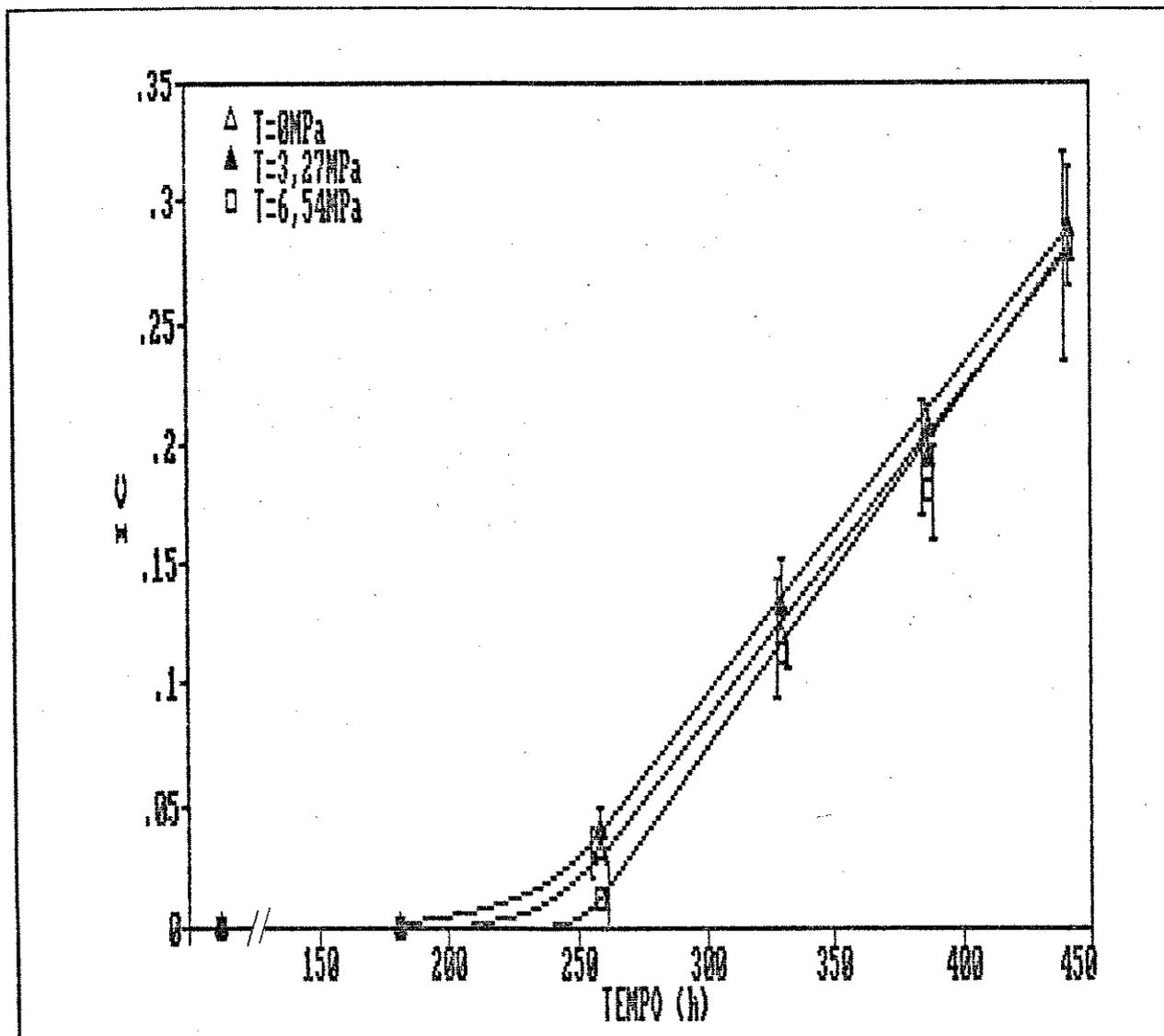


Gráfico 10 : índice de carbonila ($\text{ABS}1705\text{cm}^{-1}/\text{ABS}1166\text{cm}^{-1}$) determinado a partir dos experimentos 1 e 2, em função do tempo de irradiação, para três valores de tensão mecânica aplicada às amostras ($T=27^{\circ}\text{C}$).

No Gráfico 11 são apresentados os resultados médios de índice de carbonila dos experimentos 1 e 2, calculados a partir de medidas de área das bandas, em função da tensão mecânica aplicada.

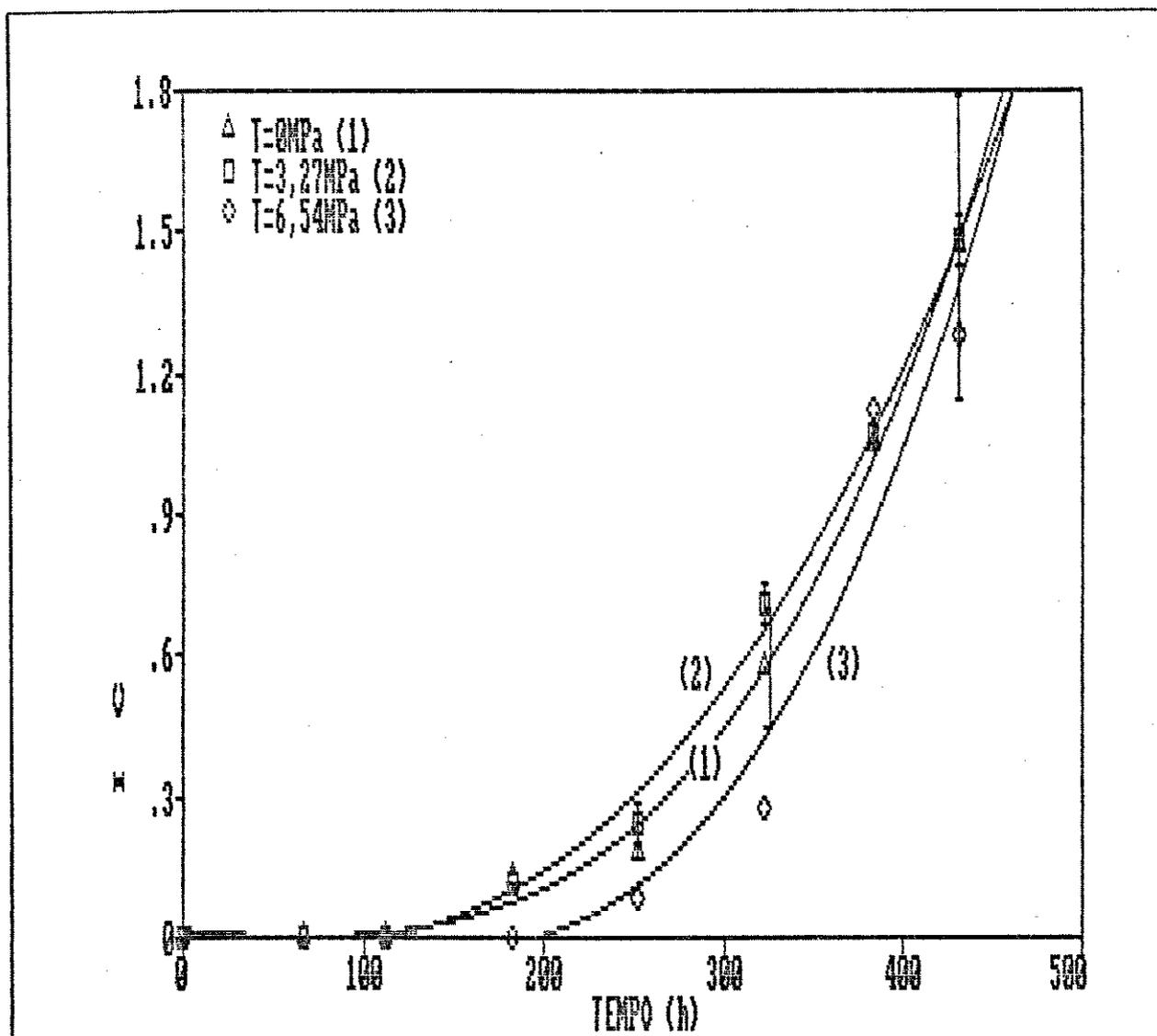


Gráfico 11 :índice de carbonila ($\text{AREA}_{1705\text{cm}^{-1}}/\text{AREA}_{1166\text{cm}^{-1}}$) de polipropileno irradiado sob tensão mecânica (2, 3) ou não (1), em função da tensão mecânica aplicada, determinado a partir do experimento 2.

A comparação das curvas do Gráfico 11 com aquelas apresentadas no Gráfico 9 (IC determinado por absorvância) demonstram que ambos os conjuntos de dados apresentam a mesma tendência, qual seja, a de que a tensão de 3,27MPa resulta em maior oxidação da amostra no início do processo, se comparada ao restante das amostras. Esta situação é oposta às amostras submetidas a 6,54MPa, as quais tem a tendência a oxidar em menor velocidade no início da irradiação ($t < 300h$) e posteriormente apresentam uma velocidade de oxidação maior que as amostras não tensionadas. Isto permite concluir que não existem diferenças significativas entre os tipos de compostos carbonílicos formados e seu ambiente químico, o que pode ser comprovado comparando os espectros IV na faixa de 1550 a 1900cm^{-1} . No Apêndice 4 são apresentados espectros IV de amostras irradiadas com e sem aplicação de tensão mecânica (Figura A4.F4). Caso houvessem diferenças, o resultado de IC determinado por medidas de área poderia ser diferente daqueles determinados por absorvância. Considerando-se os resultados obtidos por Rapoport⁴¹ em termo-tribodegradação de PP orientado, que aponta uma maior formação de aldeídos no caso de ruptura induzida mecanicamente, podemos concluir que em nosso sistema a irradiação se constitui no principal elemento de degradação.

As irradiações de n^o 1 e 2 foram realizadas sob temperatura ambiente, o que resultava, na posição da amostra, em uma temperatura entre 27°C e 30°C. Com o objetivo de diminuir a probabilidade de deformação plástica durante a irradiação, e ter um melhor controle térmico sobre a mesma, diminuimos a temperatura ambiente. Além da redução da temperatura para cerca de 22°C (na posição das amostras) tivemos uma redução na temperatura da fonte, com conseqüente diminuição na sua intensidade de emissão. devido à combinação desta refrigeração e à exaustão (realizada próxima à fonte UV).

O Gráfico 12 apresenta os resultados da irradiação de PP6531 sob tensão mecânica, na temperatura de 22°C, com as amostras colocadas a uma distância de 85mm da fonte, o que

resultou em uma intensidade luminosa de $19,9\text{mW/cm}^2$, ou seja, uma intensidade cerca de 7% menor do que a 27°C . (dados completos sobre intensidade da fonte são apresentados na seção 3.2.4, Tabela 1).

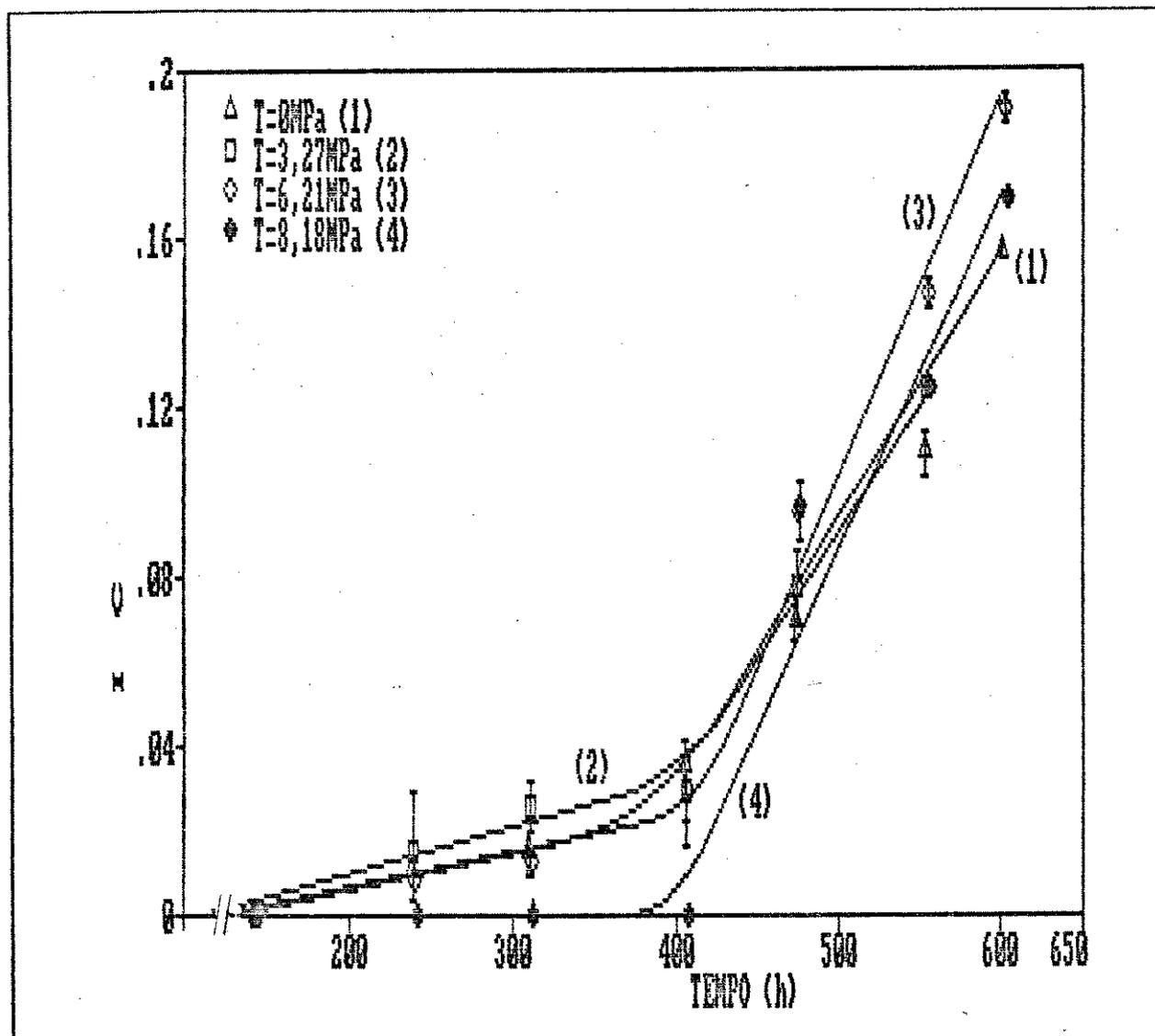


Gráfico 12: índice de carbonila ($\text{ABS}1705\text{cm}^{-1}/\text{ABS}1166\text{cm}^{-1}$) de polipropileno irradiado sob tensão mecânica ou não, em função do tempo de irradiação, a 22°C .

De forma a melhor visualizar os resultados, o Gráfico 13 apresenta estes resultados de índice de carbonila em função da tensão mecânica aplicada ao material polimérico durante a irradiação.

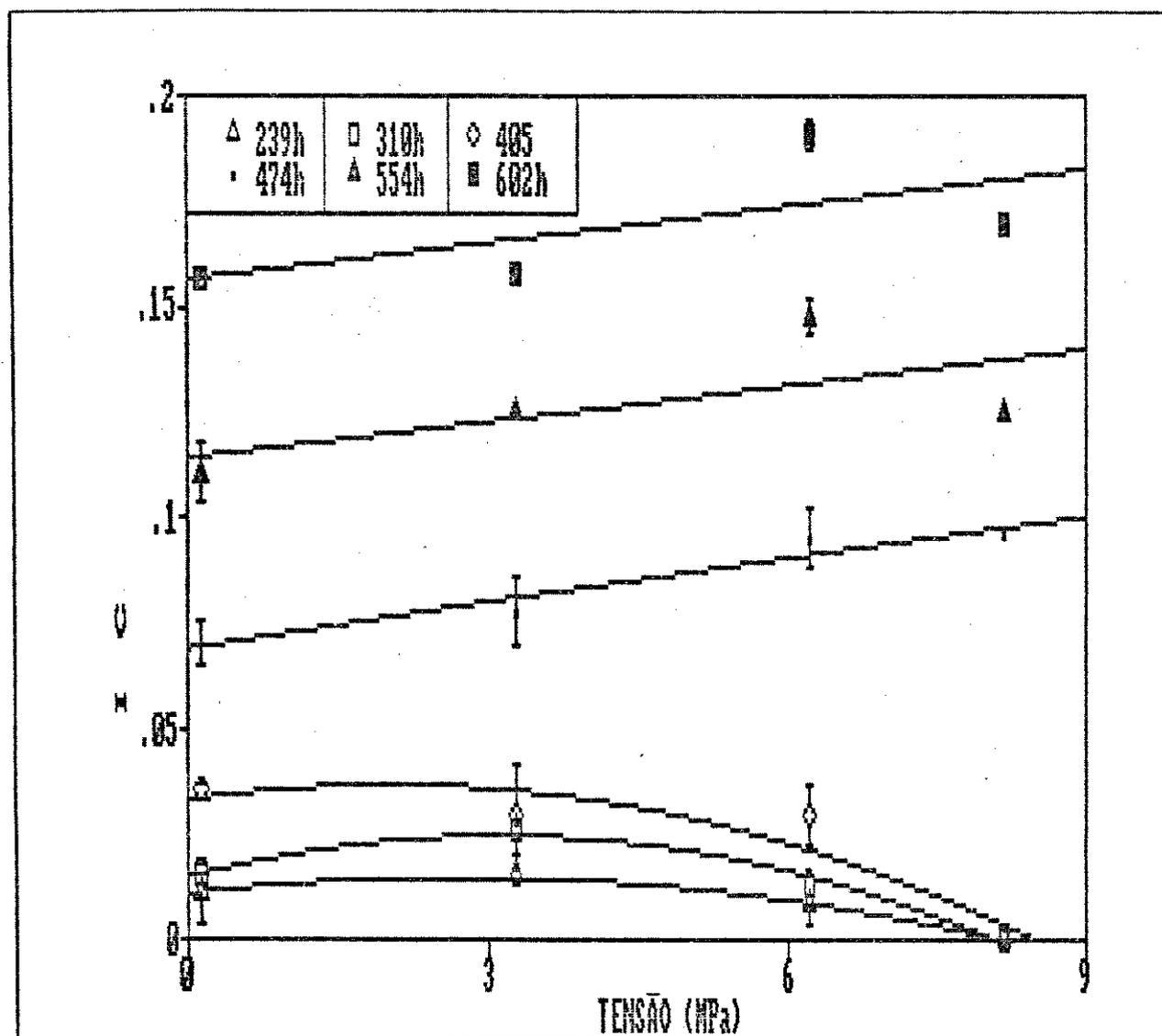


Gráfico 13: índice de carbonila (ABS1705cm⁻¹/ABS1166cm⁻¹) de polipropileno irradiado sob tensão mecânica ou não, em função da tensão mecânica aplicada ao polímero durante a irradiação, a 22°C.

Como consequência das novas condições experimentais (temperatura, intensidade da fonte), destacam-se os valores menores de IC e a maior durabilidade das amostras. Enquanto a 27°C atingiam-se valores de IC em torno de 0,28-0,32 em tempos de 430-450 horas, a 22°C atingiram-se IC máximos de 0,15-0,20 em tempo de irradiação de 600 horas. Em termos de período de indução não houveram variações significativas.

Por outro lado, repete-se uma situação similar aos experimentos 1 e 2, qual seja, a de que amostras com tensão de 3,27MPa oxidam mais rapidamente que amostras não tensionadas, nos estágios iniciais da irradiação, enquanto amostras com 6,21MPa e 8,18MPa, nestes mesmos estágios, apresentam índices de carbonila menores que as amostras não tensionadas. A partir de cerca de 400 horas de irradiação, entretanto, as amostras tensionadas ultrapassam as não tensionadas em seus valores de IC.

A partir destas constatações básicas, emerge uma primeira questão: "as diferenças de comportamento entre amostras tensionadas e não tensionadas são significativas?" Esta é uma questão importante, visto a técnica de espectrofotometria na região do infra-vermelho dispersivo ser notoriamente limitada sob o aspecto quantitativo. Também devido ao fato da química de sólidos ser bem mais complexa do que a de líquidos ou soluções, por ser capaz de abrigar sítios de reação bem localizados, constituindo-se em um meio reacional altamente heterogêneo e termodinamicamente fora do estado de equilíbrio.

Mesmo considerando tais restrições, há que se destacar a boa reprodutibilidade (irradiações 1 e 2) e a coerência dos resultados quando da alteração das condições de irradiação (Gráficos 12 e 13). Além disso, nas situações em que foi possível determinar o desvio padrão das medidas de IC, em muitos pontos as curvas são, por este critério, distintas.

Efetivamente, o que se destaca é a manutenção da disposição das curvas obtidas nas diferentes irradiações. Esta

situação, na medida em que não deve ter origem em procedimentos experimentais incorretos (conforme as precauções adotadas e já descritas) permite que se assumam como sendo significativas as diferenças observadas.

Isto posto, cabe analisar as possibilidades que justifiquem o comportamento observado. Amostras submetidas a esforço mecânico maior oxidam menos do que amostras não tensionadas no início do processo oxidativo. Esta situação se inverte ao final do processo. Por outro lado, as amostras com tensão de 3,27MPa sofreram oxidação com maior intensidade do que as não tensionadas.

Considerando-se o fato de que cadeias estiradas pela ação mecânica teriam menor energia de ativação envolvida em sua ruptura,³ seria correto supor que a ação conjunta entre irradiação e tensão externa aumentaria a probabilidade de ruptura desta cadeia, se comparada à situação em que somente um dos agentes de degradação estivesse presente. Um segundo fator a ser considerado, diz respeito a uma macromolécula tensionada que ao romper-se gera dois segmentos não tensionados, e, afastados entre si. Como consequência, diminui a probabilidade de ocorrência de recombinação entre os radicais livres formados pela ruptura da cadeia, aumentando a probabilidade de reação destes com oxigênio, desencadeando a reação de propagação. Este raciocínio lógico e simples implicaria que a ação conjunta de duas formas de iniciação como as estudadas sempre resultaria em uma maior formação de compostos carbonílicos e em maior degradação. Este foi o resultado a que chegou Popov³⁹, estudando a degradação química (ozônio) de amostras de polipropileno orientado submetidas a tensão mecânica. Por outro lado, Czerny⁴⁷, utilizando PP isotrópico (carregado com negro de fumo), concluiu que tal efeito ocorria somente a partir de uma tensão de 2,9MPa. Ou seja, independentemente da morfologia do material, deveria ocorrer uma aceleração da foto-oxidação de nossas amostras, para quaisquer dos valores de tensão utilizados. Entretanto, para PP orientado submetido a degradação acelerada durante 3 horas, Binder⁴⁶ concluiu que

sómente tensões superiores a 100MPa são efetivas em acelerar a foto-degradação. Isto demonstra mais uma vez o quanto são inconclusivos os resultados existentes na literatura.

Alguns trabalhos correlacionam orientação e velocidade de oxidação. Em geral, elevada orientação implica em redução da velocidade de oxidação devido à menor difusibilidade de oxigênio em um sólido com maior cristalinidade. Entretanto, os resultados obtidos por Popov para PP orientado indicam que até uma deformação de 12% há um aumento na mobilidade dos segmentos da fase amorfa.⁴⁸ Obviamente, este valor depende do grau de orientação original do polímero.

Nossos resultados apresentam ambos os comportamentos (aumento e diminuição da velocidade de oxidação) em uma faixa bastante estreita de tensões, e ainda, com a utilização de tensões muito baixas comparadas aos dados de literatura. Estes valores reduzidos se devem à curva de tensão/deformação de nossas amostras, cuja tensão de escoamento situa-se em torno de 16MPa, a qual é determinada pela morfologia (baixa orientação) do material. As amostras de PP6531 ora em discussão não estiveram envolvidas em processos de deformação tão grandes como os comentados acima (12%). Porém, a tendência que observamos é análoga à observada por Popov⁴⁸ para polipropileno orientado, ou seja, há um valor de tensão (3,27MPa) ao qual corresponde uma deformação, embora pequena, capaz de acelerar a foto-oxidação em sua fase inicial. Enquanto tensões maiores inibem o processo oxidativo nesta mesma fase. A limitação desta analogia advém do fato que os resultados obtidos por Popov envolvem desde pequenas até grandes deformações, o que não é o caso dos resultados ora discutidos. Considerando esta observação e o fato que qualquer valor de tensão aplicada deve diminuir a probabilidade de ocorrência de recombinação dos radicais livres, aumentando portanto a probabilidade de oxidação (o que não se confirma na fase inicial de nossas reações), devemos analisar outras hipóteses.

Uma primeira hipótese, de natureza morfológica,

envolve a mobilidade de segmentos de cadeia na fase amorfa. Se, de acordo com os resultados de Popov ⁴⁸, pequenas tensões são capazes de aumentar a mobilidade de tais segmentos (aqueles não tensionados), teríamos uma maior capacidade de difusão de oxigênio na matriz polimérica, facilitando a etapa de propagação. A aplicação de forças maiores a um polímero com baixa cristalinidade e orientação, por outro lado, faria com que um maior número de segmentos (de diferentes cadeias) fosse tensionado, os quais poderiam exercer um efeito restritivo sobre a liberdade de movimentos translacional/vibracional dos segmentos não tensionados, diminuindo a difusibilidade do oxigênio e o acesso deste aos radicais livres. Estes segmentos tensionados, à medida que a reação se processa, poderiam sofrer ruptura mecânica, fotolítica ou foto-mecânica, readquirindo sua liberdade de movimentos. Isto aumentaria a difusão do oxigênio na matriz polimérica, o que justificaria o comportamento do índice de carbonila em função do tempo de irradiação em sua fase final ($t > 300h$ a $22^{\circ}C$, e $t < 300h$ a $27^{\circ}C$, Gráficos 10 e 12). Por outro lado, à medida em que ocorrem rupturas de cadeia na fase amorfa, alteram-se as distribuições de energia entre o restante dos segmentos, podendo este ser então um processo autocatalítico, o que somar-se-ia ao efeito acima discutido.

Uma segunda hipótese a ser discutida leva em consideração as duas possibilidades de iniciação: mecânica e fotolítica. Elas têm em comum a maior probabilidade de ocorrência na fase amorfa do polímero, pelos motivos já apresentados (Capítulo 1). Devemos considerar entretanto, o fato de ambas terem um caráter localizado de maior especificidade. Temos sítios de absorção de luz UV, sejam eles defeitos como grupos cromóforos gerados por degradação no processamento, ou resíduos de catalisadores, etc. Na medida em que estes defeitos ou impurezas podem afetar a cristalizabilidade do polímero, é possível sua concentração na fase amorfa. Por outro lado, a ação mecânica irá também gerar sítios ativos na fração amorfa, mesmo que um número pequeno de cadeias sejam deformadas, ²⁶ as quais, não necessariamente, contém sítios fotoliticamente ativos. Sob este

ângulo, os processos mecânico e foto-oxidativo poderiam estar completamente dissociados em algumas cadeias, em outras associados intermolecularmente, e finalmente associados em uma mesma cadeia.

Desta forma poderíamos ter ruptura de cadeia de origem puramente fotoquímica, de origem mecânica, foto-mecânica (no caso de associação de sítios em uma mesma cadeia). Ainda podemos considerar que rupturas de caráter mecânico resultam em grupamentos químicos capazes de atuar como cromóforos, aumentando o rendimento da reação fotolítica. Por outro lado, uma macromolécula dotada de um grupo cromóforo e não tensionada, não geraria uma redistribuição das tensões mecânicas ao se romper, não sendo efetiva como promotora de rupturas de cadeia de origem mecânica. Caso esta mesma macromolécula esteja tensionada, ela pode romper-se foto-mecanicamente e isto com certeza causaria uma redistribuição de tensões na fase amorfa, podendo desencadear rupturas mecânicamente induzidas.

Nas condições padrão, ou seja, em uma macromolécula não tensionada, a propagação ocorreria normalmente. Entretanto, em uma cadeia tensionada a propagação poderia adquirir um caráter distinto devido à deformação da macromolécula. Se a estrutura helicoidal de PP favorece a reação abaixo, do ponto de vista estereoquímico, esta mesma estereoquímica pode ser afetada pela tensão mecânica diminuindo a probabilidade desta reação (pelas variações nas distâncias interatômicas, ângulos de ligação). Por consequência, aumenta a probabilidade de ocorrência de outras reações, como as apontadas no Esquema 1. Esta hipótese também foi amplamente discutida por Rapoport, ao estudar a auto-oxidação de polipropileno a 130°C. ⁴¹



Este amplo quadro de possibilidades envolvendo os sítios de reação não pode, contudo, ser utilizado na interpretação de nossos resultados, em sua situação atual. Seria possível, neste conjunto de possibilidades esboçar a combinação necessária de eventos que justificassem e explicassem estes resultados. Esta combinação, porém, não estaria necessariamente respaldada em dados que as comprovassem. É muito provável que todas as componentes deste conjunto ocorram concomitante e/ou sucessivamente.

4.2.3.2

Incluindo amostras com deformação plástica

A inclusão de amostras que sofreram deformação plástica durante a irradiação, torna a análise destes resultados ainda mais complexa devido a: possibilidade de ocorrência de degradação durante o processo de deformação e alterações morfológicas que ocorrem no polímero.

No Gráfico 14 são apresentados os resultados obtidos no experimento 1. Conforme pode ser observado, as curvas 1 e 2 são idênticas àquelas apresentadas no Gráfico 9, o que se deve ao fato destas amostras não terem sofrido deformação plástica durante a irradiação. A curva referente às amostras sob tensão de 6,54MPa não apresenta diferenças com relação à sua equivalente no Gráfico 9, mesmo tendo uma das amostra sofrido deformação plástica. Ocorre neste caso, que esta deformação foi lenta (V. Gráfico 15), se comparada às amostras mais tensionadas, e não atingiu, até o rompimento da amostra, a região que estava sendo analisada por infra-vermelho. No caso das amostras submetidas a 9,81MPa, observa-se que as mesmas tiveram baixa formação de compostos carbonílicos durante o tempo de irradiação em que foi possível analisá-las (antes de seu rompimento).

No Gráfico 15 são apresentados os dados de deformação destas amostras, em função do tempo de irradiação.

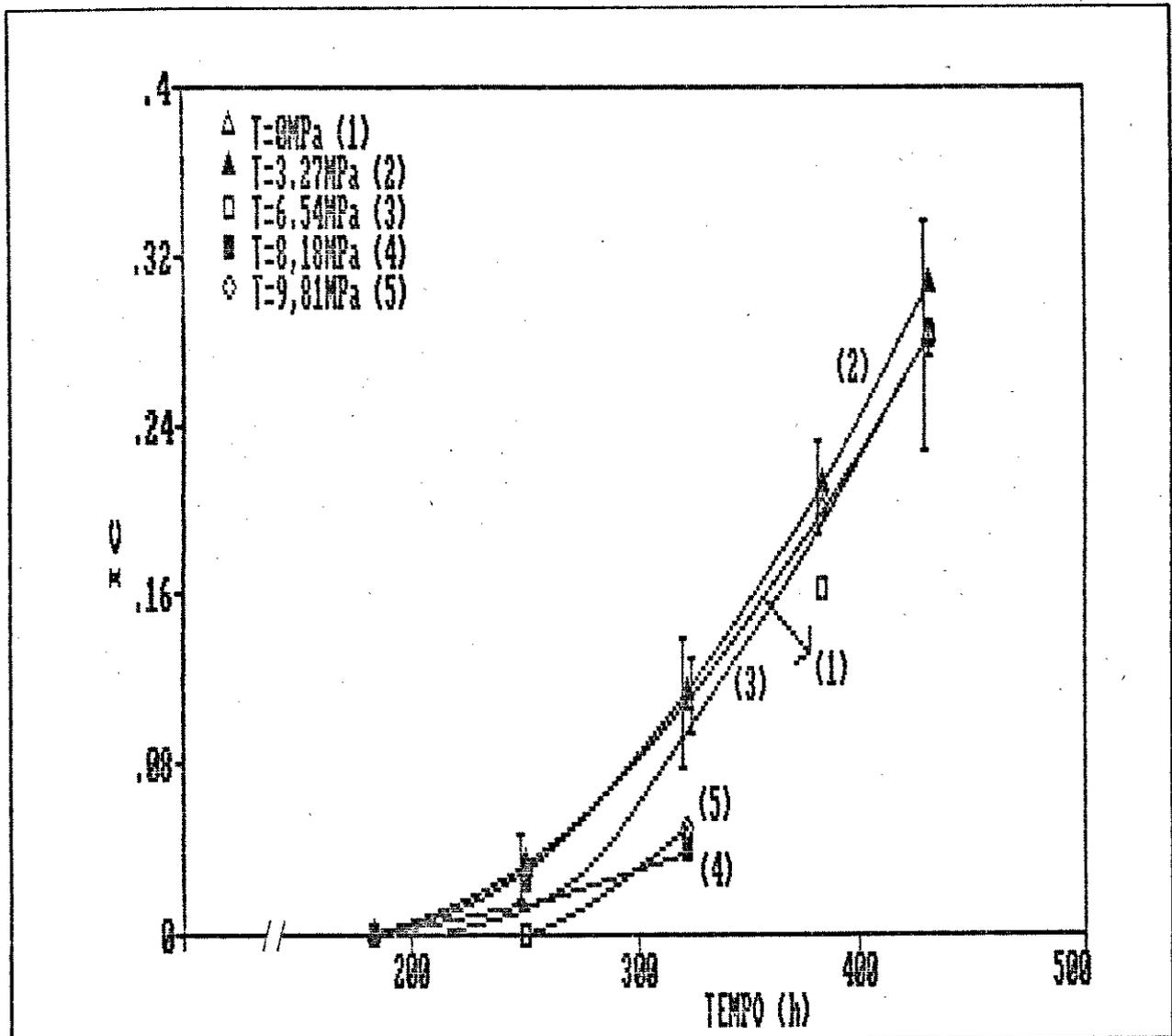


Gráfico 14: índice de carbonila ($\text{ABS}_{1705\text{cm}^{-1}}/\text{ABS}_{1166\text{cm}^{-1}}$) de polipropileno irradiado sob tensão mecânica ou não, em função do tempo de irradiação, para todas as amostras do experimento 2.

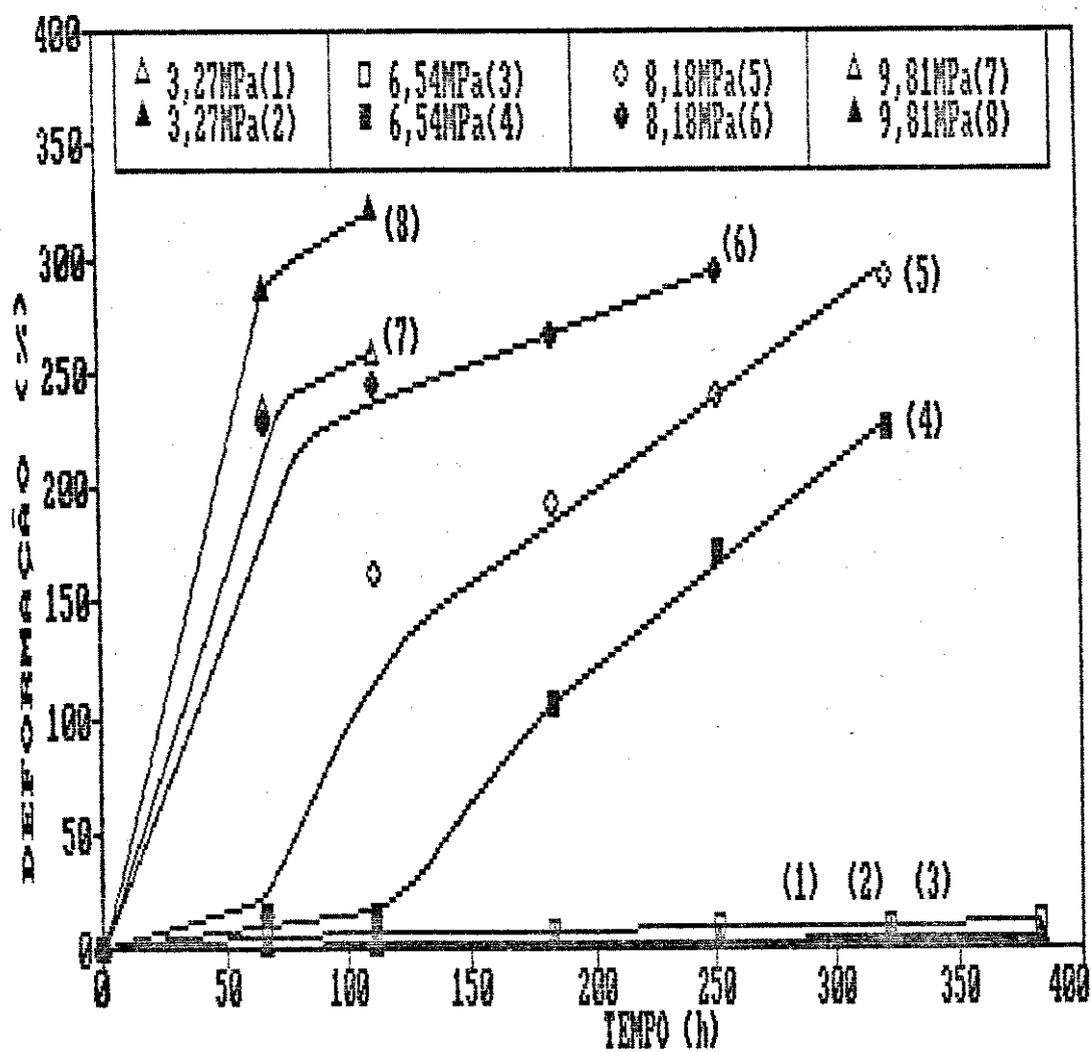


Gráfico 15 : Deformação de amostras de PP6531 irradiadas sob tensão mecânica, em função do tempo de irradiação, no experimento 2 (27°C). Cada curva refere-se a uma amostra, sendo apresentados os valores de alongamento das duas replicatas para cada valor de tensão. O final de cada curva indica a última determinação de comprimento da amostra, realizada antes do rompimento da mesma.

O comportamento diferente representado pelas curvas 4 e 5 no Gráfico 14 está associado à ocorrência de deformação plástica nos filmes de PP. Assim, as amostras submetidas a tensões de 8,18MPa e 9,81MPa escoaram plásticamente antes de completadas 100 horas de irradiação, o que pode ser observado no Gráfico 15.

A extensão da deformação plástica nestes filmes é definida pela força que os mesmos suportam, porém, cineticamente, são processos rápidos, principalmente no caso de filmes submetidos a 9,81MPa. Neste caso, mais de 80% da deformação máxima que o filme atinge ocorre em um tempo extremamente pequeno (>5 minutos) se comparado ao tempo total de irradiação (p. ex., 430 horas, ou 25.800 minutos).

A ocorrência da deformação plástica poderia estar associada aos seguintes fenômenos geradores de radicais livres e portanto de compostos carbonílicos:

-a iniciação mecânica, provocada por diferentes velocidades relativas de deslocamento entre as cadeias, tanto no interior do sólido quanto na superfície do mesmo.

-a existência de entrelaçamentos que restringiriam a mobilidade das cadeias envolvidas, podendo também causar ruptura mecânica das mesmas.

-as alterações morfológicas, quais sejam a orientação de cristalitos e sua passagem de estruturas esferulíticas para estruturas fibrilares, o que envolve destruição de cristais e recristalização.

-a ocorrência de grandes elevações de temperatura em sítios com grandes gradientes de cisalhamento, podendo desencadear reações de oxidação térmicamente iniciadas.

-a ocorrência de deformação plástica (situação dinâmica) concomitantemente à irradiação poderia resultar em maior

degradação foto-mecânica do que na situação de aplicação de uma tensão estática sobre o polímero.

Considerando nossos resultados, nenhuma destas possibilidades teve relevância. Aparentemente, a recristalização (formação de estruturas fibrilares), além de restringir a difusão de oxigênio na matriz polimérica, resulta em uma situação na qual o polímero apresenta muito maior resistência mecânica. Assim, se na situação inicial (anterior à deformação plástica) a tensão aplicada resultava em uma determinada probabilidade de ruptura mecânica das macromoléculas, ao ocorrer a modificação morfológica (orientação que resulta em maior resistência mecânica) esta probabilidade seria reduzida. Isto pode explicar a pequena formação de compostos carbonílicos apresentadas pelas amostras mais tensionadas (Gráfico 14).

Adicionalmente, segundo Rapoport,⁴¹ no polímero sob deformação plástica pode ocorrer uma diminuição da velocidade de propagação (devida às variações conformacionais a que a macromolécula está submetida) e um aumento na velocidade de terminação, em função da maior probabilidade de colisões entre os macroperóxidos (situação dinâmica).

4.2.4	Irradiação de polipropileno aditivado com fotoprotetores
-------	--

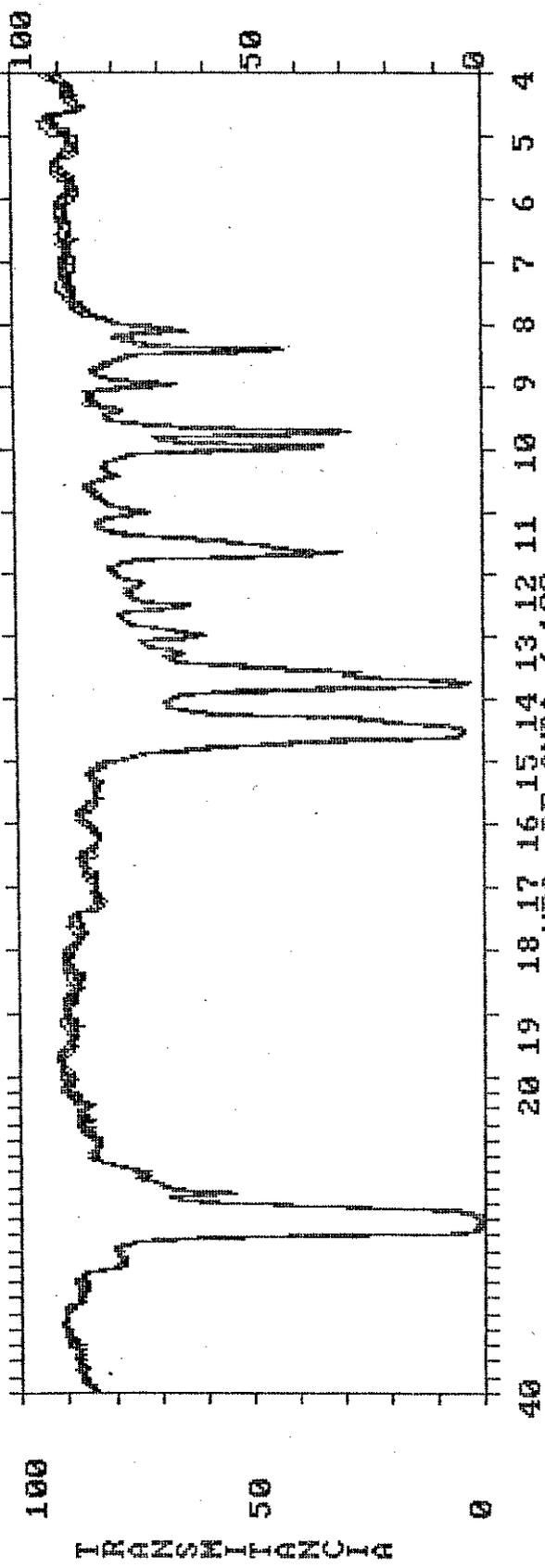
Polipropileno contendo agentes fotoprotetores (Tinuvim 770 e Tinuvim 622) foi irradiado sob tensão mecânica utilizando-se um filtro Pyrex e exaustão (idênticas condições aos experimentos realizados com polipropileno não aditivado).

Foram realizados dois experimentos, o primeiro até o tempo de 200h de irradiação, e o segundo até 800h. No Gráfico 16 são apresentados os resultados deste segundo experimento, incluindo todas as amostras, independentemente de terem sofrido deformação plástica durante a irradiação ou não, na forma de

índice de carbonila, IC, em função do tempo de irradiação. Na Figura 16 é apresentada a sobreposição dos espectros de uma amostra não tensionada deste experimento.

Os resultados indicam que não existe efeito de aceleração da foto-oxidação pela aplicação de tensão mecânica, nas condições experimentais adotadas. É importante ressaltar que estes filmes (PP6531U) já apresentavam uma banda de carbonila antes de serem irradiados ($IC \cong 0,06$), devido à presença dos agentes foto-protetores (Tinuvim 770 e Tinuvim 622) que apresentam estes grupos funcionais.

DATA ATUAL: 09-05-91 H. ATUAL: 15:27:48



T. DE VAR. : 6 min AMOSTRA : SUPERPOSIÇÃO OPERADOR : RBN

FIGURA 16 : Sobreposição de espectros lu de amostra irradiada sem a aplicação de tensão mecânica (PP6531U) nos intervalos de tempo de 20, 114, 225, 359, 500 e 730 horas.

No Gráfico 17 são apresentados os valores de deformação das amostras PP6531U irradiadas sob tensão mecânica.

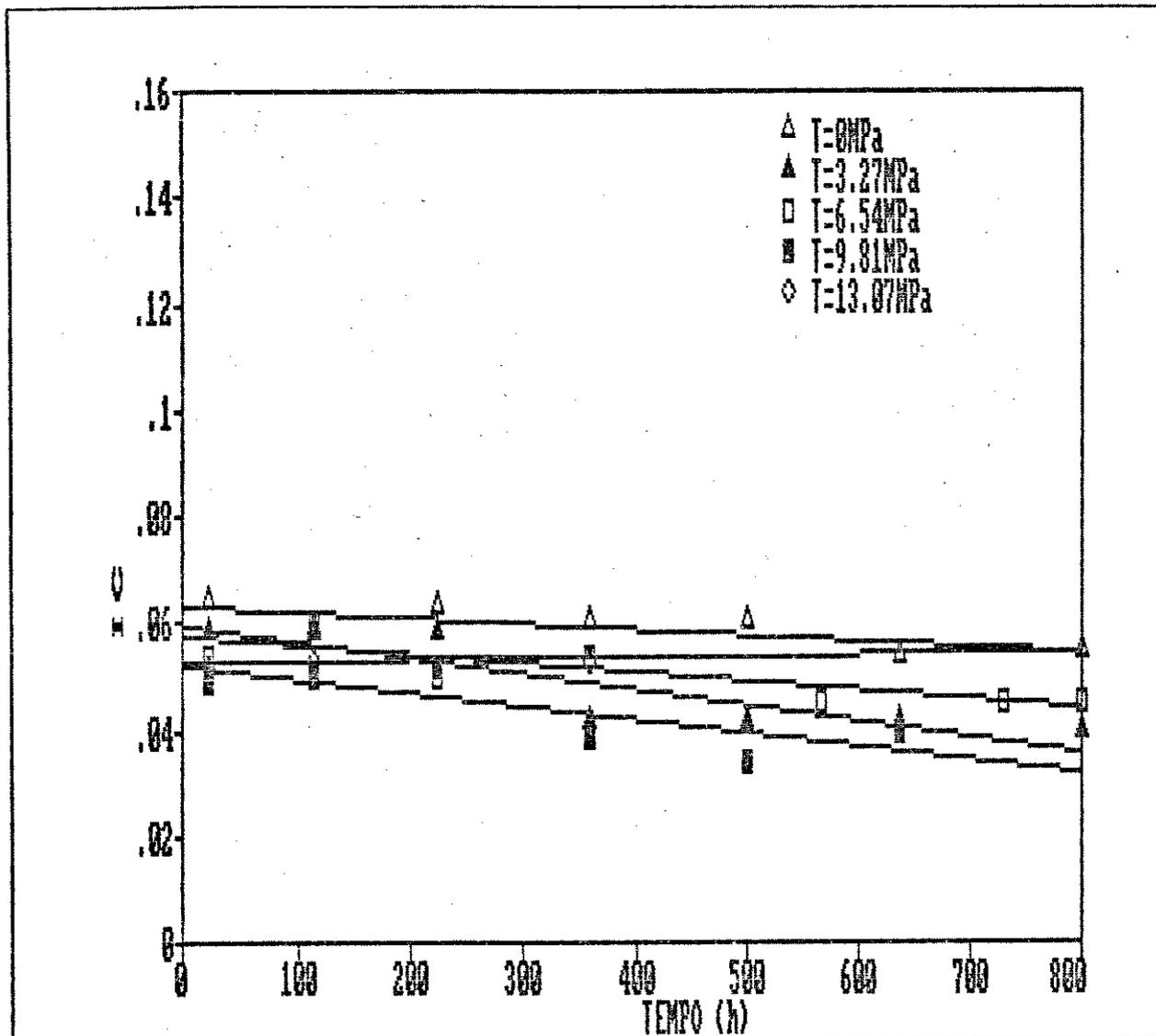


Gráfico 16: índice de carbonila ($\text{ABS1705cm}^{-1}/\text{ABS1166cm}^{-1}$) de PP6531U irradiado sob tensão mecânica ou não, em função do tempo de irradiação, consideradas todas as amostras, independentemente da ocorrência de deformação plástica.

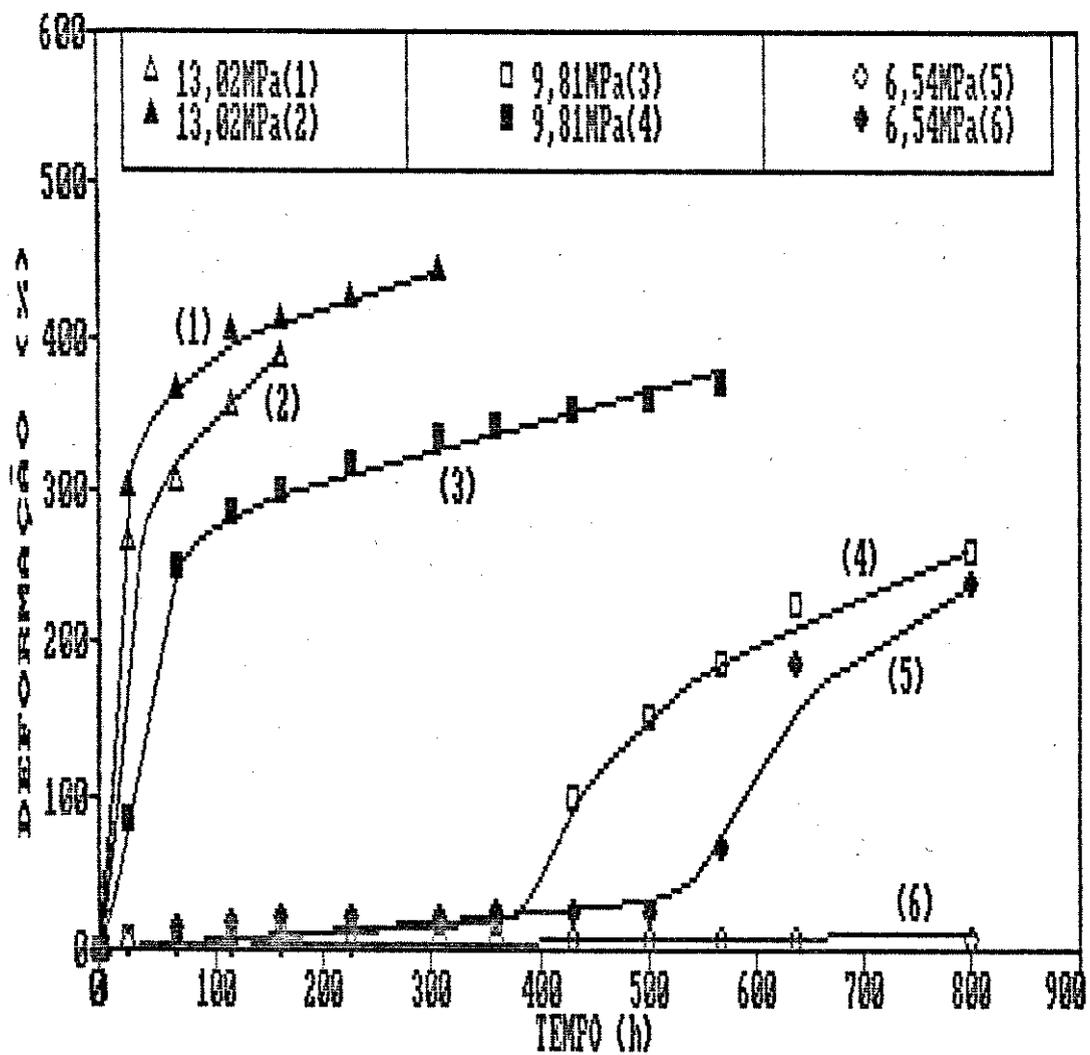


Gráfico 17 : Deformação de amostras de PP6531U irradiadas sob tensão mecânica, em função do tempo de irradiação. Cada curva refere-se ao comportamento de uma amostra, sendo apresentados os valores de alongamento das duas replicatas para cada valor de tensão. O final de cada curva indica a última determinação de comprimento realizada antes do rompimento da amostra.

4.2.5**Degradação mecânica estática de polipropileno sem foto-estabilizante**

Filmes de polipropileno PP6531 foram submetidos à tensão mecânica constante, sem irradiação simultânea, de forma a observarmos seu comportamento apenas sob a influência do esforço mecânico, na temperatura ambiente.

As tensões aplicadas foram iguais às aquelas utilizadas em foto-oxidação sob esforço mecânico, ou seja, na faixa entre zero e 9,81MPa. Amostras em duplicata foram submetidas a este valor de tensão maior (9,81MPa) e escoaram nas primeiras dez horas do experimento. Das submetidas a tensões menores do que esta, somente uma (8,18 MPa) sofreu deformação plástica dentro de um período de aproximadamente 780h. É importante ressaltar que ao final deste período, nenhuma amostra havia se rompido, o que constitui diferença importante quando comparamos com os resultados obtidos pela ação foto-mecânica. Neste caso, ocorre rompimento das amostras em tempos bem menores do que 780h (V. Gráfico 15).

A análise por espectrofotometria IV destas amostras revelou que não se formaram compostos carbonílicos em quantidade detectável, neste período de 780h, para quaisquer amostras.

O mesmo procedimento foi repetido a 22°C para PP6531 (duas amostras submetidas a 9,81MPa) e PP6531 orientado (duas amostras submetidas a 24,50MPa). No primeiro caso uma amostra sofreu deformação plástica após 910h e ambas não sofreram ruptura antes de 1440h (término do teste). Comparando estes valores (PP6531) com aqueles apresentados no Gráfico 15 observa-se que as amostras irradiadas sob tensão de 9,81MPa escoaram em um tempo menor que 100h, e romperam após 112h de irradiação. Ou seja, existem grandes diferenças de comportamento mecânico entre as amostras irradiadas sob tensão e aquelas somente submetidas a tensão mecânica.

No caso de PP orientado, as amostras não sofreram ruptura até um tempo de 1130h (término do teste).

4.2.6	Foto-degradação de polipropileno orientado ($\lambda=3$), irradiado sob tensão mecânica
-------	---

Filmes de polipropileno (sem foto-estabilizante) orientado (PPort) foram irradiados sob tensão mecânica, de forma similar ao já descrito nos itens anteriores (fonte Philips HPLN125W, distância entre fonte e amostra de 85mm, utilização de filtro de vidro, com exaustão).

Foram realizados dois experimentos com este tipo de material: O primeiro deles foi realizado à temperatura ambiente ($27-28^{\circ}\text{C}$) (intensidade luminosa de $21,3\text{mW}/\text{cm}^2$), e seus resultados são apresentados no Gráfico 18, expressos através do índice de Carbonila em função do tempo de irradiação para as amostras submetidas a diferentes valores de tensões. No Gráfico 19 são apresentados os resultados obtidos, quando utilizamos a banda a 970cm^{-1} como referência interna. No Gráfico 20, apresentamos a deformação das amostras de PPort irradiadas a 27°C .

O segundo experimento foi realizado a uma temperatura (na posição da amostra) de 22°C (intensidade luminosa de $19,9\text{mW}/\text{cm}^2$). O restante das condições foram idênticas àquelas descritas acima. Os resultados deste experimento são apresentados nos Gráficos 21 e 22(A e B).

A comparação dos Gráficos 18 e 19 permite demonstrar que para polipropileno altamente orientado não existem diferenças marcantes no tocante à escolha da banda de referência, uma vez que ambas resultam em dados de IC similares.

A primeira comparação a ser realizada envolve a seguinte questão: se a orientação reduz a difusibilidade de oxigênio no polímero, como se justifica o fato de que PPort tenha

atingido maiores valores de IC, em um mesmo tempo de irradiação, do que polipropileno com baixa orientação (V. Gráficos 8, 9, e 18) ? As alternativas a serem discutidas seriam as seguintes:

-ao ser orientado, o filme de PP diminui sua espessura em cerca de 40-50%, em relação ao PP com baixa orientação. Assim, embora a difusão seja restrita nestes filmes (PPort), a mesma pode ser compensada pela menor espessura.

-outro aspecto importante é que a foto-oxidação de polipropileno é predominantemente superficial nos estágios iniciais da irradiação, o que minimizaria a restrição morfológica à difusão de oxigênio.

-ainda, é possível que a maior organização macromolecular existente em PP facilite a etapa de propagação, gerando-se um maior concentração de hidroperóxidos e posteriormente carbonilas a partir de um radical livre inicial.

-de acordo com Slobodetskaya, ⁵⁰ hidroperóxidos formados em PPort são mais estáveis que aqueles formados em PP anisotrópico, mas sua concentração é muito menor. O autor conclui que as próprias carbonilas são foto-geradoras de radicais livres mais ativas (cerca de 10 vezes) em PPort do que em PP anisotrópico, via reações Norrish I.

-e, talvez o argumento mais importante a ser discutido, é possível que as tensões aplicadas a PPort resultem em maior esforço mecânico sobre as cadeias do que aquelas aplicadas sobre PP com baixa orientação. Como consequência, aumentaria a probabilidade de ocorrência de ruptura mecânica de cadeia. Ainda, considerando a maior cristalinidade de PPort, o esforço mecânico aplicado distribuir-se-ia por uma fração (amorfa) quantitativamente menor do que em PP com baixa orientação, e, menos sujeita a processos não-químicos de relaxação, do que PP com baixa orientação.

A redução na temperatura durante a irradiação (V. Gráficos 18 e 21) teve consequência similar àquela ocorrida com PP

com baixa orientação, ou seja, a maior durabilidade das amostras (praticamente duplicada no caso de PPort). O que distingue PP de PPort, é que no primeiro a redução de temperatura resultou em maior durabilidade e em um menor índice de carbonila ao final do processo. No caso de PPort ocorreu o aumento de durabilidade mas

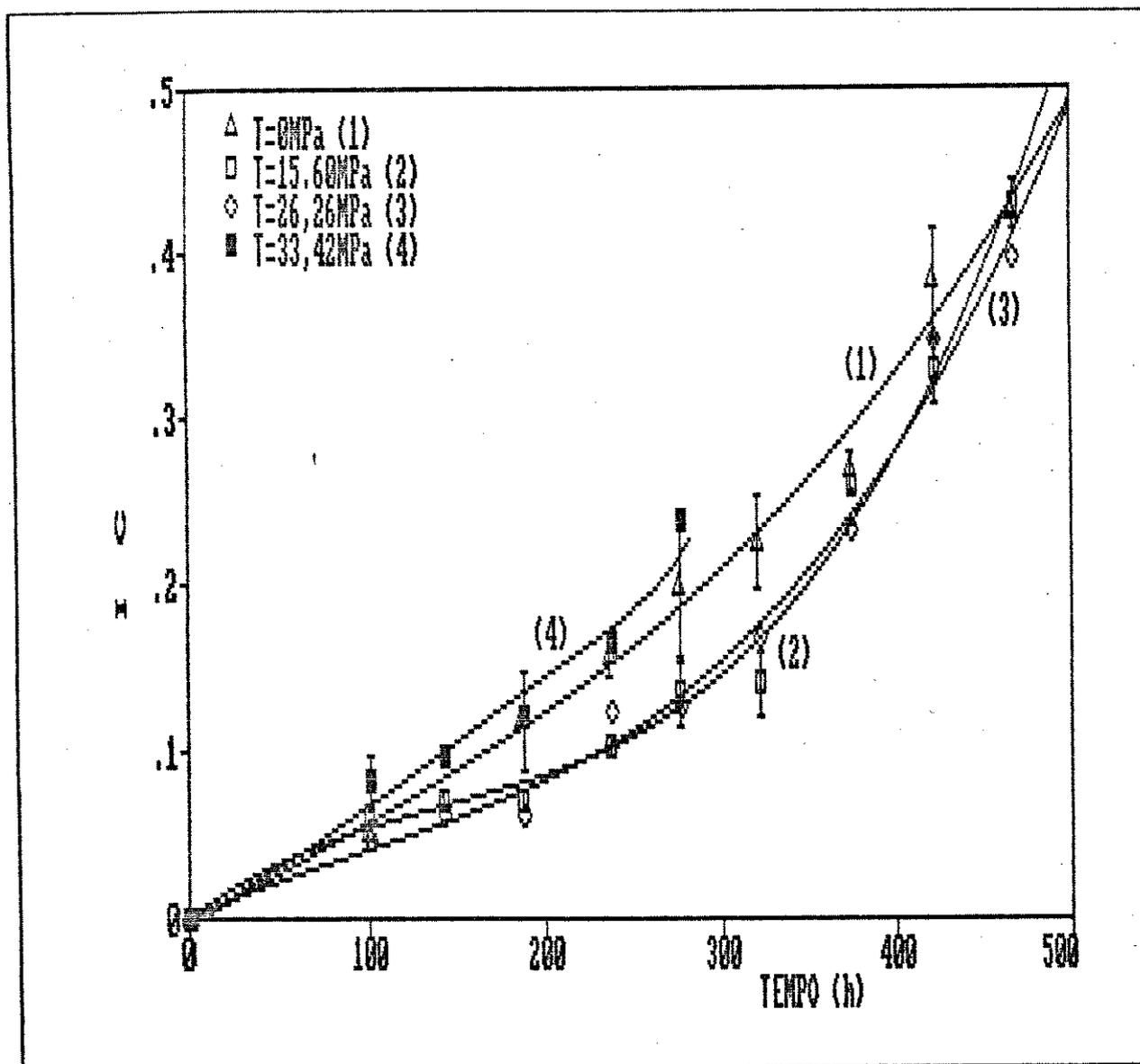


Gráfico 18: índice de carbonila (ABS1705cm⁻¹/ABS1166cm⁻¹) em função do tempo de irradiação de polipropileno 6531 (orientado, λ=3) sob tensão mecânica, a 27°C.

também um pequeno aumento no IC final das amostras. Tomando-se tempos similares para comparação (400 horas por exemplo), a irradiação de PPort também produziu IC menores a 22°C (IC \approx 0,1) do que quando irradiados a 27°C (IC \approx 0,25). Sobre isto podemos dizer que PP teve um comportamento mais próximo do esperado, na

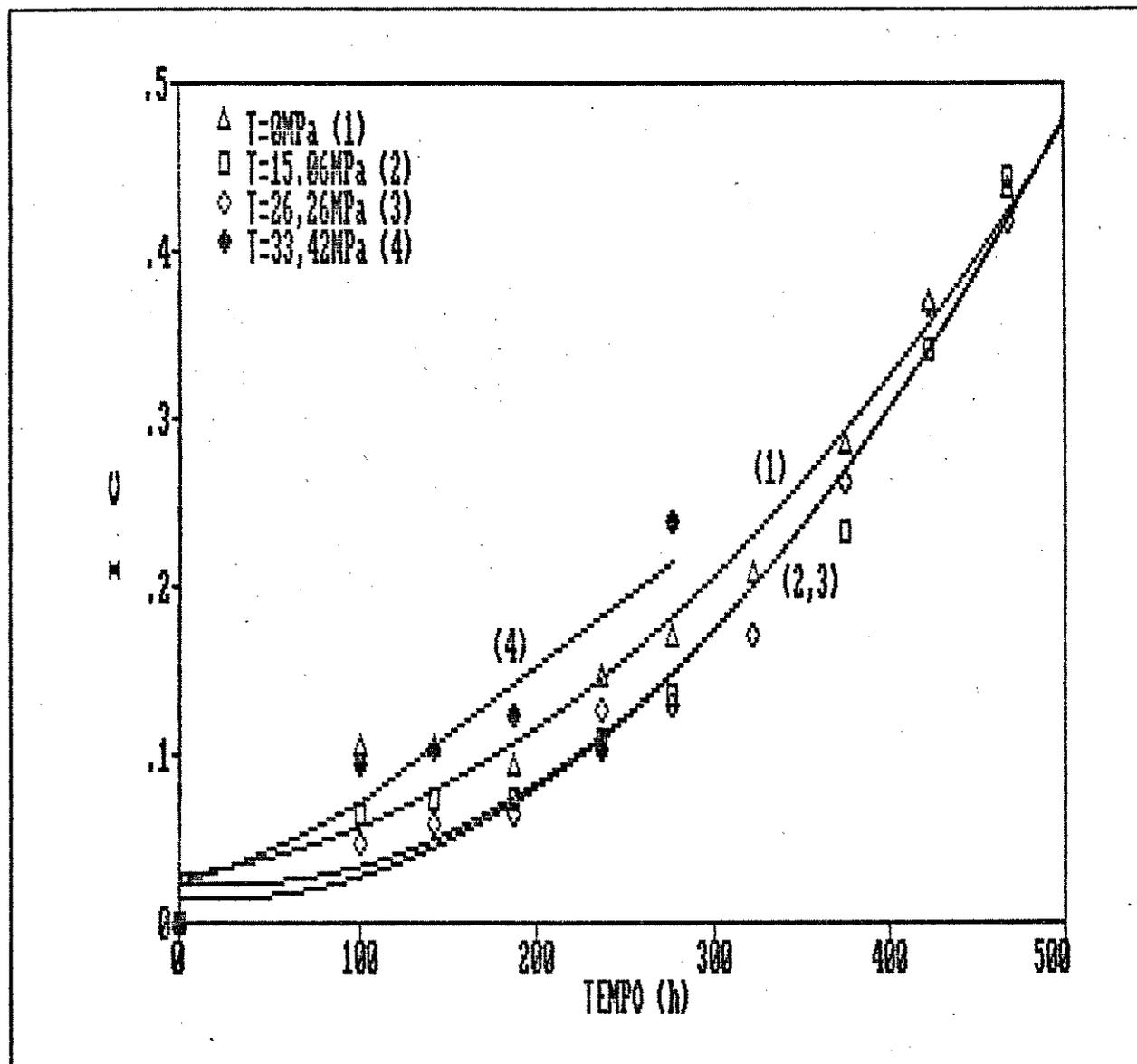


Gráfico 19: índice de carbonila (ABS1705cm⁻¹/ABS970cm⁻¹) em função do tempo de irradiação de polipropileno 6531 (orientado, $\lambda=3$), sob tensão mecânica, a 27°C.

medida em que se correlaciona oxidação e degradação (ou deterioração nas propriedades mecânicas) como fenômenos íntima e diretamente associados. Isto é correto, mas devemos considerar que o índice de carbonila é apenas um indicador de oxidação.⁸³ Assim, por exemplo, polímeros com pequena oxidação poderiam sofrer

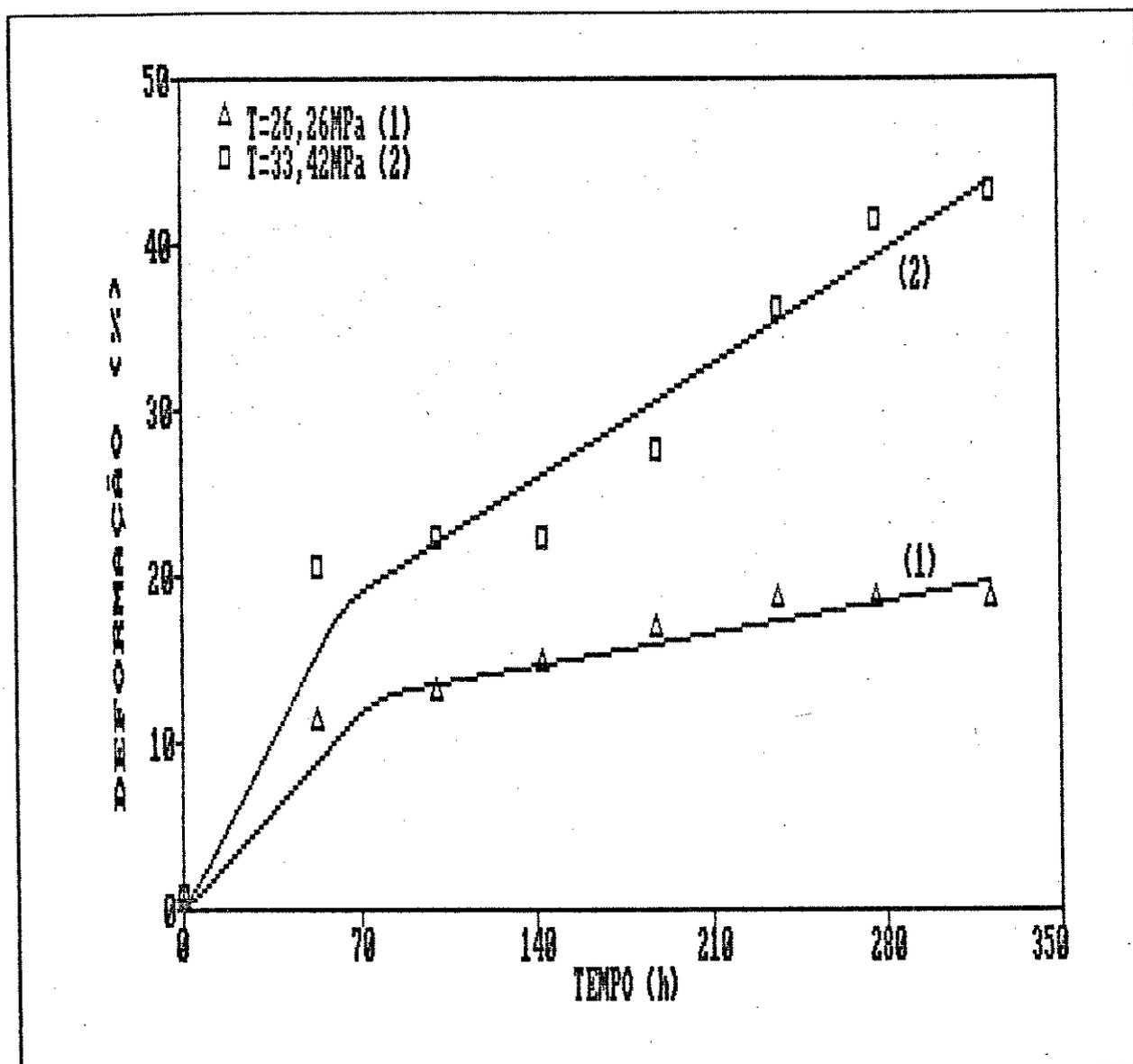


Gráfico 20 : Deformação de amostras de PPort irradiadas sob tensão mecânica a 27°C, durante o processo de irradiação.

drásticas reduções em suas propriedades mecânicas, ou ainda, a situação inversa, oxidação em grande extensão resultar em pequenas alterações nestas propriedades.

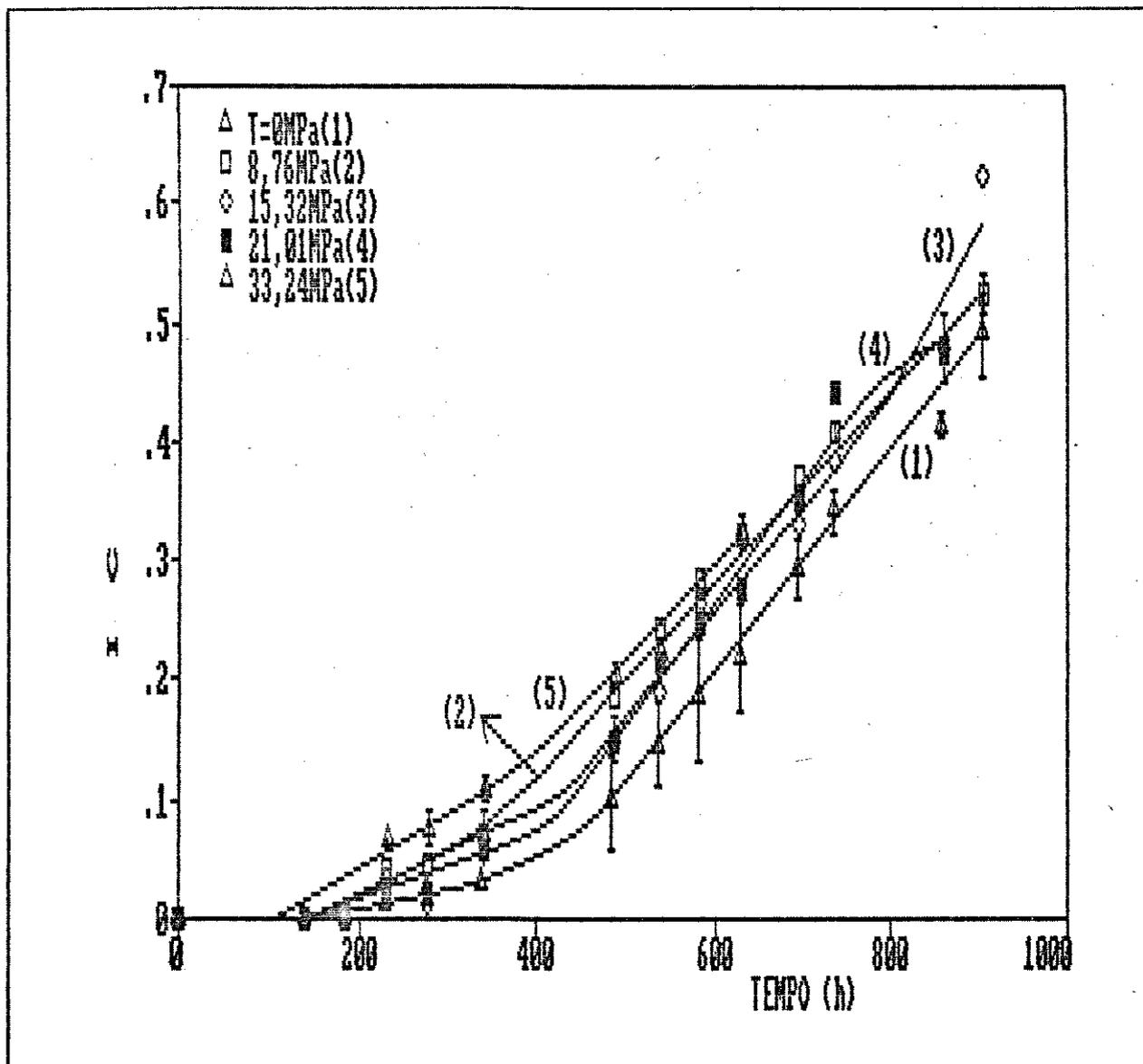


Gráfico 21 : índice de carbonila (ABS1705cm⁻¹/ABS1166cm⁻¹) em função do tempo de irradiação de polipropileno 6531 (orientado, λ=3), sob tensão mecânica, a 22°C.

A nova situação gerada na irradiação de PPort a 22°C, qual seja, maior tempo de ruptura das amostras associado a um elevado índice de carbonila exige uma análise complementar dos resultados. Ao se reduzir a temperatura, diminui também a

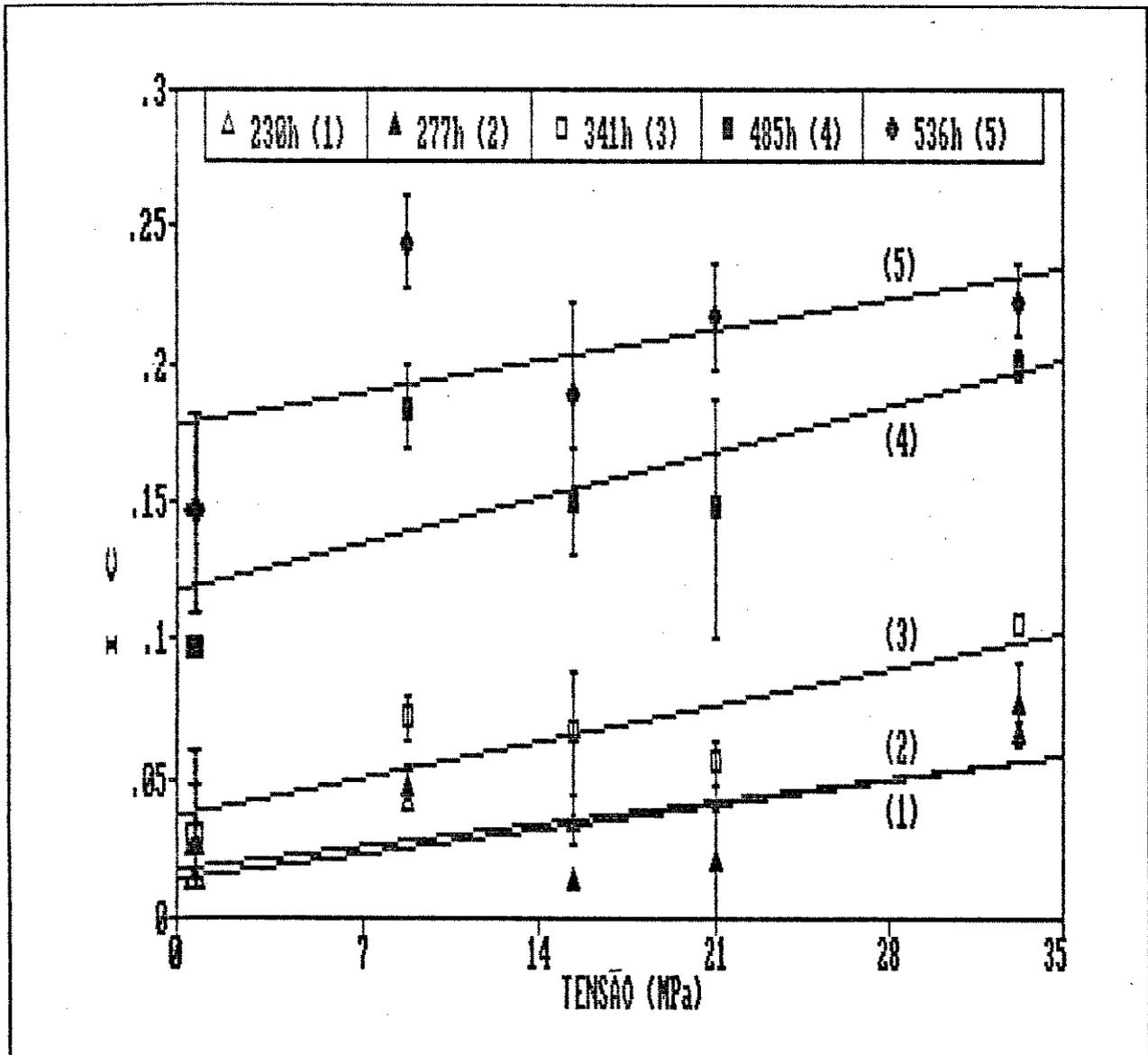


Gráfico 22A: Índice de carbonila (ABS1705cm⁻¹/ABS1168cm⁻¹) em função da tensão mecânica aplicada a PP6531 (orientado, λ=3), para diferentes tempos de irradiação a 22°C.

probabilidade de ocorrência de processos físicos de relaxação, o que deveria gerar maior degradação química via ruptura de cadeias. Isto estaria em acordo com o maior IC observado, mas em desacordo com a maior durabilidade do polímero. Assumindo-se a inexistência

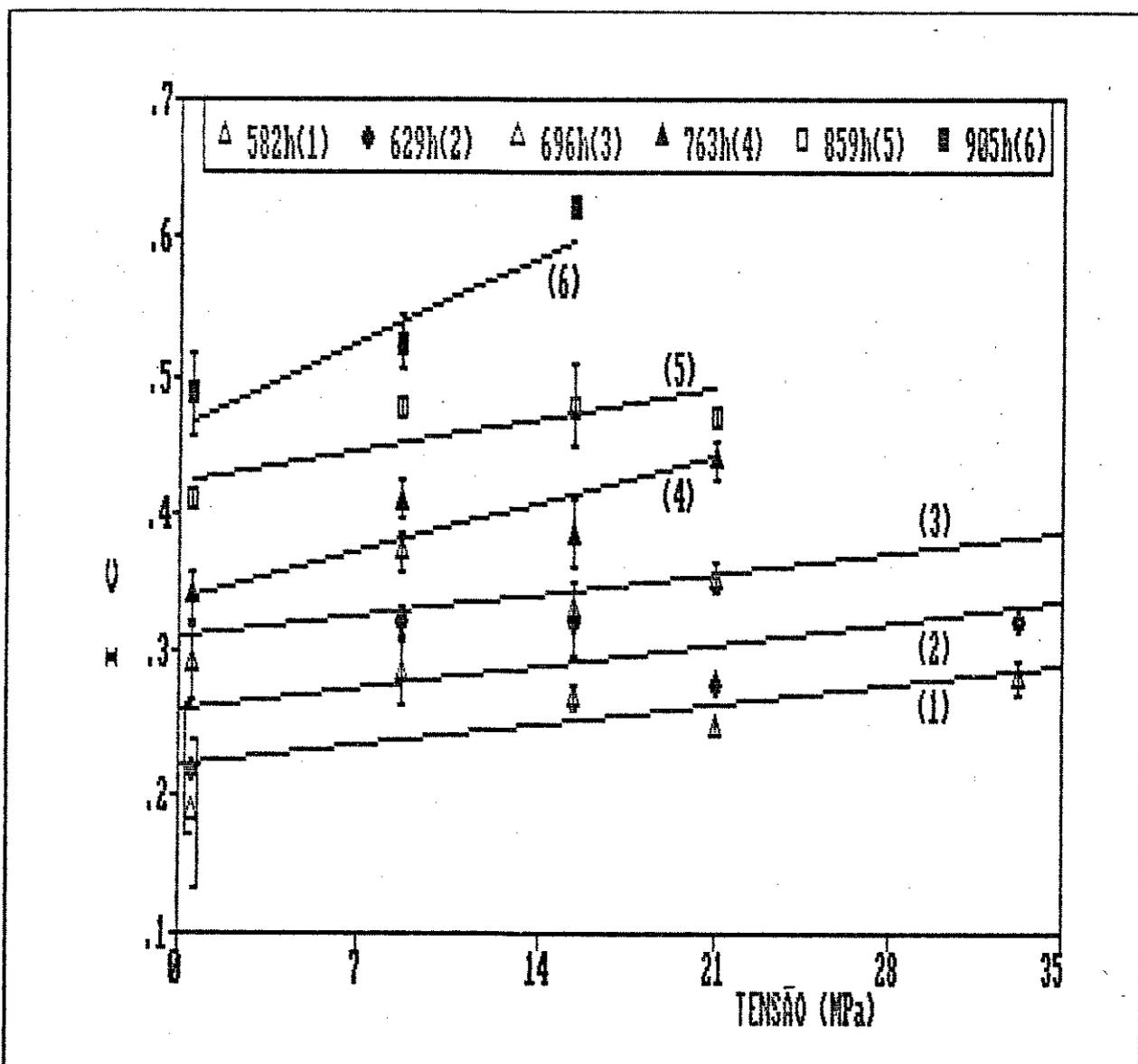


Gráfico 22B: índice de carbonila (ABS1705cm⁻¹/ABS1166cm⁻¹) em função da tensão mecânica aplicada a PP6531 (orientado, λ=3) para diferentes tempos de irradiação, a 22°C.

de diferenças morfológicas entre as amostras irradiadas a 27°C e aquelas irradiadas a 22°C, todas as possibilidades baseadas neste campo devem ser descartadas (difusão de oxigênio, estereoquímica e reatividade, etc).

Uma comparação mais atenta dos Gráficos 18 e 21 permite as seguintes constatações: na irradiação a 27°C mantiveram-se as tendências já observadas e discutidas com relação ao efeito da tensão mecânica na foto-oxidação de PP com baixa orientação. Na irradiação a 22°C, entretanto, pela primeira vez todas as amostras tensionadas apresentaram maiores valores de IC do que aquelas não tensionadas. Isto vem de encontro à observação comumente encontrada na literatura, de que processos degradativos com mais de um agente de iniciação são extremamente dependentes das condições experimentais e das características do polímero. Além disto, pode ser uma manifestação inequívoca de degradação mecânica associada à fotolítica, uma vez que, nestes processos em que atuam diferentes formas de iniciação, a atenuação de uma destas formas, via de regra leva ao incremento relativo da importância da outra forma de iniciação. Neste caso, a redução de temperatura atenuou predominantemente a iniciação fotolítica e os processos físicos de relaxação, permitindo que fosse observada com melhor clareza a contribuição da degradação mecânica.

Retomando a questão do valor final de IC das amostras irradiadas a 22°C, estas podem ter atingido tais valores mantendo-se a durabilidade do polímero de acordo com as seguintes possibilidades:

-de acordo com Rapoport ⁴¹ na região de deformação elástica, tanto a velocidade de propagação quanto a velocidade de terminação diminuem sob aplicação de tensão mecânica. Diminui também a formação de hidroperóxidos na mesma situação (degradação oxidativa de PP a 130°C). A magnitude destas reduções e suas combinações poderiam gerar uma situação de formação de carbonilas de maior estabilidade, justificando-se assim sua maior concentração final.

-outra possibilidade é a alteração do espectro de emissão da fonte como consequência da diminuição de temperatura. Isto poderia resultar em menor decomposição fotolítica das carbonilas.

-e, finalmente, a hipótese de que, reduzidas as possibilidades de relaxação física (pela diminuição de temperatura), o rompimento das cadeias termine por provocar uma reorganização (cristalização) da fase amorfa que resulte em maior durabilidade do polímero.

4.2.7

Relaxação de tensão de polipropileno 6531U
sob irradiação com simulador solar

O estudo sobre foto-degradação de polímeros por vezes se confunde com o de oxidação destes materiais. É usual a adoção do índice de carbonila para quantificar a degradação, como fizemos neste trabalho. Este índice, entretanto, pode ter uma validade restrita: é possível continuar-se a determiná-lo mesmo quando o polímero apresenta alto grau de degradação/deterioração em suas propriedades físicas, ou seja, inutilizado como um material. Mesmo dentro de uma faixa de oxidação válida (com a manutenção das propriedades do polímero), não há necessariamente uma boa correlação entre IC e degradação das propriedades mecânicas. Assim, tornou-se necessária uma avaliação das propriedades mecânicas em função do tempo de irradiação nos trabalhos realizados nesta área. ^{20,84}

Neste trabalho optamos por uma metodologia adicional em termos de análise mecânica. Os resultados apresentados até agora foram obtidos em uma situação quase-estática, dado que as amostras foram submetidas a uma tensão mecânica constante durante toda a irradiação. Assim, buscando uma situação dinâmica do ponto de vista mecânico, primeiramente realizamos ensaios de relaxação de tensão de filmes de PP e PPort com e sem irradiação simultânea.

Amostras de polipropileno contendo Tinuvin foram irradiadas com um simulador solar, a partir do momento em que eram submetidas a uma força inicial de 16,66MPa (velocidade de deslocamento da travessa igual a 5mm/min). Este valor inicial da força aplicada foi escolhido por estar situado na faixa de deformação elástica do polímero, e por não ocasionar a formação de pescoço ("necking") durante o experimento de relaxação de tensão.

Os resultados obtidos são mostrados no Gráfico 23, e indicam que há pequena diferença entre amostras irradiadas e não

irradiadas, a qual, em nossa avaliação deve-se puramente a efeitos térmicos, e não fotolíticos ou foto-mecânicos. Esta posição baseia-se na precariedade do controle de temperatura (refrigeração ambiental) e na alta potência da fonte (1000W).

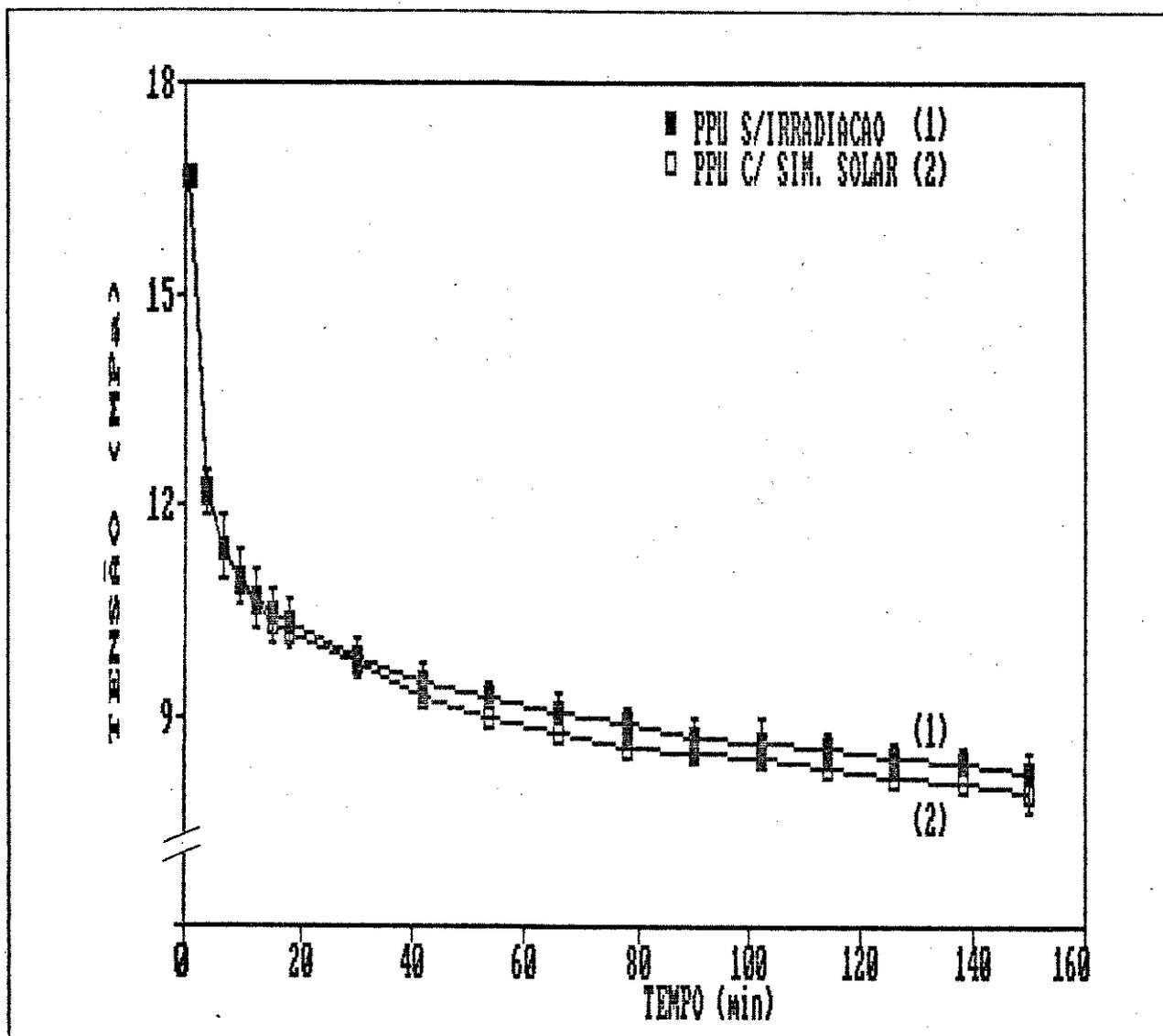


Gráfico 23: Relaxação de tensão de polipropileno/Tinuvin a 23°C, em função do tempo (0-150min), sem (1) e com (2) irradiação com simulador solar.

4.2.8

Relaxação de tensão de polipropileno
6531 sob irradiação UV

Amostras de polipropileno 6531 (sem fotoprotetores) em sua forma original e orientadas foram submetidas a ensaios de relaxação de tensão sob irradiação UV

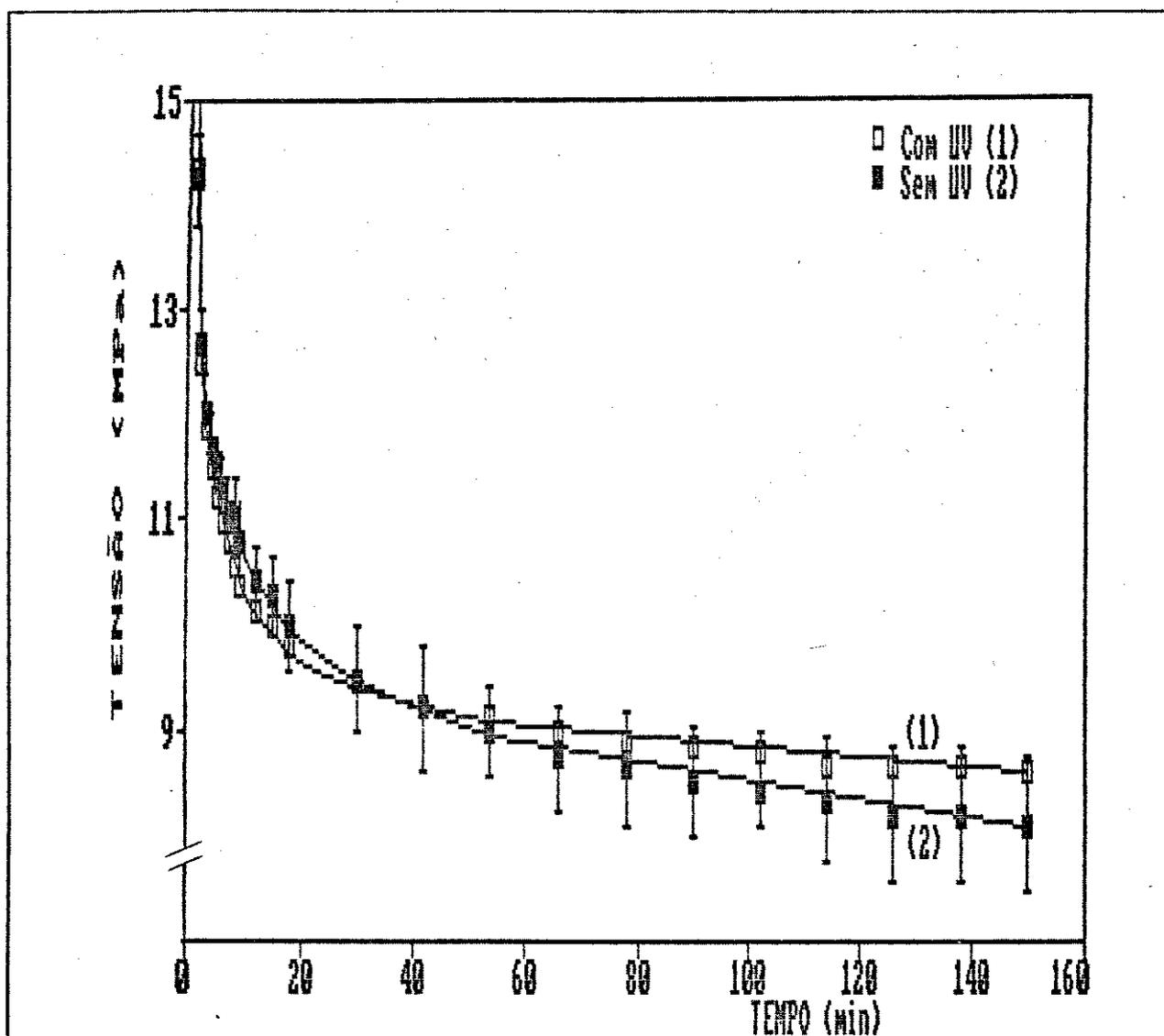


Gráfico 24: Relaxação de tensão de polipropileno 6531 em função do tempo (0-150min), com (1) e sem (2) irradiação UV, termostaticada a 26°C.

Tensão inicial = 16,66MPa

(fonte Philips HPLN125W) interpondo-se um filtro de vidro entre fonte e amostra. No primeiro caso foi aplicada uma tensão de 16,66MPa e no segundo (PP orientado, $\lambda=3$), uma tensão de 107,1MPa. Em ambos os casos, a velocidade de deslocamento da travessa da máquina de ensaios foi de 5mm/min. Os resultados obtidos são apresentados nos Gráficos 24 e 25. Para a construção

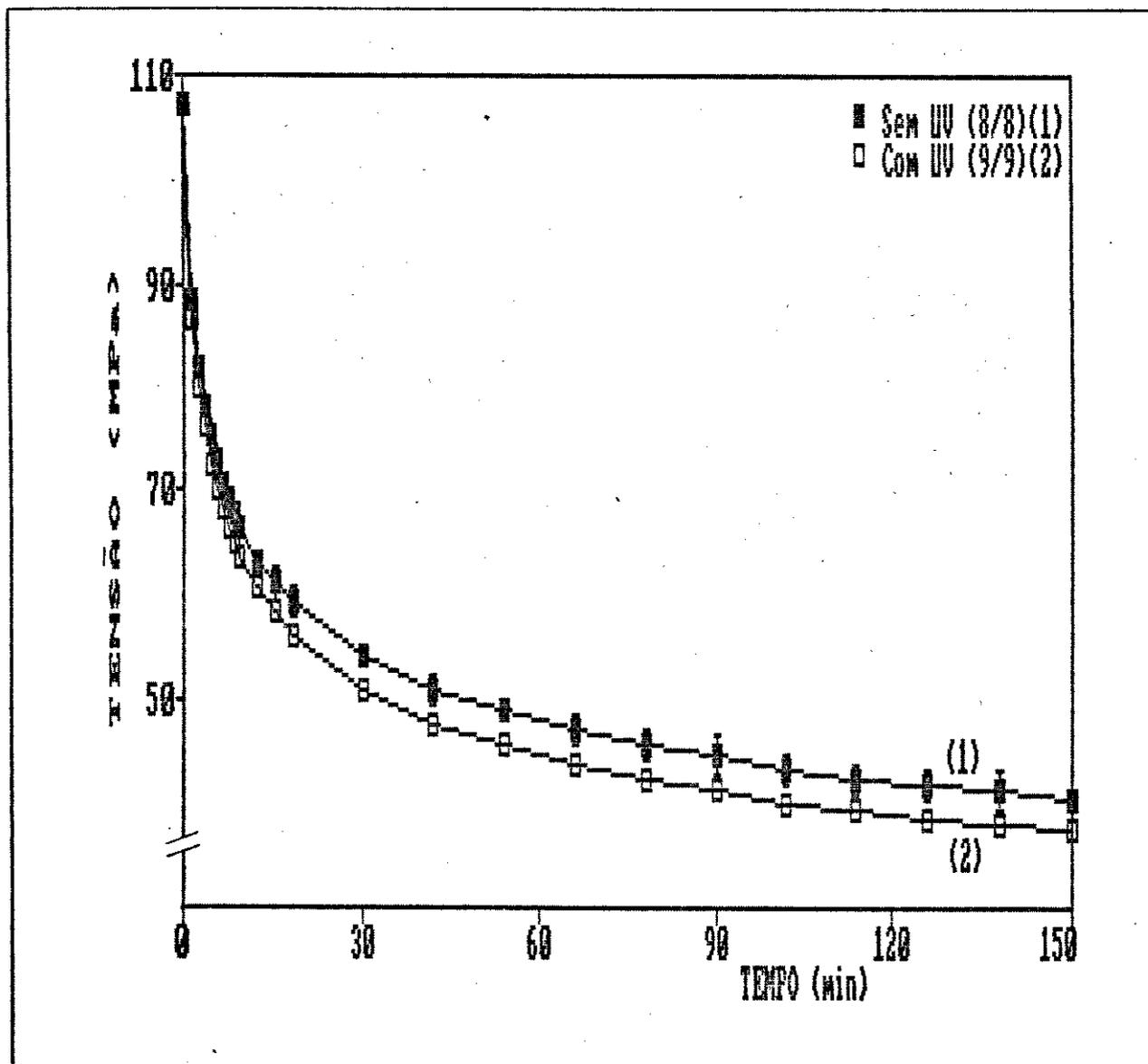


Gráfico 25: Relaxação de tensão de polipropileno 6531 orientado ($\lambda=3$) em função do tempo (0-150min), sem (1) e com e com (2) irradiação UV, a 26°C.
Tensão inicial = 107,1 MPa

de cada uma destas curvas foram ensaiadas 8 a 9 amostras (2º dígito entre parênteses na identificação das curvas, nos gráficos). No cálculo de cada curva média o critério de seleção adotado foi o da tensão final (150min): feita a média e calculado o desvio padrão, descartaram-se as amostras cujo valor final de tensão se encontravam fora do desvio. Para PPort todas as amostras foram aproveitadas enquanto para PP isto não aconteceu. Outro critério de seleção possível seria a deformação correspondente à tensão inicial (16,66MPa). Utilizando-se este critério, as curvas para PPort mantêm posições relativas idênticas, enquanto para PP ocorrem algumas mudanças: o desvio padrão diminui nos estágios iniciais do processo e aumenta no final do mesmo. Adicionalmente, o cruzamento das curvas se mantém, mas é deslocado da posição de 30 minutos (Gráfico 24) para 120 minutos.

Tanto para PP com baixa orientação quanto para PPort observa-se uma maior relaxação de tensão nos 30 minutos iniciais, indicando a ocorrência de processos fotoquímicos e/ou fotomecânicos. A partir deste tempo (30 minutos), o PPort irradiado mantém um processo de relaxação idêntico ao das amostras não irradiadas. Por outro lado, embora os pontos da curva tenham um desvio padrão elevado, PP com baixa orientação ao ser irradiado mostra a tendência de relaxar mais lentamente do que as amostras não irradiadas, mesmo no intervalo de tempo relativamente curto de realização destes ensaios.

Os resultados de PPort estão de acordo com aqueles obtidos por Ito e colaboradores⁸⁵ para relaxação de tensão de EPDM acelerado por irradiação γ .

Com relação aos resultados obtidos para PP com baixa orientação, mesmo dentro do elevado erro experimental, acreditamos que inicialmente ocorram processos fotoquímicos e/ou fotomecânicos geradores de radicais livres. Estes podem reagir entre si posteriormente formando estruturas reticuladas na superfície com menor tendência a relaxar mecânicamente. Esta interpretação baseia-se no fato de que a reticulação é possível

nos estágios iniciais da foto-oxidação de PP. Esta possibilidade também foi demonstrada para EPDM por Landi e Easterbrook. ⁸⁶

A análise por espectrofotometria IV das amostras de PP e PPort submetidas a estes processos de relaxação de tensão não indicou a presença de compostos carbonílicos ou outras alterações espectrais.

4.2.9

Ensaio de tensão/deformação de PP6531 sem Tinuvim sob irradiação simultânea com UV

Com o objetivo de verificar o efeito conjunto de irradiação UV e tensão mecânica (dinâmica) aplicados simultaneamente sobre polímeros (PP), realizamos ensaios de tensão/deformação na máquina de ensaios ao mesmo tempo em que se realizava a irradiação da amostra utilizando uma fonte Philips HPLN com 125W de potência.

Estes ensaios foram concebidos a partir da hipótese de que a irradiação teria a capacidade de diminuir a tensão de escoamento de PP com baixa orientação. Esta hipótese tornou-se factível a partir dos resultados de foto-oxidação de PP sob tensão mecânica constante, onde o escoamento plástico ocorreu sob tensões muito menores (6,54 - 13,02MPa) do que aquela determinada a partir da curva de tensão/deformação do polímero (>15MPa). Além disso, isto foi confirmado pela comparação daquelas amostras com as submetidas à degradação mecânica estática (secção 4.2.5), onde o escoamento plástico ocorreu em tempos muito maiores do que nas amostras irradiadas sob tensão mecânica constante.

Todos os experimentos foram realizados a 26°C (termostatizados). Curvas completas de tensão/deformação nem sempre foram possíveis de se obter devido às restrições dimensionais da câmara termostatizada e da própria máquina de ensaios. Uma vez colocada a amostra na posição de ensaio, a fonte UV foi alinhada em direção ao centro da mesma (posição central do

"pescoço" do filme), sendo seu feixe liberado para atingir a mesma no instante em que o deslocamento da travessa da máquina de ensaios faz com que se inicie a aplicação da tensão mecânica sobre o filme. A posição da fonte UV é mantida constante durante todo o experimento, ou seja, à medida em que o ensaio se processa e o filme é deformado a irradiação não ocorre mais no centro da amostra. No capítulo sobre a parte experimental foi apresentado o esquema completo para a realização do ensaio.

Nos Gráficos 26 e 27 são apresentados os resultados de ensaios de tensão/deformação de PP6531 e PP6531 orientado ($\lambda=3$) ensaiados(5mm/min)/irradiados a 26°C.

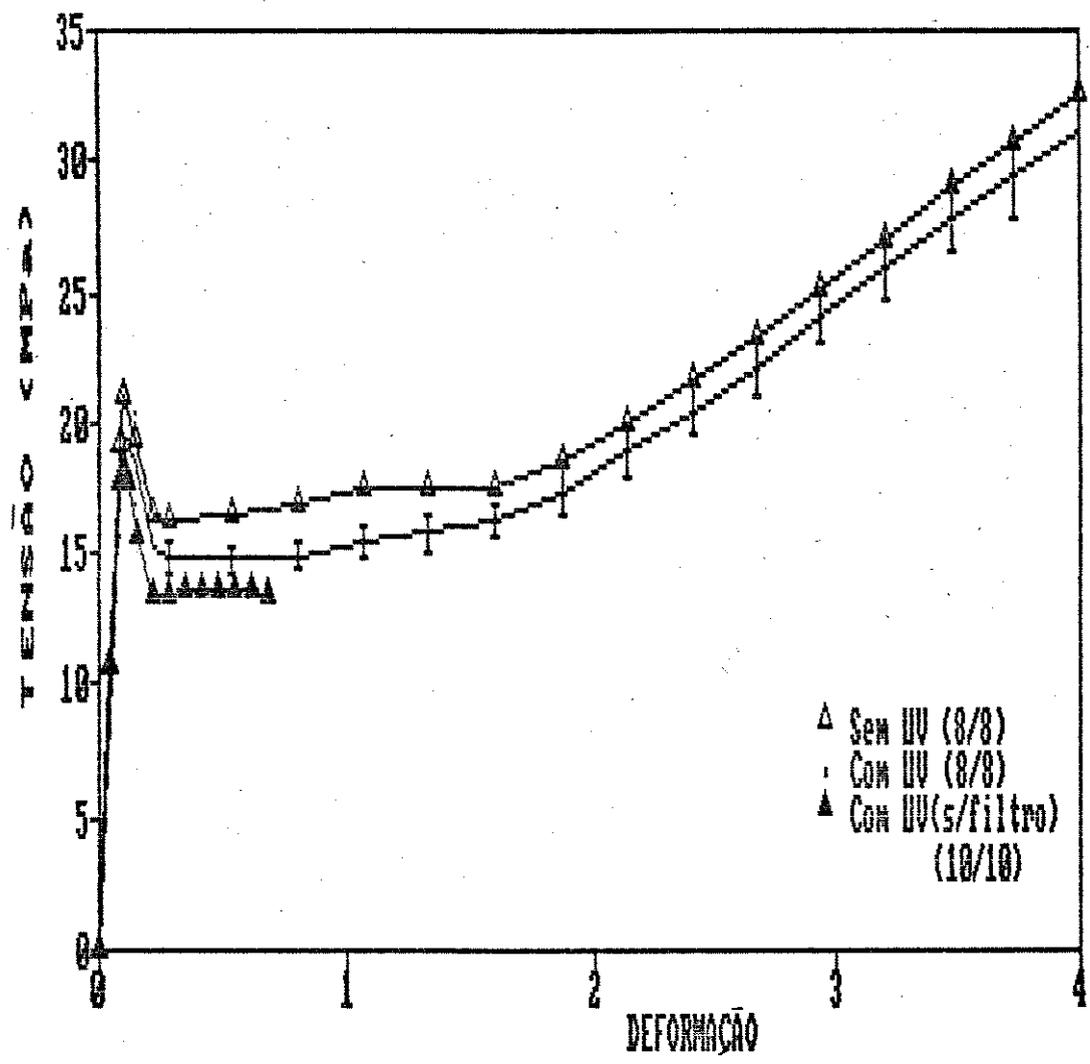


Gráfico 26: Curvas de tensão/deformação de polipropileno 6531 com e sem a ação de luz ultra-violeta (média de oito amostras), e com UV sem a interposição de janela de vidro entre fonte e amostra (10 amostras). Veloc. de ensaio=5mm/min. T=26°C.

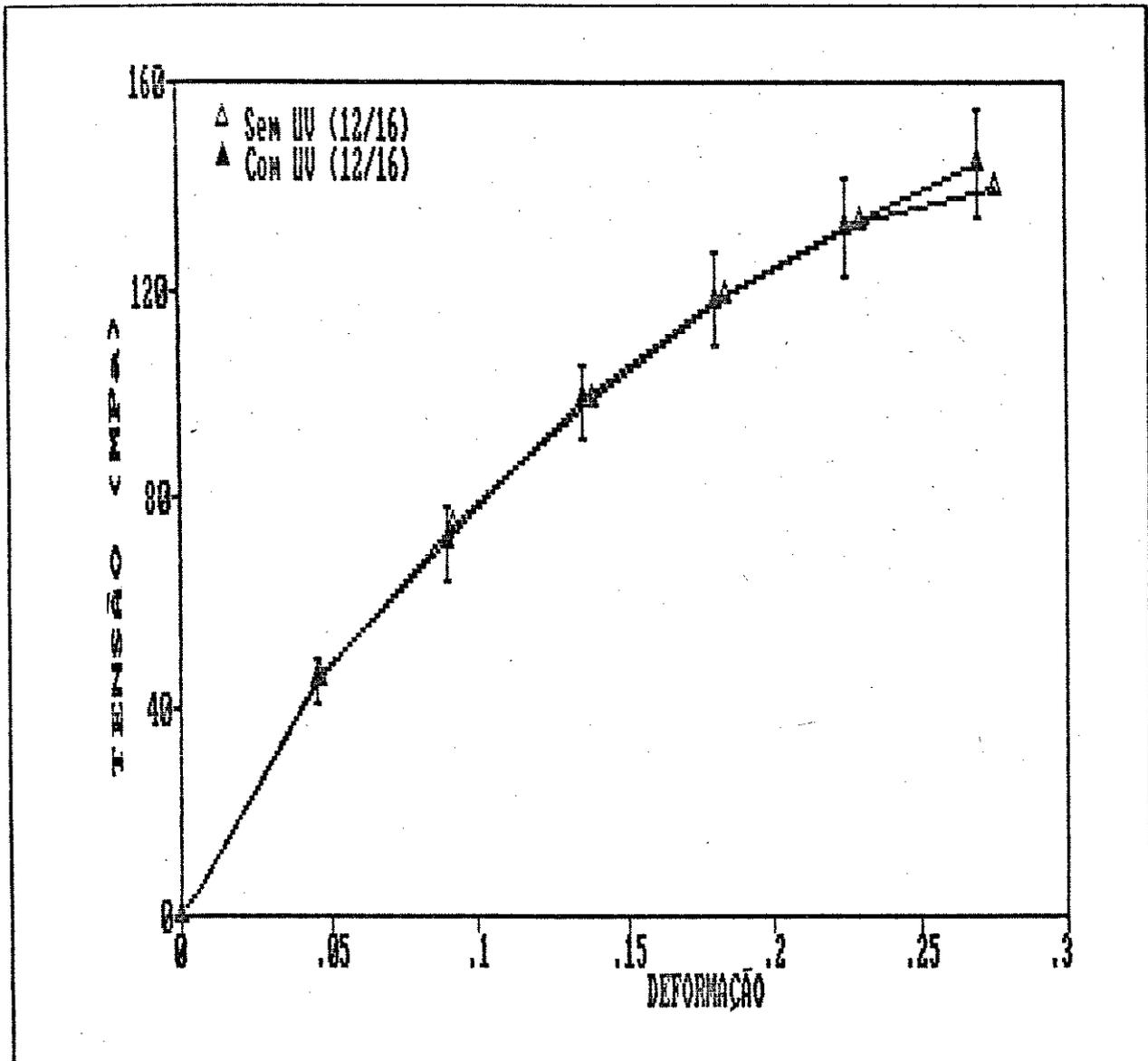


Gráfico 27: Curvas de tensão/deformação de filmes de polipropileno 6531 orientado ($\lambda=3$) com (16 amostras) e sem (16 amostras) a ação de luz ultra-violeta. Velocidade de ensaio = 5mm/min, T=26°C

Para PPort não se observam diferenças entre as amostras irradiadas e as não irradiadas. O mesmo não ocorre para PP com baixa orientação. A diferença de comportamento entre os dois tipos de polímero não pode ser atribuída à diferenças no tempo em que ficaram sendo ensaiadas e irradiadas, uma vez que os valores de L_c dos dois grupos de amostras foram similares, e a uma deformação de 0,28 (deformação máxima atingida por PPort) PP já havia ultrapassado o ponto de escoamento, que é onde se observa o principal efeito de irradiação neste polímero. Com efeito, em PP pouco orientado a tensão de escoamento é afetada pela irradiação UV. Coerentemente, a retirada do filtro de vidro (e conseqüente maior intensidade de irradiação sobre o filme) diminui ainda mais a tensão de escoamento. Aparentemente, a variação de tensão observada no início da curva se mantém ao longo da curva de tensão/deformação, fato este de difícil interpretação dado o elevado fluxo de material.

A análise da diminuição na tensão de escoamento de PP deve considerar que a aplicação de tração mecânica retira o sólido de seu estado estacionário desestruturando sua fração amorfa. Neste processo, é possível ocorrer ruptura mecânica das cadeias mais tensionadas, gerando radicais livres cuja transferência intermolecular pode ser acelerada pelo transporte de matéria. Caso se formem peróxidos (principalmente superficiais), a irradiação com luz UV pode incrementar sua velocidade de decomposição e transferência intermolecular, resultando ao final num maior número de rupturas de cadeia. Sob este aspecto, a probabilidade de ruptura mecânica é maior quanto maior a cadeia sob tensão. Se considerarmos que estes filmes foram térmica e mecânicamente processados, a geração de grupos cromóforos por ocasião do processamento tenderia a ser mais significativa em cadeias mais longas, as quais, em um ensaio de tensão/deformação desempenham mais eficientemente a oposição à força aplicada (resistência à desestruturação da fase amorfa). Esta seria uma alternativa para explicar os resultados obtidos nos ensaios de tensão/deformação. Em oposição a esta alternativa existe o fato de que não detectamos via espectrofotometria IV a presença de tais

grupos (tipicamente carbonilas, ésteres e hidroxilas).

Os ensaios relatados nas páginas anteriores foram realizados utilizando-se uma velocidade de deslocamento da travessa da máquina de ensaios igual a 5mm/min. Segundo as normas ASTM esta velocidade é muito baixa para caracterização de filmes. Assim, optamos por ampliar estes resultados através da adoção de diversas velocidades de deslocamento da travessa, sempre comparando amostras submetidas à irradiação ou não. Estes novos ensaios também foram realizados a $26(\pm 0,5)^{\circ}\text{C}$, restringindo-se a um alongamento máximo de 15mm (ou a uma deformação de 21,1%), e sem a utilização de filtro de vidro entre a amostra e a fonte (distância entre as mesmas igual a 100mm).

Na faixa de velocidades entre 1 e 60mm/min utilizamos um registrador gráfico para traçar as curvas de tensão/deformação. Os resultados de cada conjunto de ensaios realizados nestas condições são mostrados nos Gráficos 28A, 28B e 28C. No Gráfico 29 são apresentados os resultados de tensão de escoamento versus a velocidade de ensaio.

Para a construção destes gráficos adotou-se o seguinte procedimento: uma vez realizados os ensaios sob as condições especificadas, foi realizado o cálculo da média de tensão de escoamento. As amostras cujos valores de tensão de escoamento ficaram fora da faixa de erro (média $\pm (\sigma-1)$) foram desconsideradas na elaboração da curva média para cada velocidade de ensaio.

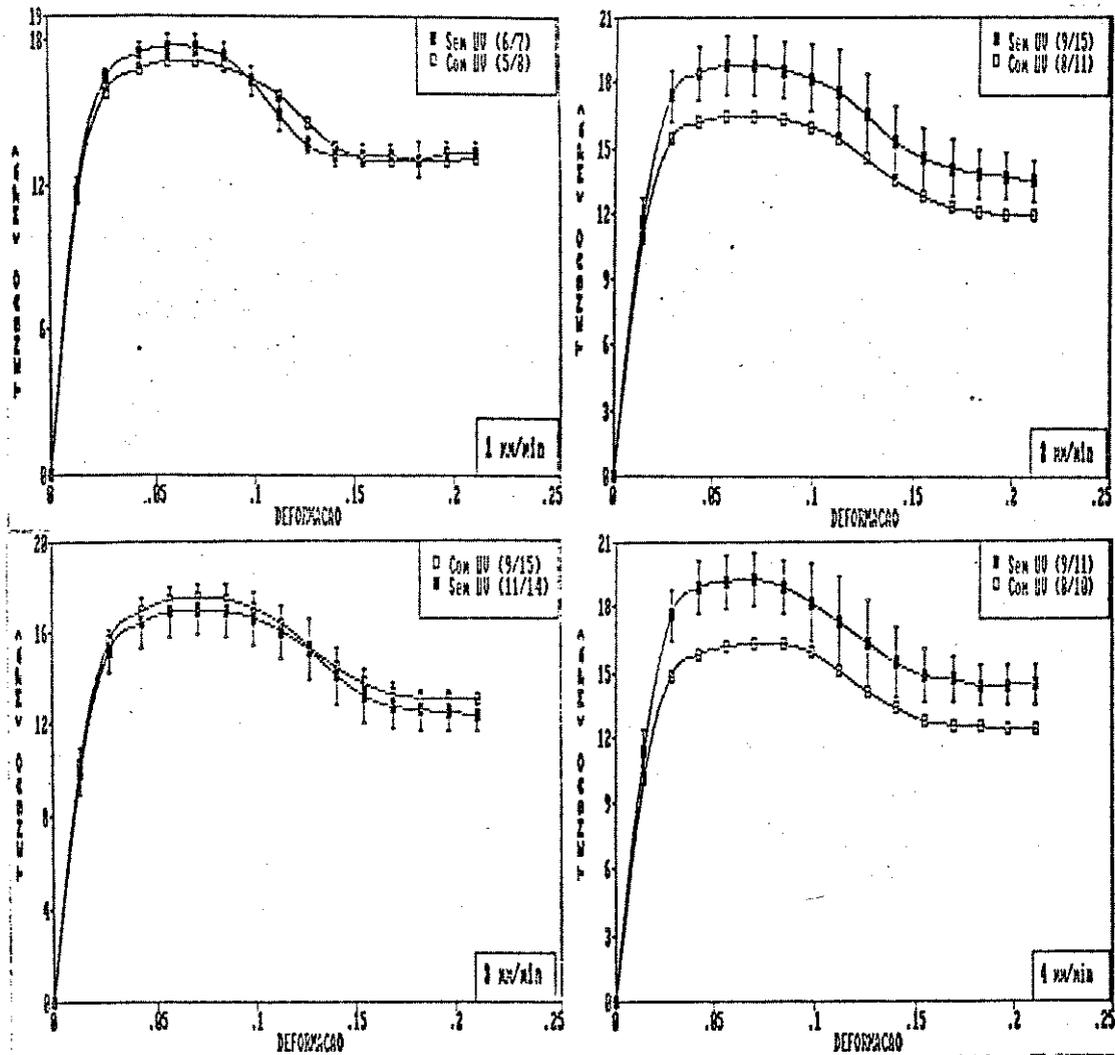


Gráfico 28A: Curvas de tensão/deformação de PP6531 (espessura de 0,05mm) sob irradiação UV ou não, realizadas nas velocidades de: 1, 2, 3, e 4mm/min. Os valores entre parênteses após a identificação de cada curva correspondem ao número de amostras consideradas para o cálculo/número total de amostras ensaiadas.

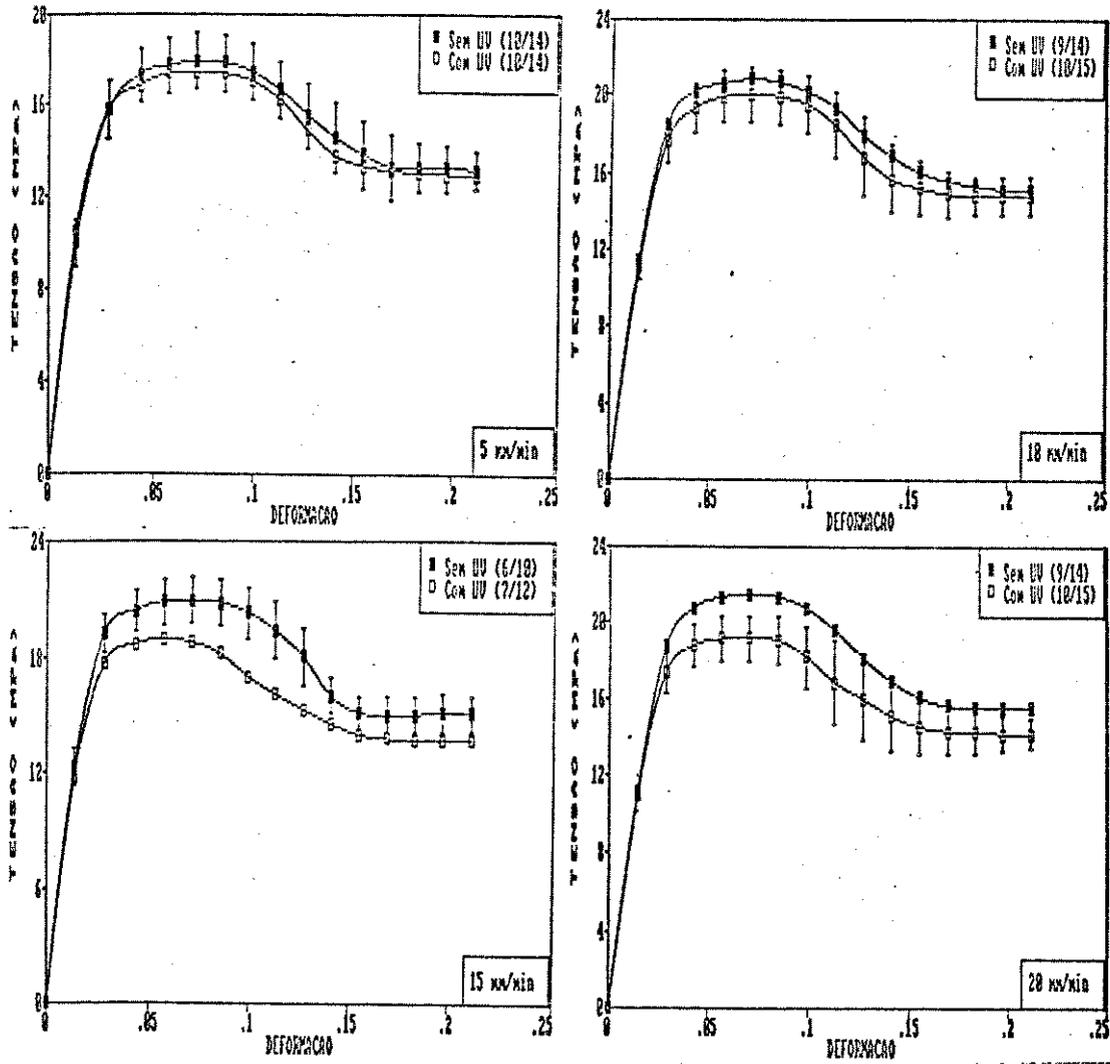


Gráfico 28B: Curvas de tensão/deformação de polipropileno 6531 (esp.=0,05mm), sob irradiação UV ou não, realizadas nas velocidades de: 5, 10, 15 e 20mm/min. Os números entre parenteses correspondem a: número de amostras consideradas/número total de amostras.

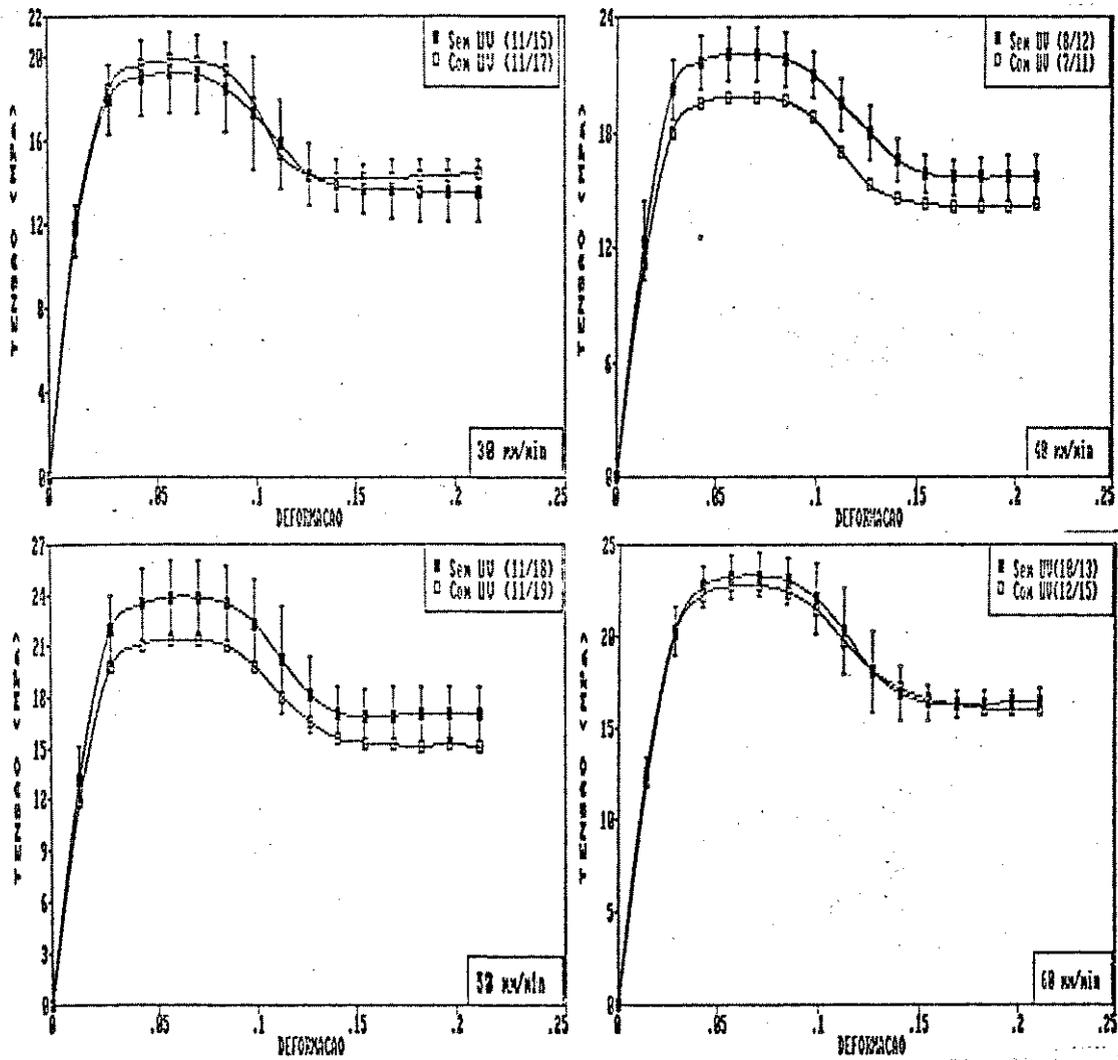


Gráfico 28C: Curvas de tensão/deformação de polipropileno 6531 (esp.=0,05mm), sob irradiação UV ou não, realizadas nas velocidades de: 30, 40, 50 e 60mm/min. Os números entre parenteses correspondem a: número de amostras consideradas/número total de amostras.

Os resultados apresentados no Gráfico 29 confirmam aqueles mostrados no Gráfico 26, quais sejam, de que há uma efetiva redução na tensão de escoamento de PP com baixa orientação, quando ensaiado mecânicamente sob luz UV.

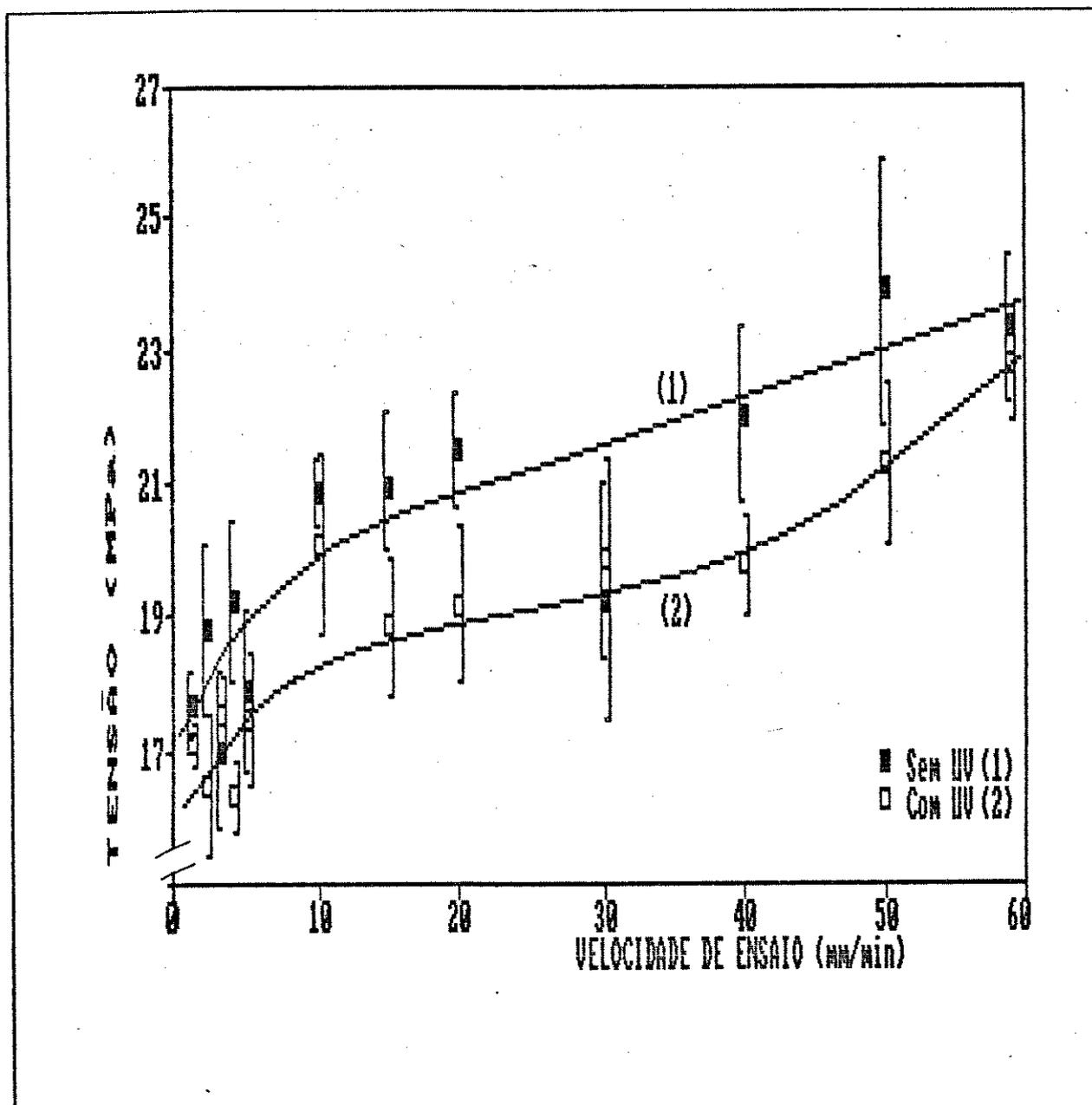


Gráfico 29: Variação da tensão de escoamento em função da velocidade de ensaio e da irradiação simultânea com UV, para polipropileno 6531.

Esta diferença é mais acentuada na faixa de velocidades entre 15 e 50mm/min. Isto pode ser atribuído ao equilíbrio entre a energia mecânica fornecida ao sistema,

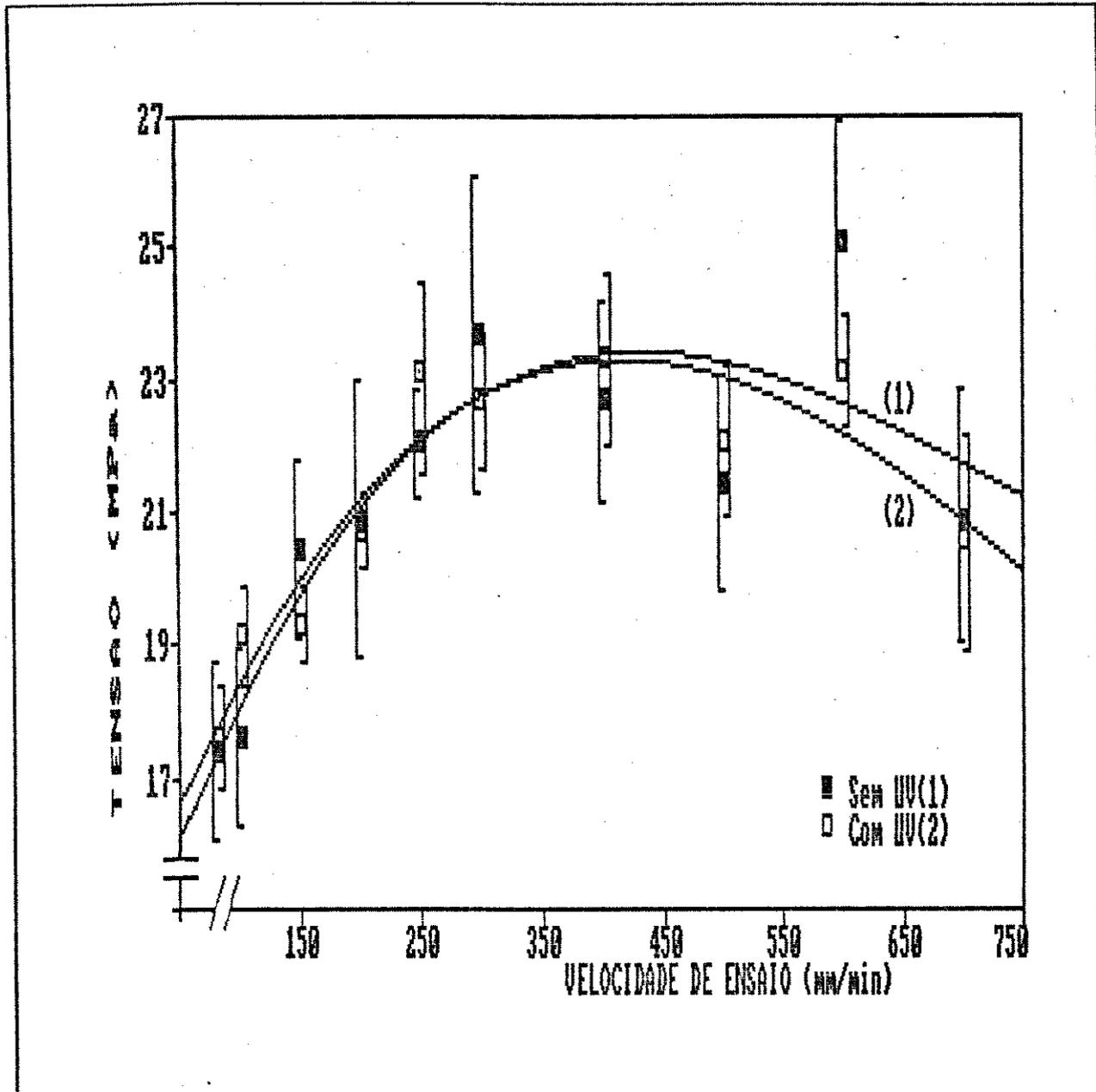


Gráfico 30: Variação da tensão de escoamento em função da velocidade de ensaio e da irradiação simultânea com UV, para polipropileno 6531.

acumulada sob a forma de energia elástica e a ocorrência de processos de dissipação e relaxação físicas desta energia, os quais competem com os processos químicos de relaxação (ruptura de cadeia de origem mecânica, fotoquímica ou fotomecânica). Em velocidades baixas os processos de relaxação física (fluxo) tem maior probabilidade de ocorrência do que em velocidades maiores, quando o acúmulo de energia elástica é maior, favorecendo os processos químicos.

Também trabalhamos em uma faixa mais alta de velocidade de deslocamento da travessa, entre 80 e 700mm/min, sob as mesmas condições experimentais dos ensaios anteriores, com a aquisição das curvas sendo realizada através de um microcomputador interfaceado à máquina de ensaios. Os resultados de tensão de escoamento em função da velocidade de ensaio são apresentados no Gráfico 30.

Observa-se que em velocidades mais elevadas não existem diferenças na tensão de escoamento entre amostras irradiadas e não irradiadas, dentro do erro experimental. Isto se justifica pela alta velocidade do processo de deformação (ensaio de curtíssima duração; por exemplo, na velocidade de 500mm/min, o tempo de ensaio é de 1,8 segundos), o que reduz a probabilidade de ocorrência de reações fotoquímicas ou fotomecânicas (reações fotolíticas em cadeias tensionadas).

Detectamos, por outro lado pequenas variações nos valores de módulo nas amostras irradiadas, em relação às não irradiadas. Estes resultados são apresentados no Gráfico 31. Estas variações podem estar associadas a efeitos fotoquímicos ou fotomecânicos ocorrendo em pequena extensão durante o processo. A impossibilidade de calcularmos os desvios padrão de cada ponto restringe a validade destes resultados.

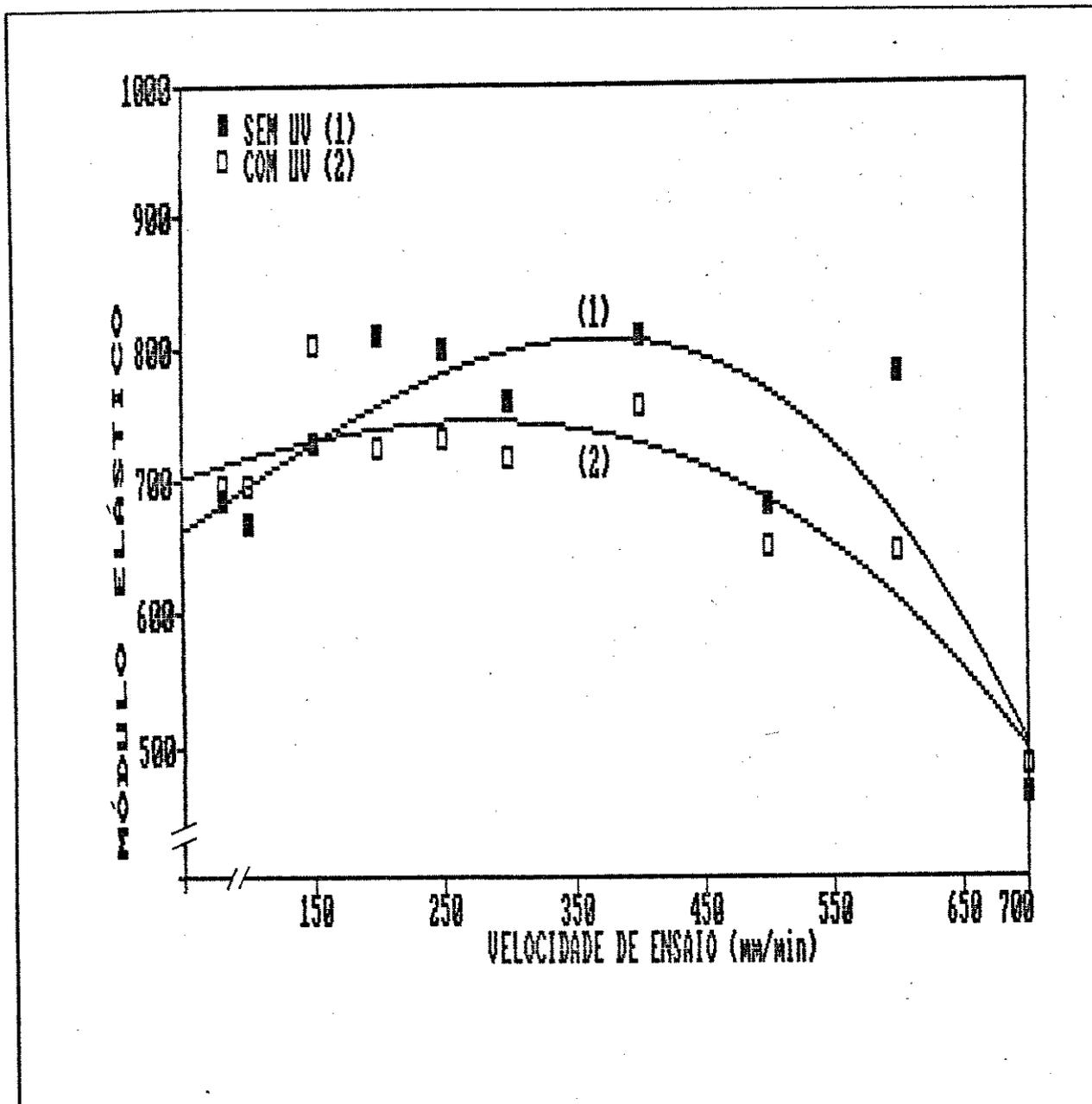


Gráfico 31: Variação do módulo em função da velocidade de ensaio e da irradiação simultânea com UV, para polipropileno 6531.

4.2.10**Propriedades mecânicas de PP6531 irradiado sob tensão mecânica**

Para completar este estudo envolvendo propriedades físico-mecânicas, realizamos uma série de irradiações de filmes de PP (com baixa orientação) sob tensão, após o que as amostras foram ensaiadas (curva tensão/deformação) até a ocorrência de ruptura. Para a realização deste experimento adotamos condições mais drásticas de irradiação (ausência do filtro de vidro), de forma a tornar o experimento exequível (via formação mais rápida de carbonilas e maior degradação).

A caracterização mecânica dos filmes foi realizada na máquina de ensaios, com velocidade de deslocamento da travessa de 100mm/min, determinando-se os valores de tensão e deformação no escoamento, tensão e deformação na ruptura, e módulo.

As irradiações foram realizadas durante períodos de 2, 4, 6 e 8 horas, a 22°C, submetendo-se as amostras a tensões entre zero e 15MPa.

Nos Gráficos 32, 33 e 34 são apresentados os resultados obtidos com amostras irradiadas durante 2 horas. Nos Gráficos 35, 36 e 37 são mostrados os resultados correspondentes à irradiação durante 4 horas; nos Gráficos 38, 39 e 40 os resultados da irradiação durante 6 horas, e nos Gráficos 41, 42 e 43 aqueles referentes a 8 horas de irradiação. Considerando-se que os efeitos da tensão mecânica isoladamente (sem irradiação) variem linearmente com o tempo, realizamos a caracterização mecânica de amostras tensionadas durante 8 horas (sem irradiação) cujos resultados são também apresentados nos Gráficos 41, 42 e 43.

Todos os resultados destes Gráficos (32 a 43) são apresentados nas Tabelas 32 a 43 (V. Apêndice 5). Neste mesmo Apêndice, a Tabela 44 apresenta o número de amostras irradiadas/ensaiadas em cada um destes experimentos.

Podemos observar pela comparação dos Gráficos 32, 35 e 38 que a tensão mecânica aplicada aos filmes durante a irradiação teve o efeito de aumentar a tensão de escoamento destes filmes (exceto para 8 horas de irradiação, Gráfico 41), o mesmo acontecendo com o valor da deformação de escoamento (Gráficos 33, 36 e 39). Porém, se observarmos os Gráficos 41 e 42 veremos que enquanto a tensão de escoamento se mantém independente da tensão aplicada ao polímero (sem irradiação) mesmo por um período de 8 horas (não sendo esperado portanto que seus valores variem em intervalos de tempo menores do que 8 horas), o mesmo não acontece com a deformação de escoamento. Ou seja, temos um real aumento dos valores de tensão de escoamento em amostras irradiadas sob tensão mecânica. Isto também pode ser observado ao sobrepormos todas as curvas referentes à tensão de escoamento (Apêndice 4, Figuras A4F1 e A4F1A).

Este aumento na tensão de escoamento pode ser devido às seguintes possibilidades:

-Se assumirmos que cadeias com mais alto peso molecular são aquelas mais propensas a sofrer ruptura mecânica ou fotomecânica, e assumindo que as mesmas sejam as principais responsáveis pela geração de tensões internas na fração amorfa (por terem sido as primeiras a sofrerem as restrições de movimento translacional sob o resfriamento do filme após o processamento), sua ruptura poderia promover o reordenamento da fração amorfa, diminuindo suas tensões internas, o que justificaria o aumento na tensão de escoamento.

-Consideradas as condições drásticas em que foram realizadas estas irradiações, a maior probabilidade de ocorrência de reticulações poderia tornar as amostras mais rígidas, aumentando seus valores de tensão de escoamento. Contra esta possibilidade existem os fatos de que nesta situação também seria esperada uma diminuição da deformação de escoamento e um aumento no módulo, e que os resultados existentes na literatura indicam como regra geral a diminuição da probabilidade de reticulação em amostras

tensionadas.³

-uma terceira hipótese seria a ocorrência de cristalização induzida pela degradação. Porém, segundo a literatura, a cristalização ocorre somente após longos períodos de irradiação do material, o que não seria o caso ora discutido.² Termogramas (DSC) de amostras irradiadas durante 2 e 8 horas não apresentaram diferenças significativas.

Assim, as duas primeiras hipóteses devem ser as mais prováveis para explicar o aumento na tensão de escoamento de filmes de PP quando se aumenta a tensão mecânica suportada por estes filmes durante a irradiação realizada durante 2, 4 e 6 horas. Já na irradiação durante 8 horas temos que a tensão de escoamento cai com a aplicação de tensão durante a irradiação, enquanto a deformação correspondente se mantém independente desta tensão (Gráficos 41 e 42). As amostras nesta situação já se encontram em altos níveis de degradação o que é demonstrado pela forte queda na tensão de escoamento e em seus parâmetros de ruptura. No polímero não degradado os aumentos na tensão de escoamento deveriam ter origem na maior rigidez da amostra (com maior módulo) com diminuição na deformação correspondente. Ocorre que a possibilidade de reticulação, ao mesmo tempo em que pode alterar os valores de tensão de escoamento (uma das hipóteses discutida acima) e módulo, ocorrendo em grande extensão poderia formar uma superestrutura cujo colapso seria função da energia necessária para sua destruição (diminui em função da tensão aplicada na irradiação, neste caso) mas independente da deformação aplicada. Esta independência estaria relacionada à mecânica de fratura se considerarmos que os processos de relaxação em uma estrutura reticulada são menos prováveis do que em uma estrutura não reticulada. Assim, a partir da definição de um ponto de origem para a fratura, sua propagação seria muito mais rápida em uma estrutura com elevada reticulação, resultando daí a sua independência com relação à deformação. A queda na tensão de escoamento em função da tensão mecânica aplicada durante a irradiação poderia ser devida à uma menor ocorrência de

reticulação nas amostras mais tensionadas ou, à ocorrência de maior degradação mecânica durante a irradiação.

O aumento da deformação de escoamento para todas as irradiações (Gráficos 33, 36, 39) exceto para aquela realizada durante 8 horas (Gráfico 42) deve entretanto ser questionado. A primeira questão diz respeito ao procedimento experimental adotado: a medida de L_0 dos filmes foi realizada quando de sua colocação nas garras, ou seja, *antes* da irradiação e da aplicação da tensão mecânica, não sendo determinados novamente, entre a irradiação e o ensaio mecânico. Do ponto de vista de ensaio mecânico, estritamente, esta não seria a opção mais adequada. Porém, optamos por este procedimento por entendermos que seria mais significativo englobar variações de L_0 nos resultados finais dos ensaios e então, comparativamente, avaliar suas consequências, do que simplesmente corrigir o valor de L_0 antes do ensaio mecânico.

O segundo ponto a ser destacado diz respeito ao fato de que amostras tensionadas (não irradiadas) tiveram também um aumento na deformação de escoamento (Gráfico 42). Esta seria uma consequência da opção experimental acima descrita, ou seja, sob tensão as amostras deformam-se irreversivelmente afetando os dados de deformação (que consideram $L_0 = 71\text{mm}$).

A sobreposição das curvas referentes à deformação no escoamento (V. Apêndice 4, Figuras A4F2 e A4F2A) em função da tensão mecânica permite observar que a curva com maior inclinação (positiva) é aquela correspondente às amostras não irradiadas. Todas as demais curvas apresentam menor inclinação do que aquela, indicando que a irradiação sob tensão mecânica, na realidade, produz um enrijecimento das amostras, o que estaria coerente com as observações realizadas no início desta seção (a uma maior tensão de escoamento e módulo deve corresponder uma menor deformação).

De forma similar à tensão de escoamento, o módulo também aumenta com o aumento da tensão mecânica durante a

irradiação nos tempos de 2, 4 e 6 horas, diminuindo drasticamente no tempo de 8 horas (Apêndice 4, Figuras A4F3 e A4F3A).

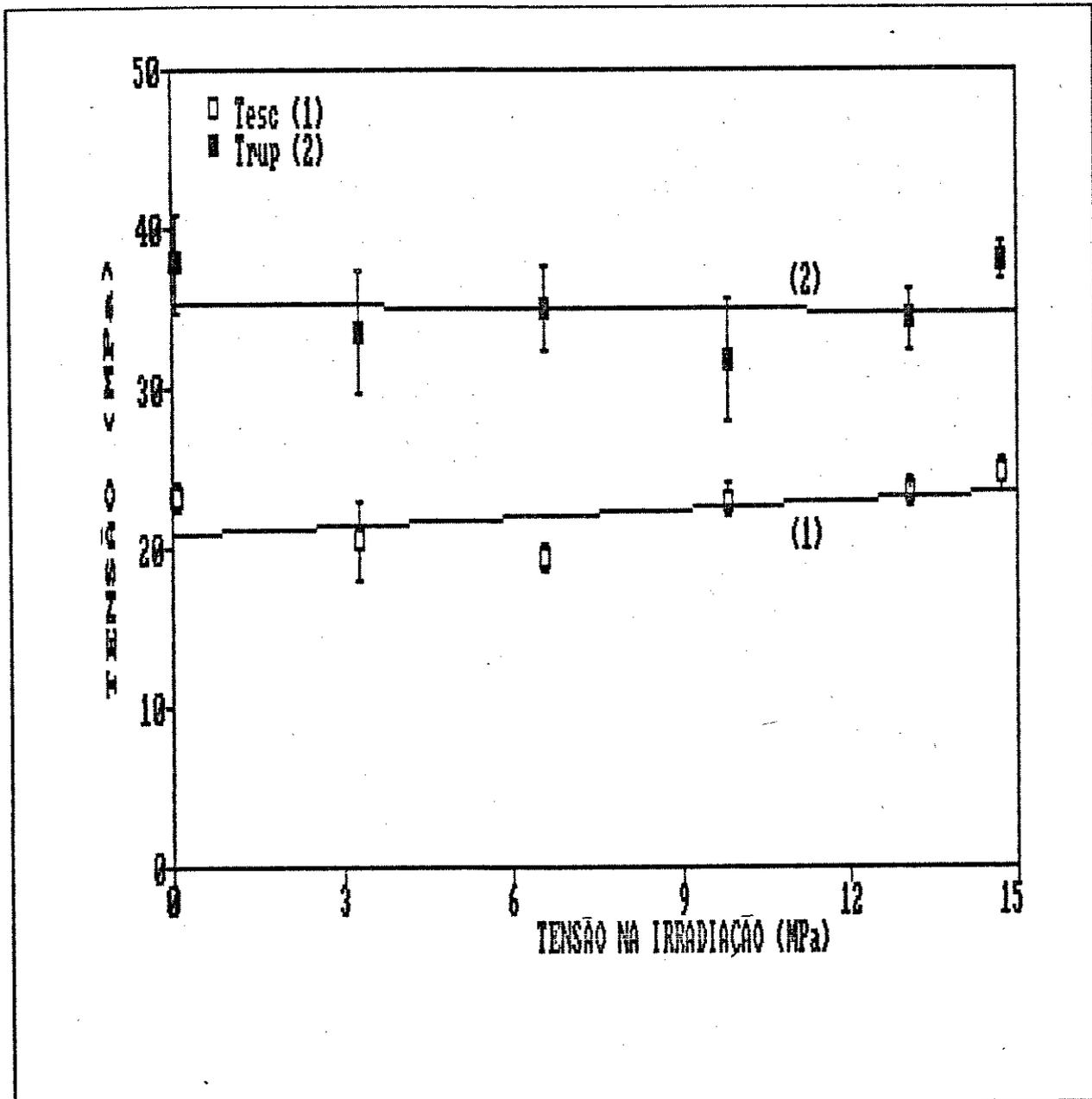


Gráfico 32: Tensão de escoamento e tensão de ruptura de PP6531 irradiado a 22°C em função da tensão mecânica aplicada ao polímero, durante a irradiação (2 horas).

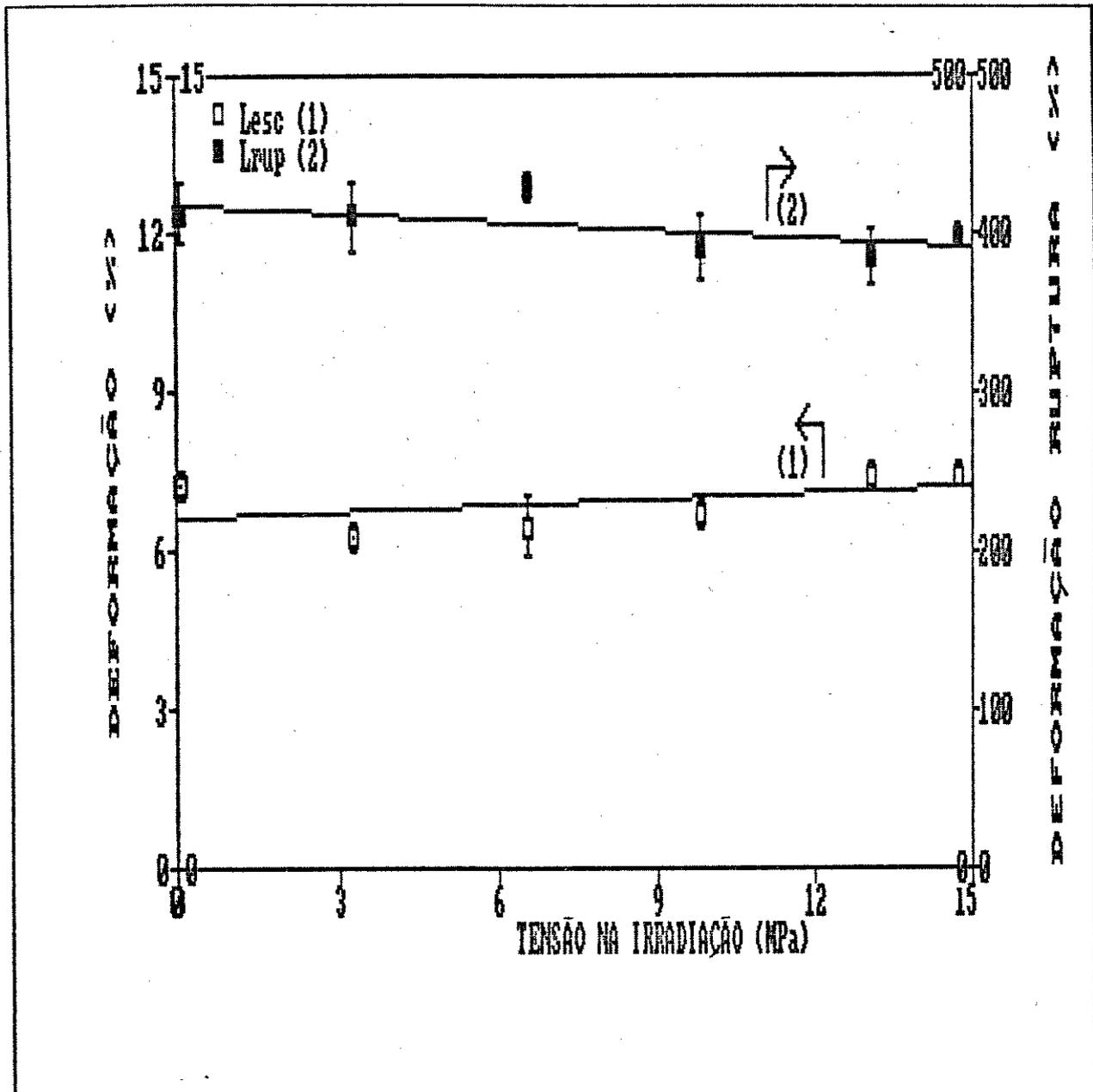


Gráfico 33: Deformação no escoamento e na ruptura de PP6531 irradiado a 22°C, em função da tensão mecânica aplicada ao polímero, durante a irradiação (2 horas).

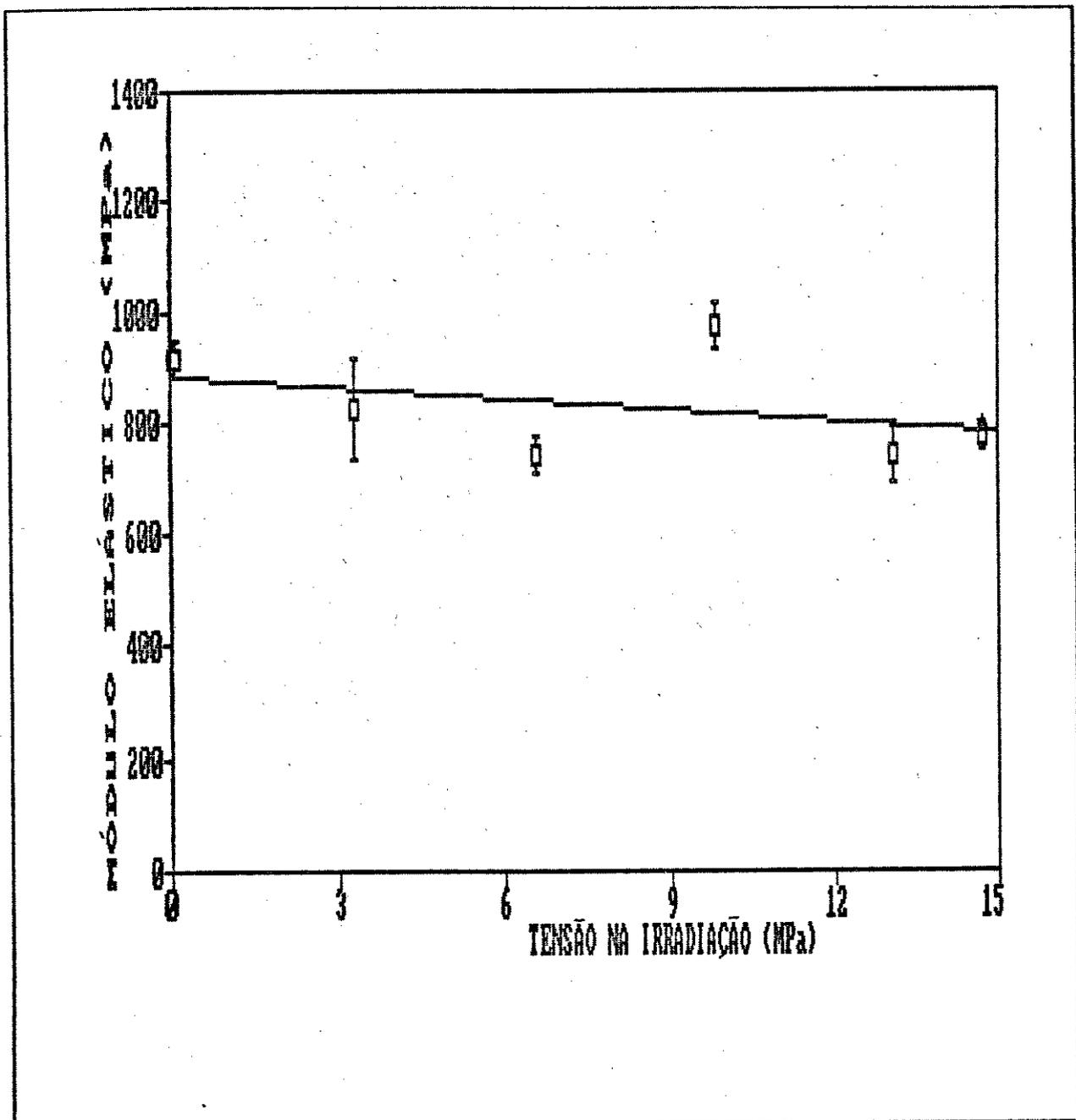


Gráfico 34: Módulo elástico de PP6531 irradiado a 22°C, em função da tensão mecânica aplicada ao polímero, durante a irradiação (2 horas).

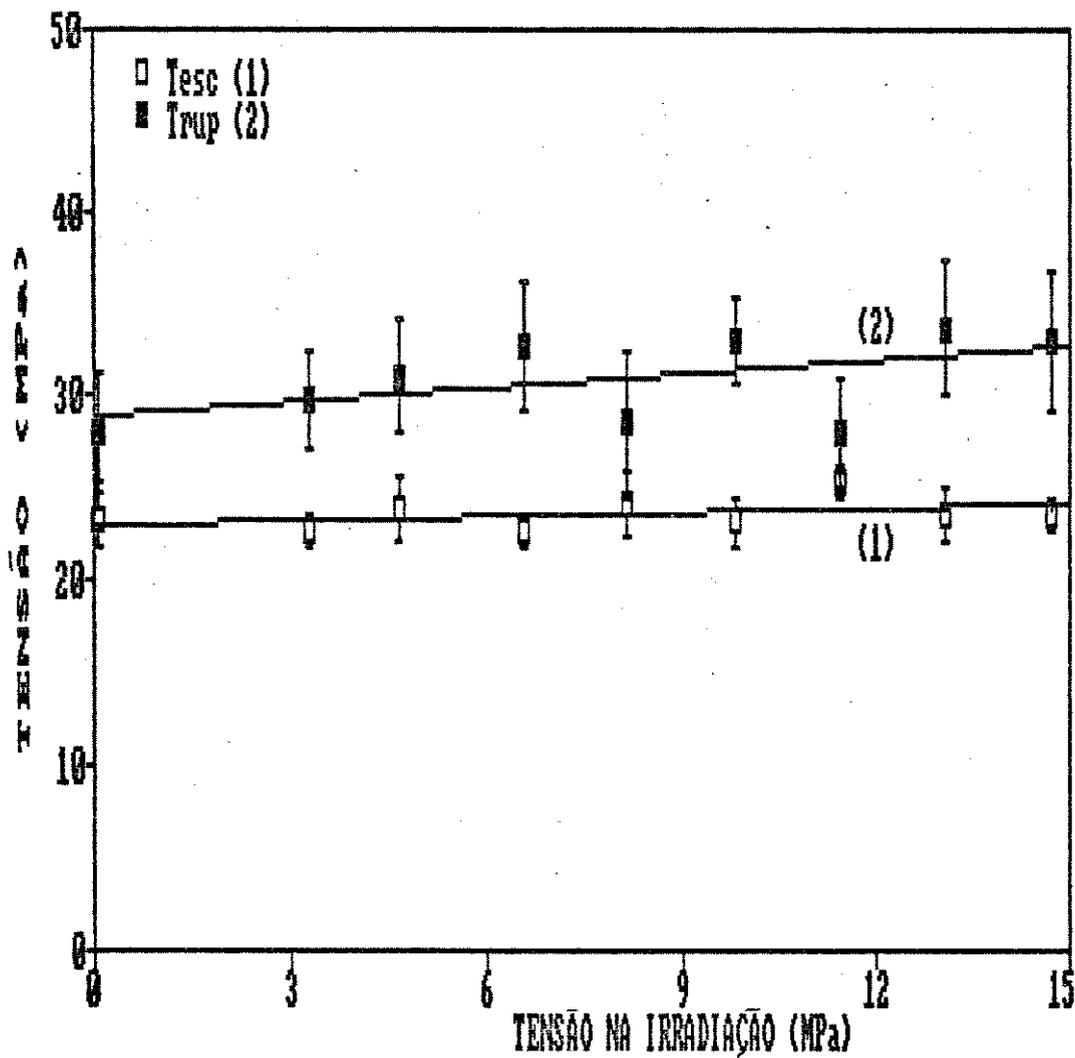


Gráfico 35: Tensão de escoamento e tensão de ruptura de PP6531 irradiado a 22°C em função da tensão mecânica aplicada ao polímero, durante a irradiação (4 horas).

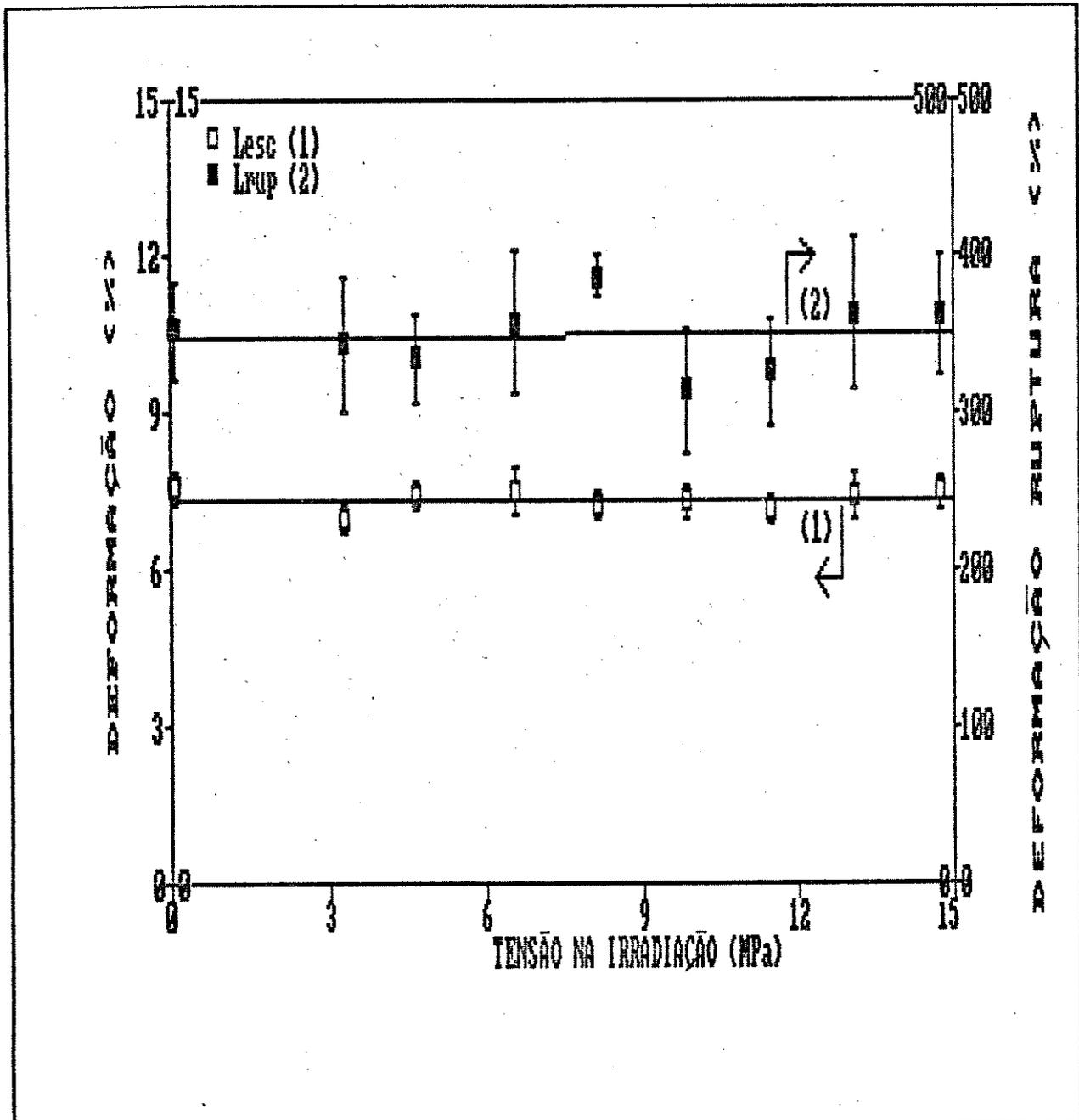


Gráfico 36: Deformação no escoamento e na ruptura de PP6531 irradiado a 22°C, em função da tensão mecânica aplicada ao polímero, durante a irradiação (4 horas).

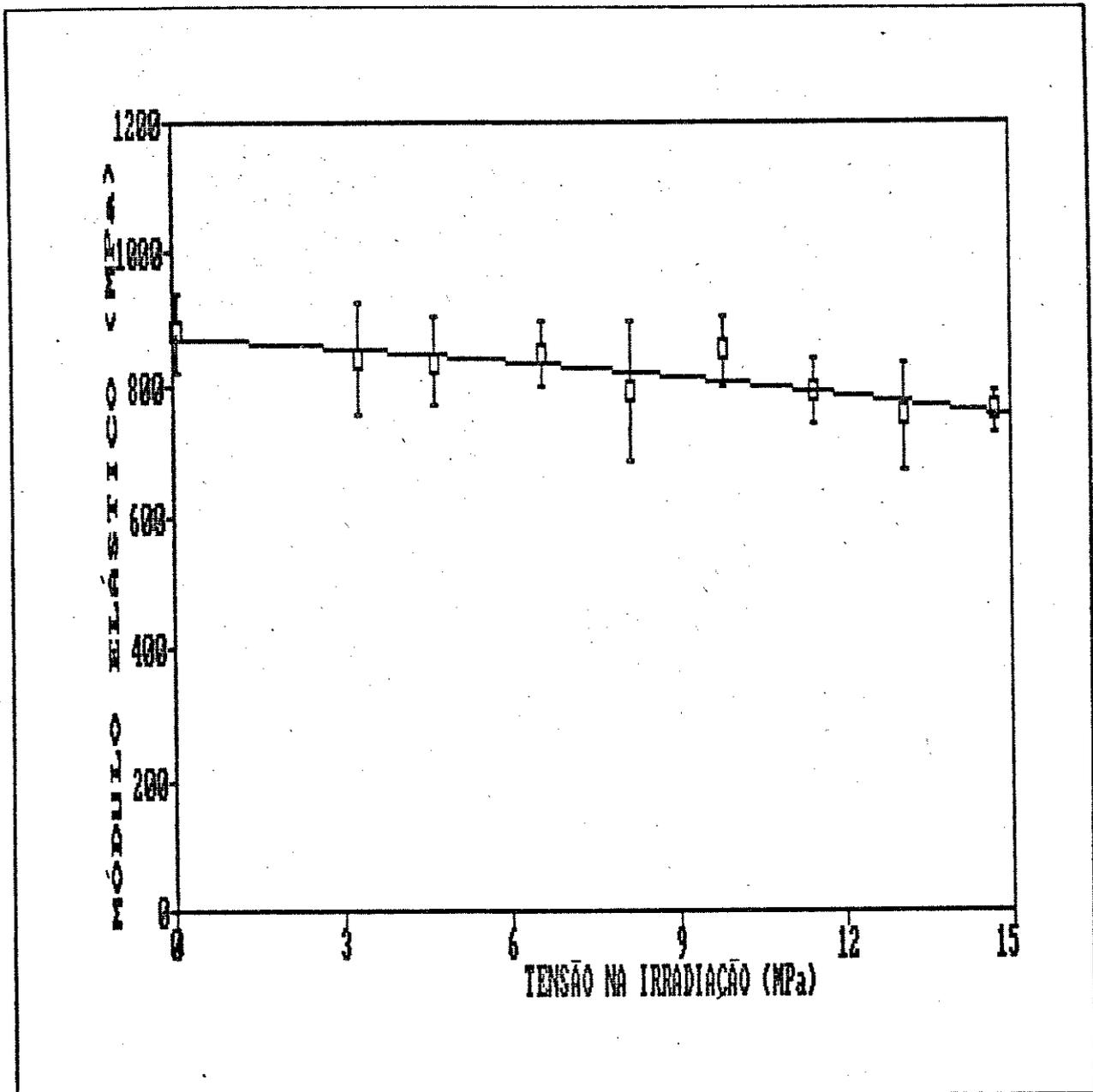


Gráfico 37: Módulo elástico de PP6531 irradiado a 22°C, em função da tensão mecânica aplicada ao polímero, durante a irradiação (4 horas).

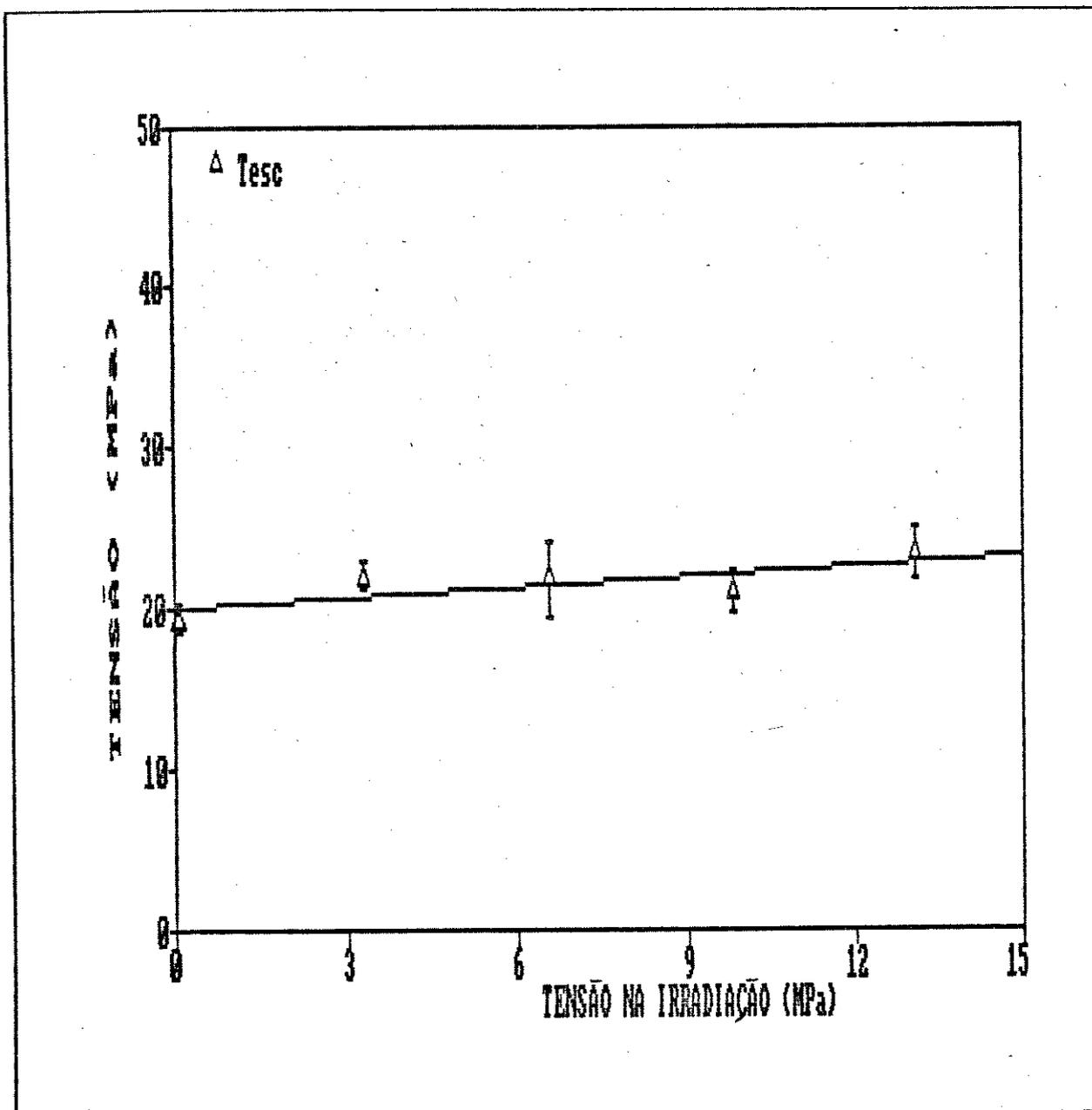


Gráfico 38: Tensão de escoamento de PP6531 irradiado a 22°C em função da tensão mecânica aplicada ao polímero durante a irradiação (6 horas).

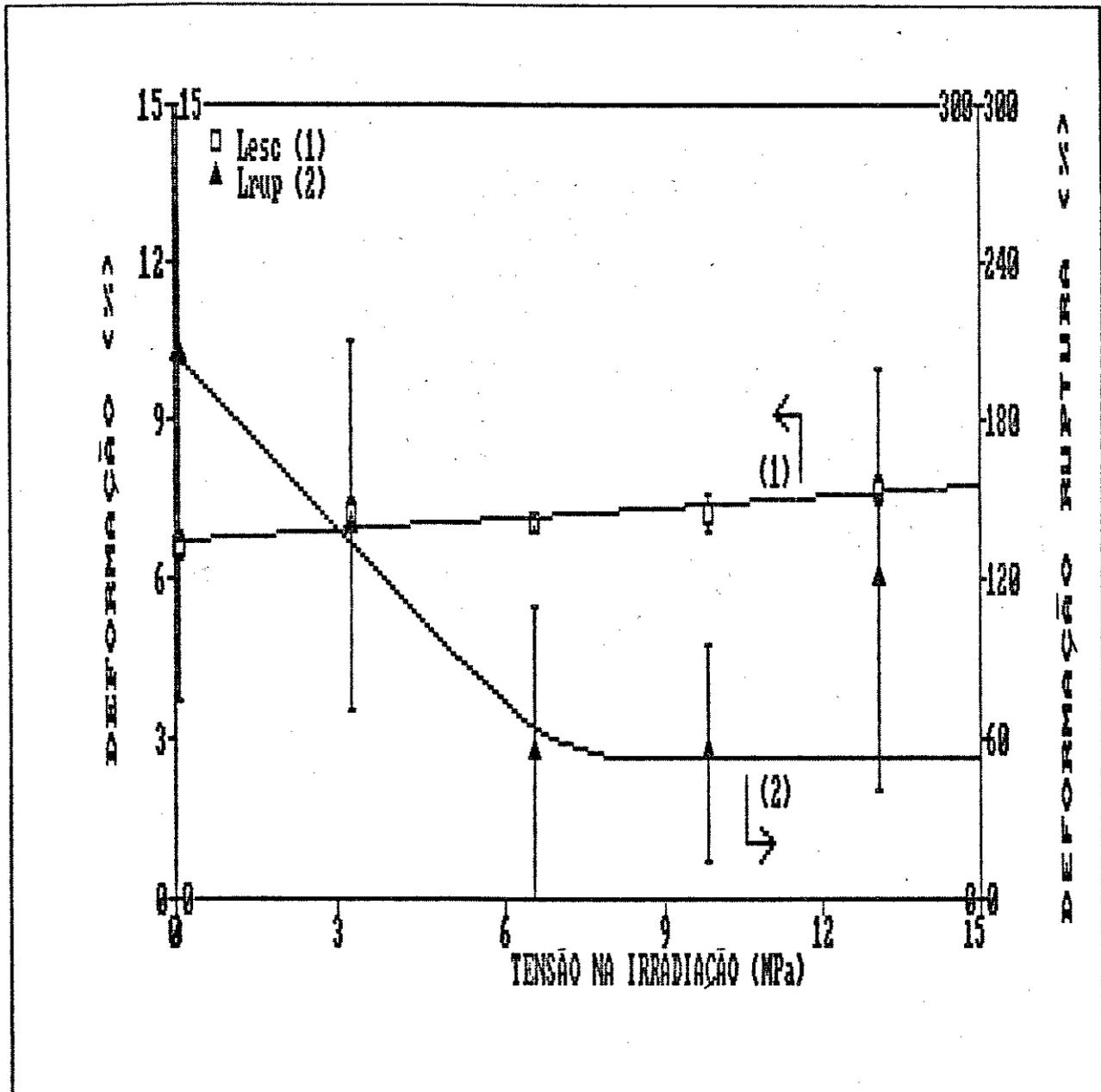


Gráfico 39: Deformação no escoamento e na ruptura de PP6531 irradiado a 22°C, em função da tensão mecânica aplicada ao polímero, durante a irradiação (6 horas).

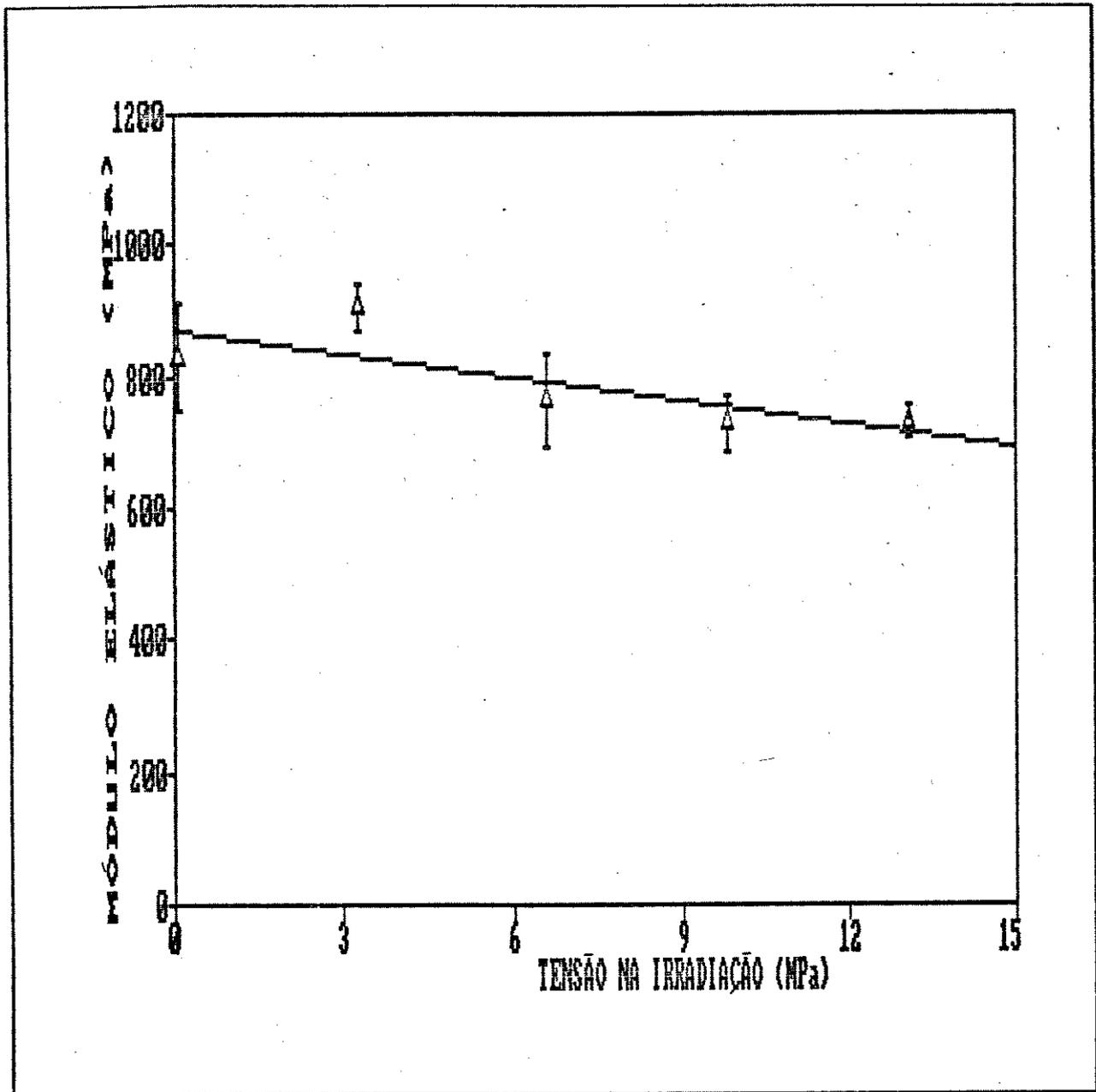


Gráfico 40: Módulo elástico de PP6531 irradiado a 22°C, em função da tensão mecânica aplicada ao polímero, durante a irradiação (6 horas).

A tensão e deformação de ruptura estão intimamente associadas à macromoléculas de pesos moleculares mais elevados e ao processo de reorganização morfológica induzida pela deformação plástica. Os resultados obtidos com relação a estes parâmetros

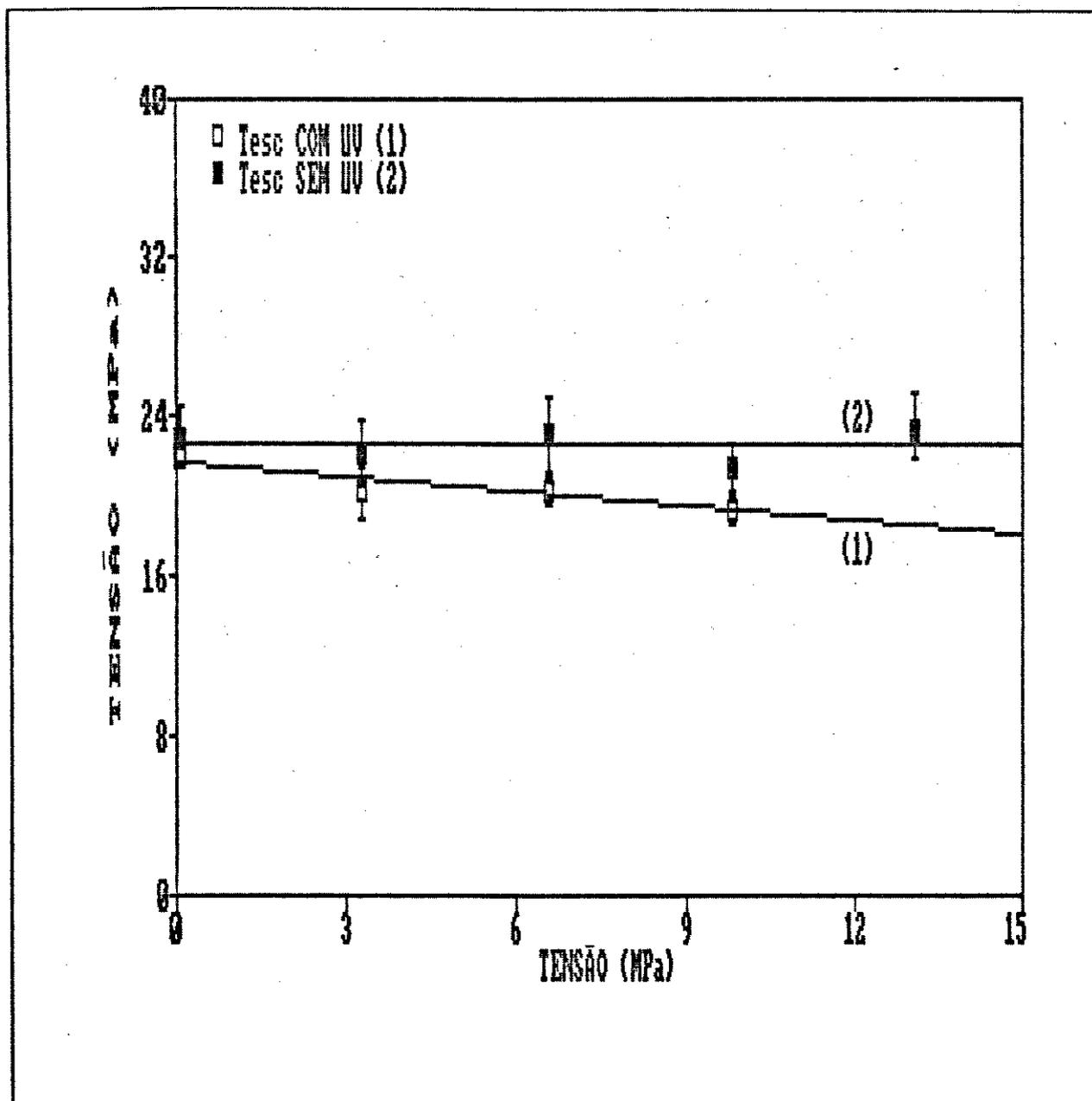


Gráfico 41: Tensão de escoamento PP6531 irradiado a 22°C em função da tensão mecânica aplicada ao polímero durante a irradiação (8h), e sem irradiação.

indicam que em duas horas de irradiação há uma tendência de queda nos mesmos em função da tensão mecânica aplicada na irradiação, o que se justificaria pela maior ocorrência de ruptura de cadeias. No tempo de irradiação igual a 4 horas, entretanto, a tensão

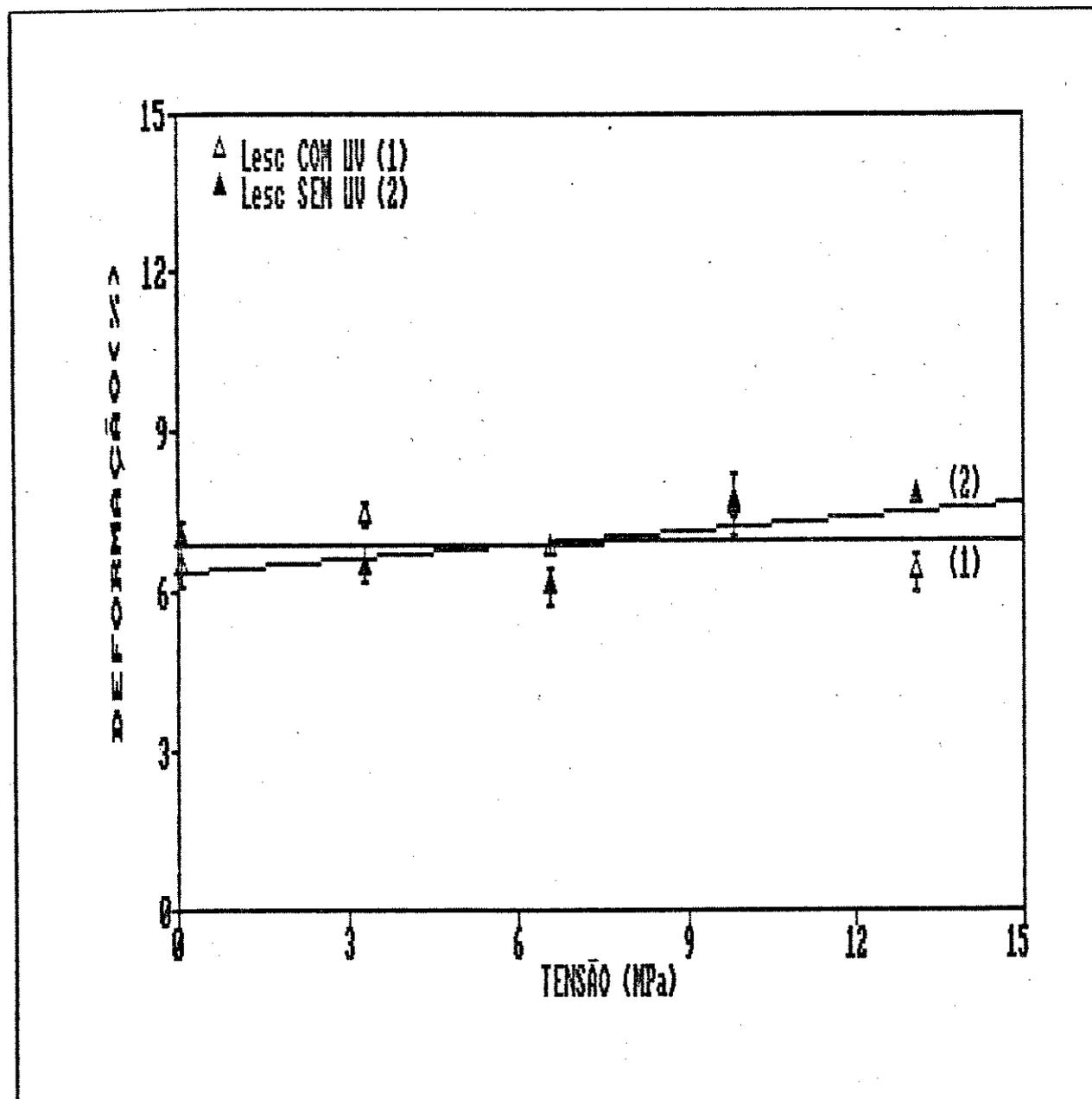


Gráfico 42 : Deformação no escoamento de PP6531 irradiado a 22°C em função da tensão mecânica aplicada ao polímero (8 horas), e sem irradiação.

de ruptura tende a aumentar com a tensão aplicada na irradiação, enquanto a deformação de ruptura tende a diminuir. A primeira observação com relação a estes resultados (Gráficos 35 e 36) é seu desvio padrão maior do que aqueles obtidos para tensão e

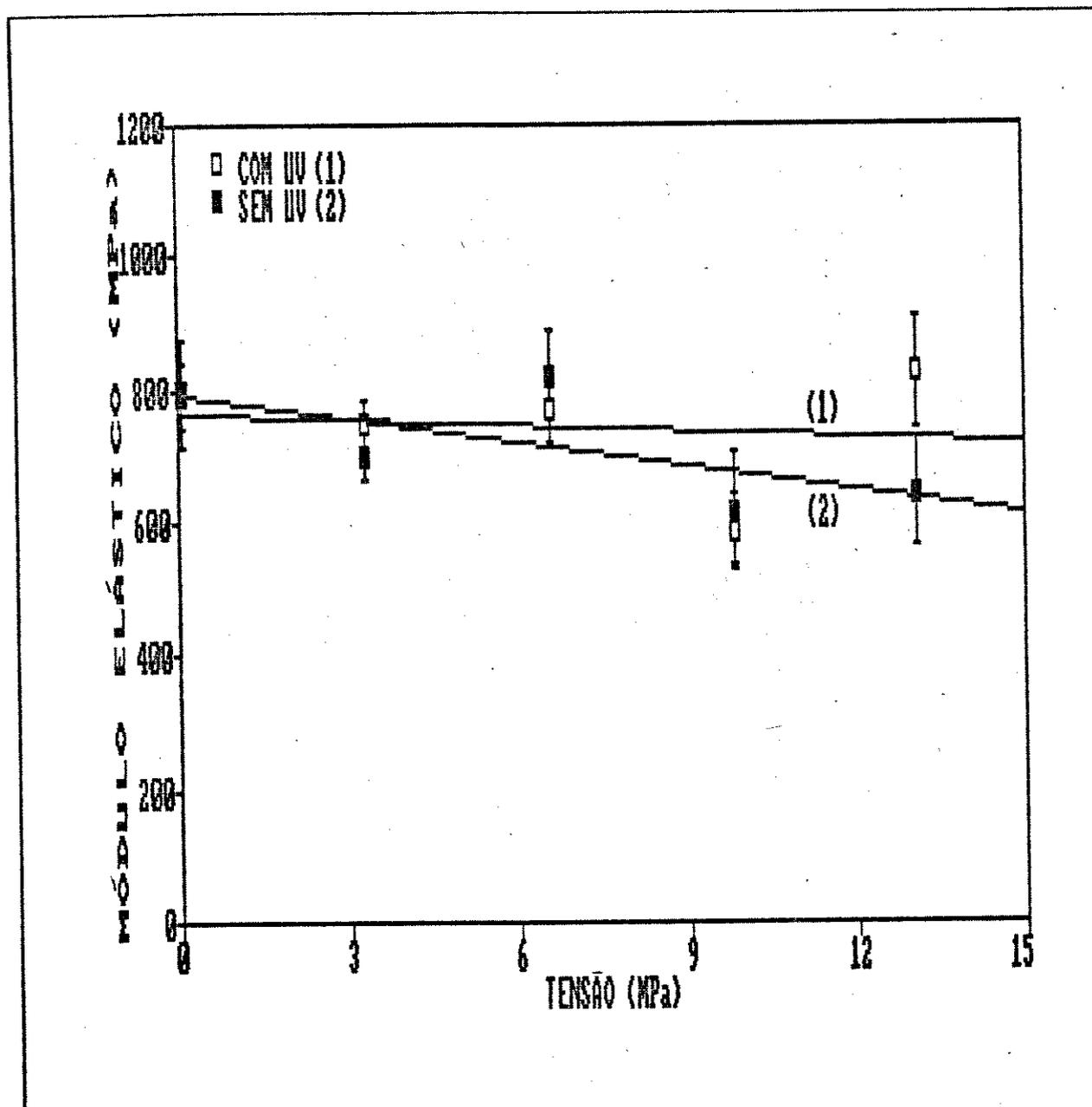


Gráfico 43: Módulo elástico de PP6531 irradiado a 22°C, em função da tensão mecânica aplicada ao polímero, durante a irradiação (8 horas), e sem irradiação.

deformação no escoamento. Isto se explica por ser a tensão de ruptura uma propriedade crítica, a qual incorpora em seus resultados todas as imperfeições estruturais das amostras, bem como as limitações (e erros) dos procedimentos sobre elas executados. No Gráfico 35, a curva correspondente à tensão de ruptura foi traçada a partir de uma regressão linear, resultando em uma inclinação positiva, mas seria possível, considerados os desvios padrão, traçá-la com inclinação zero, ou até negativa.

Estes dados de ruptura deixam de ter significado em tempos maiores de irradiação (6 e 8 horas), ao se tentar correlacioná-los com a tensão aplicada na irradiação. O máximo possível nestes casos seria afirmar que a tensão de ruptura para os tempos de irradiação de 6 e 8 horas foi menor do que a tensão de escoamento, o que revela a fragilização do material. Tentativamente, apresentamos no Gráfico 39 a curva de deformação na ruptura em função da tensão mecânica aplicada na irradiação de 6 horas. Precariamente, pode-se dizer que a aplicação da tensão mecânica na foto-oxidação de PP reduz a deformação de ruptura deste polímero. Em amostras irradiadas durante 8 horas, o rompimento das mesmas já não pode ser correlacionado à tensão mecânica. De uma forma geral estas amostras romperam-se em deformações menores que 50%.

A observação mais atenta das curvas de tensão/deformação das amostras irradiadas durante 4 horas revelou a ocorrência de perfis que se repetiam em algumas curvas, com maior frequência, enquanto em outras eram ausentes. Na Figura 17 é apresentado este perfil, enquanto na Figura 18 são apresentadas algumas curvas de tensão/deformação. O perfil observado consta de uma pequena redução no valor de tensão que está sendo medido, seguindo-se uma rápida recuperação daquele mesmo valor (V. Figura 17). Observa-se ainda que a deformação em que ocorre esta alteração é semelhante para diferentes réplicas, o que atesta sua reprodutibilidade.

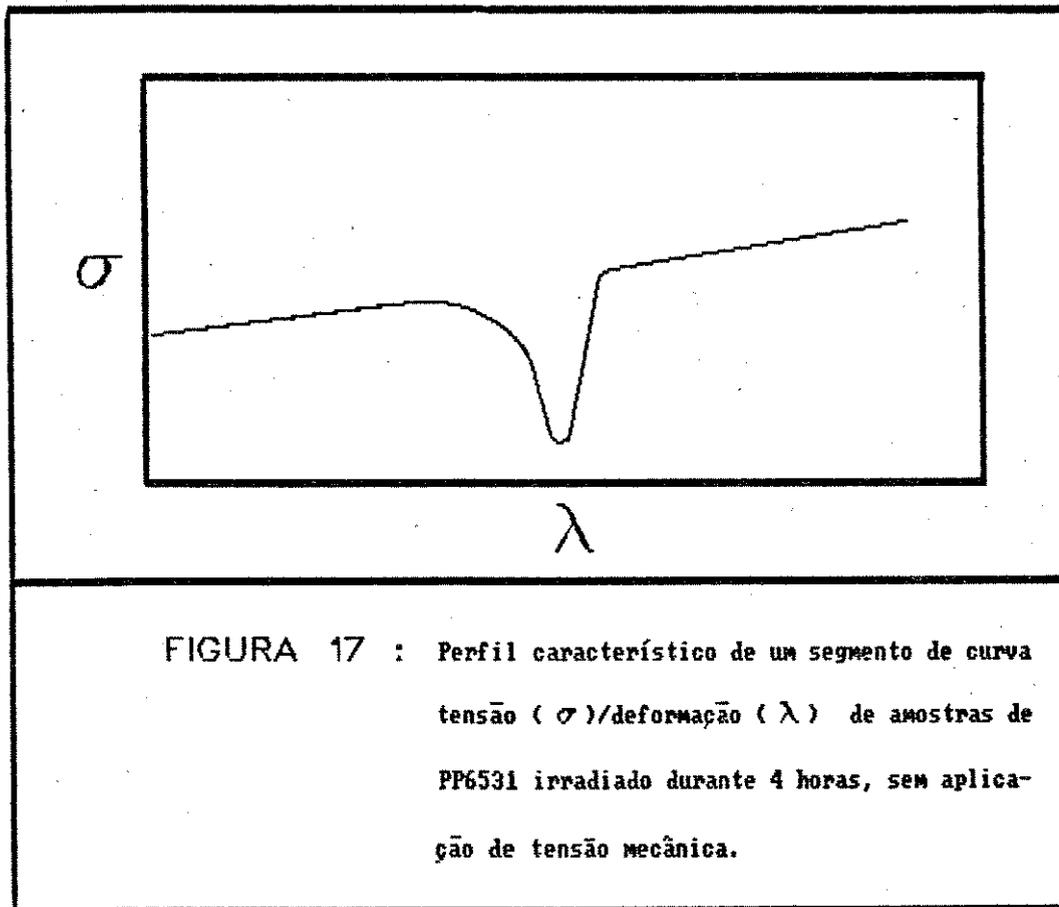


FIGURA 17 : Perfil característico de um segmento de curva tensão (σ)/deformação (λ) de amostras de PP6531 irradiado durante 4 horas, sem aplicação de tensão mecânica.

A ocorrência destes perfis está associada ao comportamento das amostras durante o ensaio de tensão deformação. A observação da amostra durante os ensaios permitiu constatar que os perfis devem-se ao comportamento diferenciado de um pequeno segmento no pescoço do corpo de prova. Este apresenta maior resistência mecânica à deformação imposta pelo ensaio, mantendo suas dimensões (largura e espessura) originais por um maior período de tempo. Quando a deformação atinge a região de

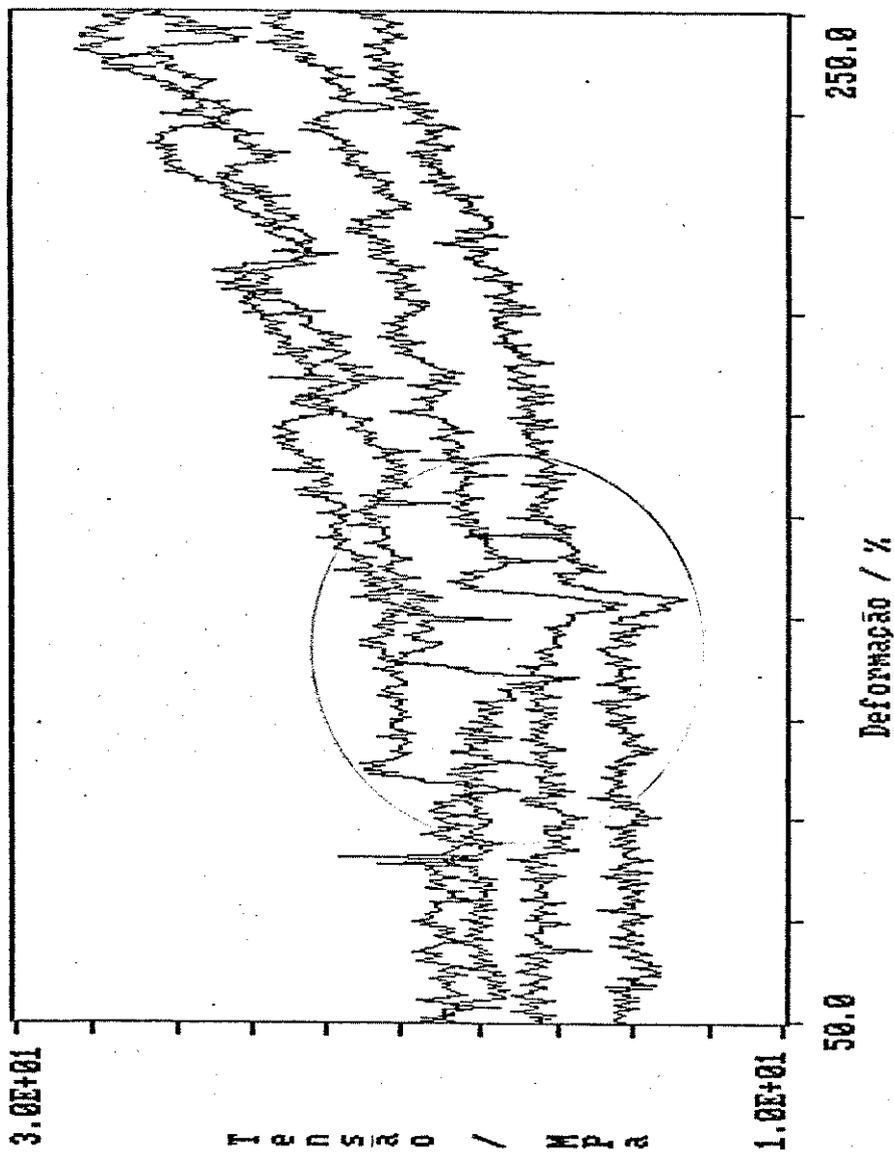


FIGURA 18 : Curvas de tensão/deformação de filmes de polipropileno irradiado durante 4 horas sem aplicação de tensão mecânica, na faixa de deformação entre 50 e 250%.

maior seção transversal (extremidades) do corpo de prova, a maior energia mecânica acumulada pelo sistema provoca o colapso deste segmento diferenciado. Esta descrição é ilustrada na Figura 19.

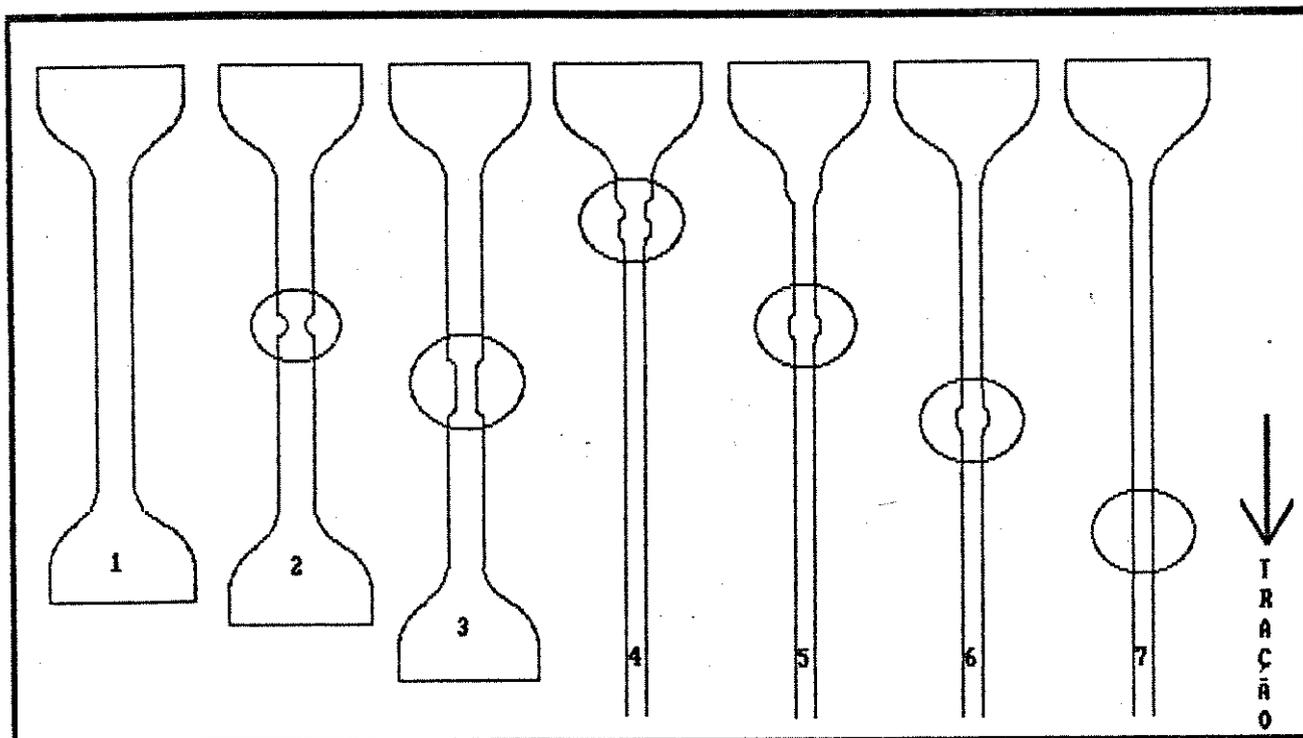


FIGURA 19 : Amostras de PP6531, na forma de gravatas (1), formam um "pescoço" quando estiradas (2), o qual se propaga pelo corpo de prova irradiado (3) (4 horas, sem tensão mecânica). A provável formação de uma estrutura mais rígida (reticulação) causa o aparecimento de uma região diferenciada na amostra (4, 5 e 6), cujo colapso gera na curva tensão/deformação o perfil apresentado na Figura 17 .

A ocorrência desta região diferenciada no corpo de prova pode ser atribuída à formação de uma estrutura reticulada, produto da irradiação do polímero. Esta apresenta maior resistência mecânica à deformação que o restante do corpo de prova, mas colapsa quando um valor suficiente de tensão é atingido.

A hipótese de que tais perfis devam-se ao processo de deformação na região de maior secção transversal do filme, que também apresenta tais "descontinuidades" deve ser descartada. Observamos que neste caso também ocorrem perfis diferenciados na curva tensão/deformação, os quais são distintos daqueles ora discutidos por apresentarem um redução rápida no valor de tensão, a qual é recuperada lentamente na continuidade do ensaio. Ou seja, um comportamento exatamente oposto ao atribuído à reticulação localizada (redução lenta e recuperação rápida no valor de tensão).

Por outro lado estes perfis ocorreram somente nas amostras irradiadas durante quatro horas, o que indica serem duas horas de irradiação insuficientes para a geração de tais estruturas. Enquanto em tempos maiores (6 e 8 horas) estas devem ser geradas, mas não são observadas devido à drástica redução na deformação de ruptura das amostras irradiadas nestas condições. Sua observação entretanto é representativa da complexidade na interpretação destes sistemas. Ao realizarmos o ensaio mecânico estamos registrando a curva resultante de todas as contribuições simultâneas da região de deformação do corpo de prova (pescoço), além daquelas oriundas das extremidades largas do mesmo. Com as alterações morfológicas que ocorrem durante o ensaio, podem inclusive ocorrer mudanças em termos de resistência mecânica, com a geração de sítios de alta ou baixa resistência e a destruição de sítios de baixa resistência. No caso de nossas amostras os segmentos que deram origem a estes perfis localizaram-se sempre na região central do corpo de prova, teóricamente aquela que recebe maior dose de irradiação. Nas amostras em que a formação destes segmentos reticulados foi observada, a ruptura destes filmes,

aparentemente, também ocorreu nestes mesmos segmentos. No entanto, não foi possível quantificar este dado.

Observamos ainda que a formação destes perfis pode estar relacionada com a tensão mecânica aplicada ao polímero durante a irradiação. Como pode ser observado no Gráfico 44, a frequência com que ocorrem estes perfis diminui com o aumento da tensão mecânica durante a irradiação (4 horas). Esta constatação, embora estatística, apóia nossos argumentos ao justificar o aumento da tensão de escoamento nas amostras irradiadas sob tensões maiores como sendo mais provavelmente devido a processos de reorganização estrutural do que devido à efeitos de reticulação.

No Gráfico 45 são apresentados os resultados de índice de carbonila determinados para as amostras irradiadas sob tensão mecânica durante os tempos de 2, 4 e 8 horas. Observa-se que nos estágios iniciais da foto-oxidação ocorre um aumento do índice de carbonila em função da tensão mecânica aplicada. Esta dependência não se repete da mesma forma nos tempos de 4 e 8 horas de irradiação. Isto significa que a tensão mecânica, nas condições experimentais adotadas, tem efeito sobre a foto-oxidação sómente em seus estágios iniciais. Deve ser observado também que o desvio padrão das medidas de índice de carbonila aumenta muito à medida em que aumenta o valor deste último, o que dificulta sua análise e interpretação.

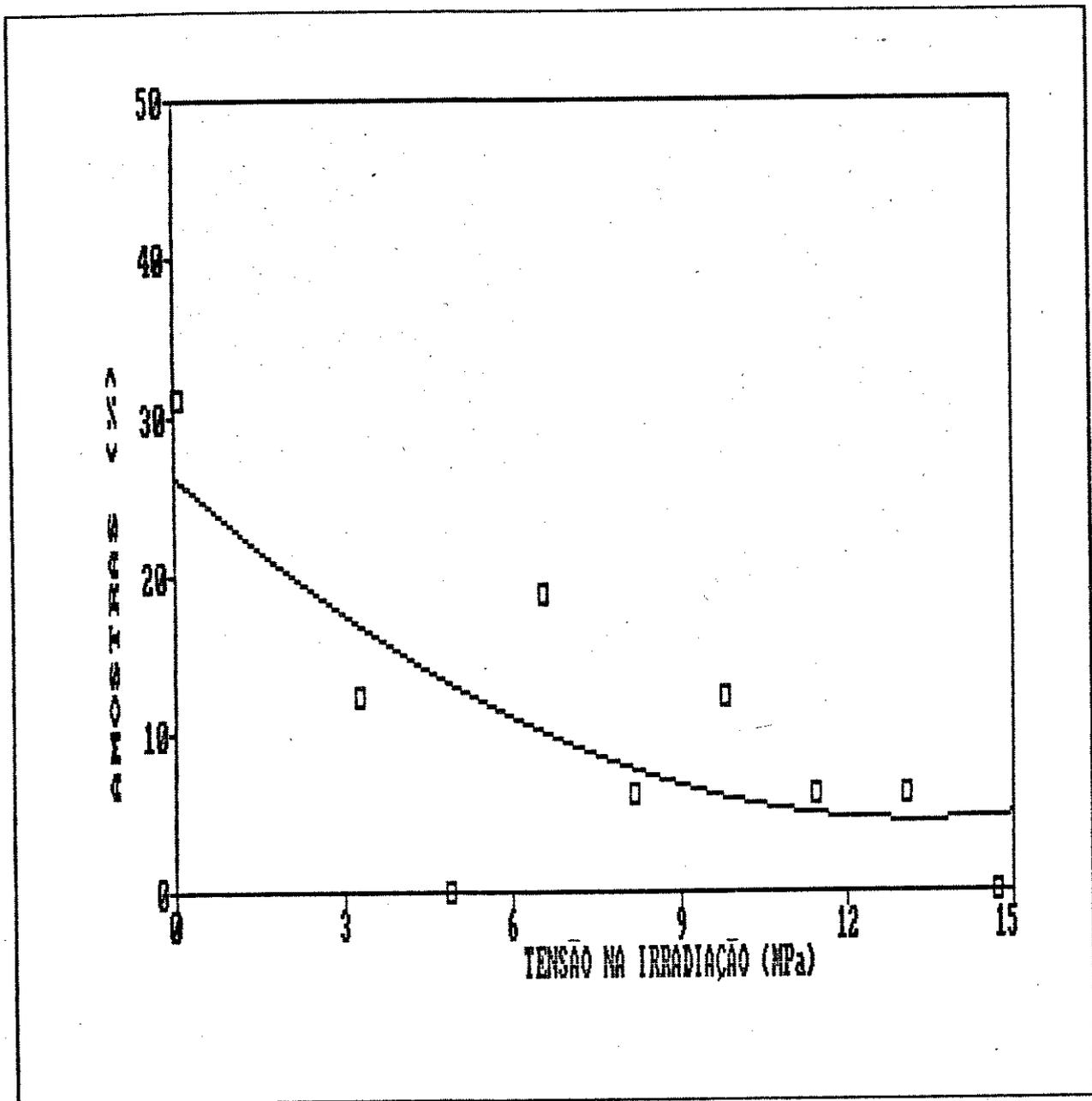


Gráfico 44: Ocorrência de perfis de reticulação expresso em percentual de amostras que o apresentaram, em função da tensão mecânica aplicada ao polímero (PP6531 com baixa orientação) durante a irradiação (4 horas) a 22°C.

Da mesma forma como procedemos para os experimentos iniciais de irradiação sob tensão de PP6531 com baixa orientação, realizamos a comparação entre o tempo de escoamento de amostras submetidas a tensão de 13,08 MPa, com e sem irradiação, nas

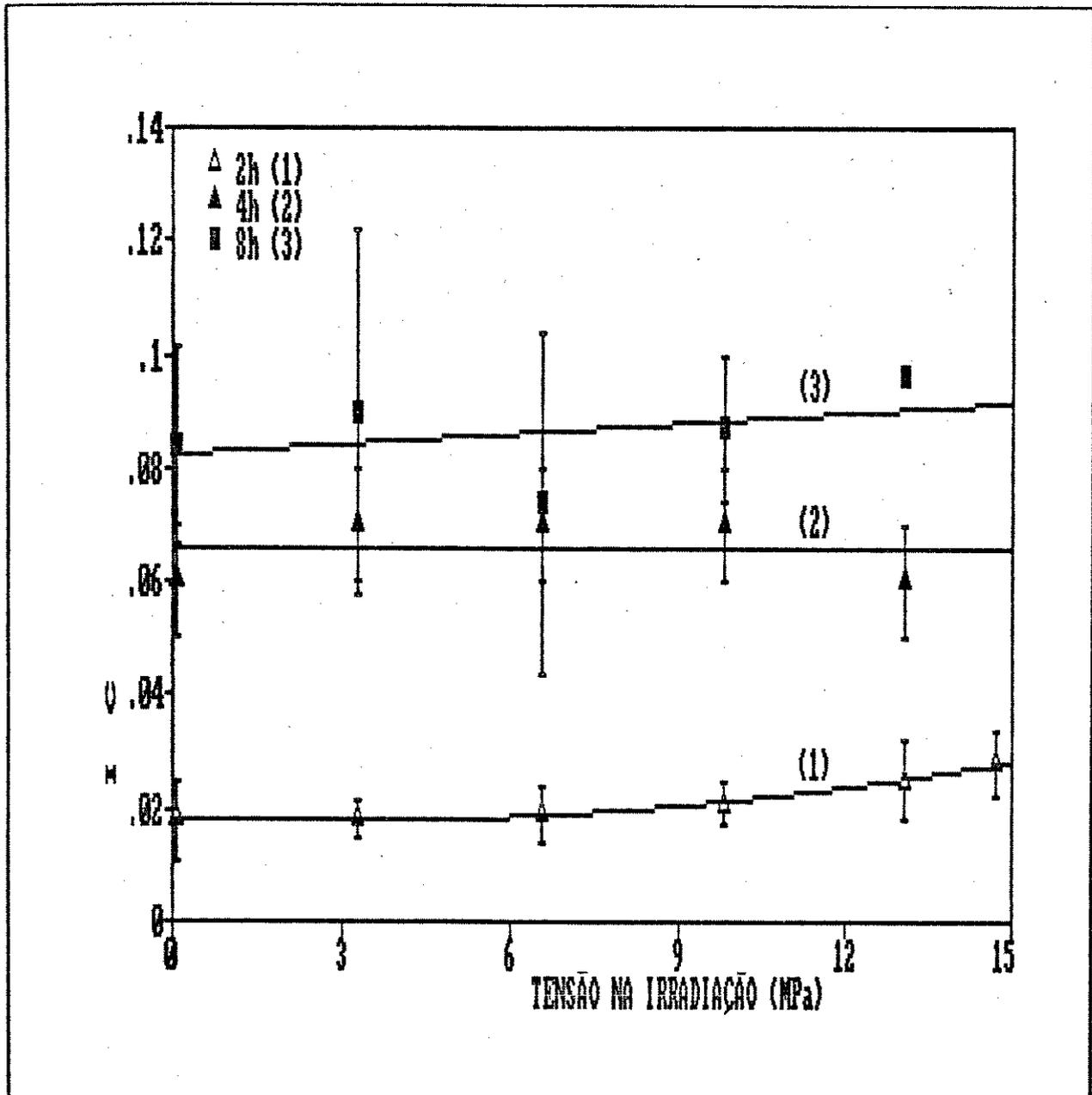


Gráfico 45: Índice de carbonila ($\text{ABS1705cm}^{-1}/\text{ABS1166cm}^{-1}$) de amostras de PP6531 (com baixa orientação) irradiadas durante 2, 4 e 8 horas, em função da tensão mecânica aplicada durante a irradiação, a 22°C .

condições experimentais ora em discussão. No Gráfico 46 são apresentados os resultados de tempo para ocorrência de deformação plástica em função da irradiação. Observa-se que os resultados são

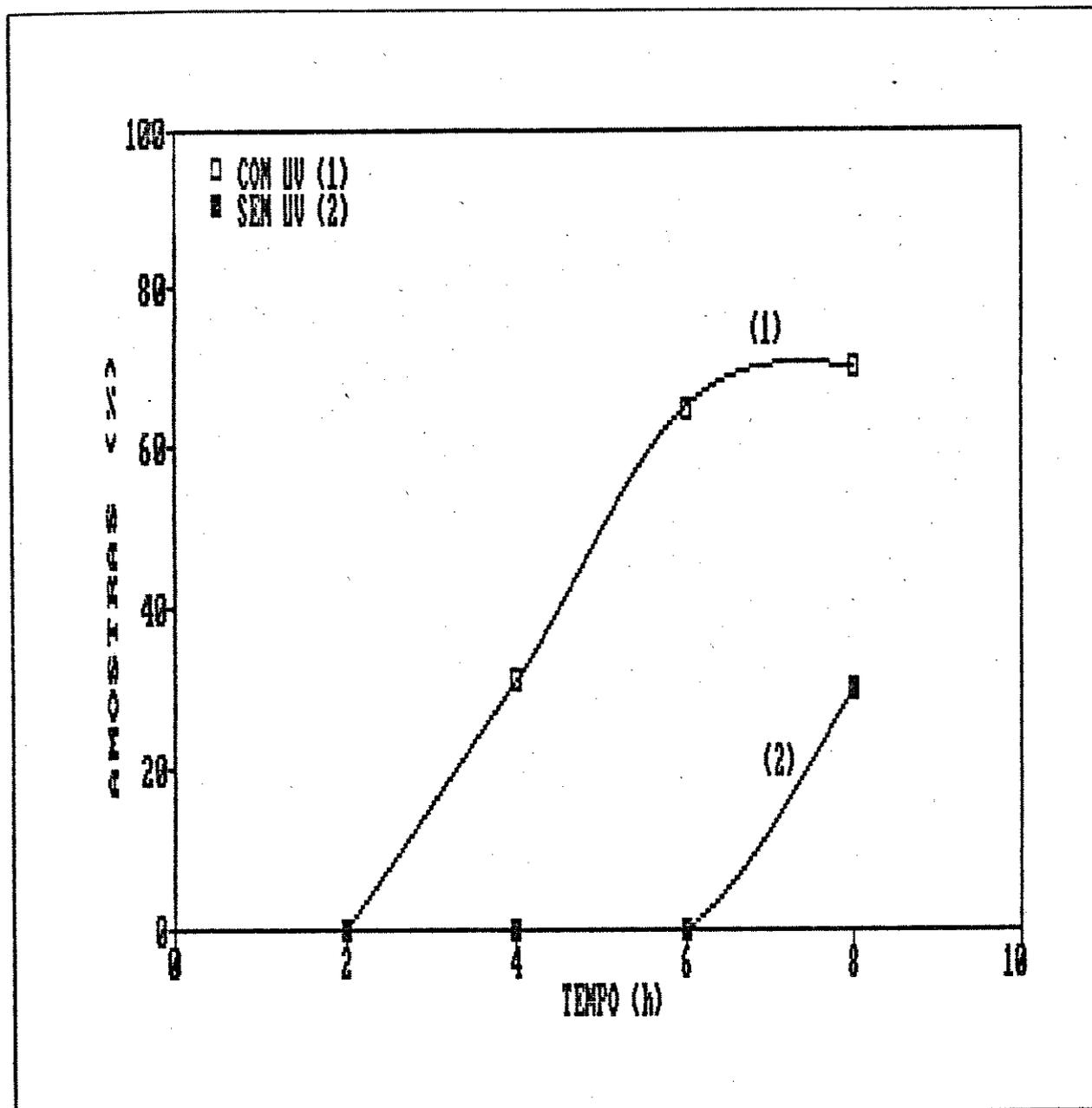


Gráfico 46: Percentual de amostras que sofreram deformação plástica quando submetidas a 13,08MPa, com e sem irradiação UV, a 22°C, em função do tempo. O número de amostras submetidos a cada valor de tensão é igual em ambas as situações (com e sem UV).

similares aqueles obtidos anteriormente, ou seja, a irradiação diminui a resistência à deformação plástica, quer por efeitos fotoquímicos quer por efeitos fotomecânicos.

5	CONCLUSÕES
---	------------

5.1	Foto-oxidação de PEBD sob tensão mecânica estática.
-----	---

Os resultados permitem concluir que a foto-oxidação deste polímero é acelerada pela aplicação de tensão mecânica estática. Este efeito inclui aqueles oriundos do processo de deformação plástica que ocorreram nas amostras durante a irradiação. Pelo fato de ser altamente ramificado, PEBD tem pequena tendência a cristalizar durante a deformação plástica e em seu cisalhamento podem ocorrer grandes flutuações de temperatura gerando rupturas de cadeia.

5.2	Foto-oxidação de PP sob tensão mecânica estática
-----	--

Todos os resultado para amostras que não sofreram deformação plástica indicam que pequenos valores de tensão mecânica são capazes de acelerar a foto-oxidação, enquanto valores maiores (9,81MPa) aumentam o tempo de indução das reações de foto-oxidação. No entanto, uma vez iniciado este processo as reações ocorrem mais rapidamente nestas amostras do que naquelas submetidas a baixos valores de tensão mecânica ou não tensionadas. A redução da temperatura de 27 para 22°C produz um aumento de cerca de 30% na durabilidade do polímero, devido à diminuição na intensidade da fonte.

A ocorrência de deformação plástica durante a irradiação resulta em menor oxidação do polímero. Isto se deve provavelmente à menor difusibilidade de oxigênio na matriz polimérica, a qual resulta da maior orientação e cristalinidade do material. Entretanto, este efeito protetor e a maior resistência mecânica do material orientado não resultam em maior durabilidade do polímero (aproximadamente metade do tempo de vida das amostras

que não sofreram deformação plástica).

5.3	Foto-oxidação de polipropileno contendo fotoprotetores
-----	--

Na irradiação de PP6531U por um período de 800 horas não se observaram quaisquer efeitos associados à tensão mecânica em termos da formação de compostos carbonílicos. Provavelmente devido à ação dos agentes fotoprotetores (Tinuvim 622 e Tinuvim 770). A única observação possível neste caso foi a comparação de intervalos de tempo em que ocorreram deformações plásticas em amostras contendo Tinuvim e aquelas que não o continham. Aparentemente, amostras de PP6531U escoaram e romperam-se em tempos maiores do que amostras de PP6531, o que é um indício de que a oxidação (mesmo em pequenos níveis) pode afetar a tensão de escoamento e módulo do polímero.

5.4	Foto-oxidação de PPort sob tensão mecânica
-----	--

Os resultados não podem ser diretamente comparados com aqueles obtidos para polipropileno com baixa orientação, devido a diferenças morfológicas. Na reação realizada a 27°C observa-se um comportamento análogo ao de polipropileno com baixa orientação, qual seja o de que determinados valores de tensão resultam em um efeito de proteção ao polímero, enquanto em outros isto não ocorre. A similaridade porém é invertida: em PPort valores baixos de tensão resultam em algum efeito protetor, enquanto valores de tensão elevados resultam em aceleração da foto-oxidação. Ao adotarmos condições mais brandas (redução de temperatura) todas as amostras tensionadas apresentaram oxidação mais intensa do que aquelas não tensionadas.

Como conclusões específicas dos resultados de foto-oxidação de polipropileno sob tensão mecânica estática (itens 5.1 a 5.4) temos:

-a tensão mecânica aplicada ao PP pode afetar sua foto-oxidação tanto no sentido de acelerá-la quanto no sentido de retardá-la, nos estágios iniciais destas reações. Nos estágios finais a tendência predominante é de aceleração da foto-oxidação nos casos em que houve um efeito protetor inicial.

-a diminuição da intensidade da fonte resulta em redução de cerca de 60% na formação de compostos carbonílicos e em maior durabilidade (cerca de 30%), mantendo-se as tendências comentadas acima.

-polipropileno orientado irradiado sob tensão mecânica a 27°C também apresentou efeitos de aceleração e retardo da foto-oxidação. Estes efeitos foram induzidos pela tensão mecânica. Diferentemente de PP com baixa orientação, entretanto, PPort foi protegido por valores mais baixos de tensão mecânica, sofrendo oxidação mais intensa em tensões maiores.

-a irradiação de PPort a 22°C, por outro lado resultou em durabilidade maior (cerca de 100%, se comparada àquela realizada a 27°C) e em índices de carbonila finais semelhantes. Além disto, neste caso todas as amostras tensionadas apresentaram maior foto-oxidação que as não tensionadas.

-os índices de carbonila finais na irradiação de PPort foram bem maiores (cerca de 80%) do que aqueles obtidos na irradiação de PP com baixa orientação. Considerando que estes filmes apresentavam maior espessura do que aqueles de PPort verificamos a absorbância das bandas de carbonila nos dois tipos de polímero. Observamos que estes valores eram similares para ambos, e como PPort apresenta menor espessura seus valores de IC resultaram maiores do que aqueles de PP com baixa orientação. Isto pode significar que estas reações são predominantemente superficiais.

Como conclusão geral temos que a aplicação de tensões mecânicas ao polímero sob foto-oxidação pode alterar estas

reações. Estas alterações são dependentes do esforço mecânico aplicado, do nível de oxidação, da morfologia do material e das condições experimentais adotadas. Nossos resultados indicam que efeitos de proteção e aceleração da foto-oxidação são possíveis mesmo sob tensões mecânicas extremamente pequenas se comparadas àquelas usualmente descritas na literatura.

5.5

Ensaio mecânico de polipropileno sob
irradiação simultânea

Os ensaios de relaxação de tensão permitem concluir que a irradiação UV pode alterar este processo e que esta alteração depende da morfologia do polímero. Em tempos pequenos ocorre relaxação mais rápida, tanto para PP quanto para PPort, sendo que em tempos maiores a diferença inicial se mantém (PPort) ou não (PP com baixa orientação).

Os ensaios de tensão/deformação (velocidade de ensaio=5mm/min) demonstraram que a tensão de escoamento diminui por efeito da irradiação quando o polímero tem baixa orientação. Para PPort não ocorrem alterações.

Este mesmo tipo de ensaio realizado a diferentes taxas de deformação revela que em velocidades baixas de deslocamento da travessa (1 a 50mm/min) a tensão de escoamento de amostras irradiadas durante o ensaio é menor do que naquelas não irradiadas. Em velocidades entre 50 e 700mm/min não existem diferenças de comportamento entre amostras irradiadas e não irradiadas, dentro da faixa de deformação analisada.

É possível concluir que o módulo e a tensão de escoamento aumentam à medida em que aumenta a tensão mecânica aplicada sobre a amostra durante a irradiação. Nas condições experimentais adotadas isto ocorre até um período de seis horas de irradiação. Com oito horas de irradiação estes valores diminuem drasticamente. A deformação de escoamento diminui com a tensão aplicada durante a irradiação. Este conjunto de resultados sugere um enrijecimento da amostra durante a irradiação.

Os perfis observados na curva tensão/deformação de amostras irradiadas sob tensão durante 4 horas demonstram, estatisticamente, que a ocorrência de reticulação é menos provável em amostras tensionadas. Isto está em contradição com o que afirmamos acima no tocante ao enrijecimento das amostras aumentar com a tensão mecânica. Porém, não somente a reticulação pode tornar o polímero mais resistente. Também a cristalização e o reordenamento molecular possível a partir de rupturas de cadeia seriam capazes de propiciar tal comportamento. Além disto, devemos ter em conta que os perfis são localizados, enquanto os resultados obtidos a partir de uma curva tensão/deformação são definidos pela amostra como um todo através de suas regiões de menor resistência mecânica.

6) BIBLIOGRAFIA

- 1) Kelen, T.; "Polymer degradation", Van Nostrand Reinhold, Nova Iorque, (1983).
- 2) Schnabel, W.; "Polymer degradation: Principles and practical applications"; Carl Hanser Verlag, Munique, (1981).
- 3) Vink, P., in "Degradation and stabilization of polyolefins", Ed. por N. S. Allen; Appl. Sci. Publ., Londres, (1983).
- 4) Allen, N. S.; em "New trends in the photochemistry of polymers"; Ed. por N. S. Allen e J. F. Rabek; Elsevier, Londres, 1a. ed., (1986), pg.209.
- 5) Wiles, D. M.; Carlsson, D. J.; em "New trends in the photochemistry of polymers"; Ed. por N. S. Allen e J. F. Rabek; Elsevier, Londres, 1a. ed., (1986), pg 152.
- 6) Padrón, A. J. C.; J. Photochem. & Photobiol., A, Chemistry, 19, 1 (1989).
- 7) idem ref. 3, pg. 211.
- 8) McTigue, F.H.; Blumberg, M.; J. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.; 4, 175 (1967).
- 9) Kato, Y., Carlsson, D. J., Wiles, D.M.; J. Polym. Sci., 13, 1447 (1969).
- 10) Garton, A., Carlsson, D. J., Wiles, D.M.; J. Polym. Sci., Pol. Chem. Ed., 16, 33, (1978).
- 11) Carlsson, D. J., Garton, A., Wiles, D. M.; J. Appl. Polym. Sci., 21, 2963 (1977).
- 12) Carlsson, D. J., Wiles, D. M.; J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C14, 65 (1976).
- 13) Chien, J. C. W.; Wanderberg, E. J., Jabloner, H.; J. Polym. Sci., A-1, 6, 381 (1968).
- 14) Vieth, W., Wuerth, W. F.; J. Appl. Polym. Sci., 13, 685 (1969).
- 15) Rapoport, N. Ya. et alii; Polym. Sci. USSR, A17, 2901 (1975).
- 16) Barashkova, I. I., Vasserman, A. M., Rapoport, N. Ya.; Polym. Sci. USSR, A21, 1851 (1980).
- 17) Rapoport, N. Ya., Miller, V.B.; Polym. Sci. USSR, A19, 1758 (1977).
- 18) Rapoport, N. Ya., Goniashvili, A. SH., Akutin, M. S., Miller,

- V. B.; Polym. Sci. USSR, A19, 2533 (1977).
- 19) Akay, G., Tinçer, T., Aydın, E.; Eur. Polym. J., 16, 597 (1980)
 - 20) La Mantia, F. P., Spadaro, G., Acierno, D.; Polym. Photochem. 6, 425 (1985).
 - 21) Torikai, A., Shrakawa, H., Nagaya, S.; J. Appl. Polym. Sci, 40, 1637 (1990).
 - 22) Gorelik, B. A.; Matyushin, G. A., Nechitailo, V. S., Sokolova, L. A.; Radiat. Phys. Chem., 35, 218 (1990).
 - 23) Wool, R. P., Boyd, R. H.; J. Appl. Phys., 51, 5123 (1980).
 - 24) Kaush, H. H., "Polymer fracture", vol. 2 de "Polymers, properties and applications", Springer-Verlag, Berlin, (1978), citado na referência 2.
 - 25) Krisyuk, B. E., Polianchik, Ye. V., Rogov, Yu. N., Popov, A. A., Denisov, Ye. T., Smirnov, L. P.; Polym. Sci. USSR, 25, 2361 (1983).
 - 26) Friedland, K. J., Marikhin, V. A., Myasnikova, L. P., Vettegren, V. I.; J. Polym. Sci., Polym. Symp. 58, 185 (1977).
 - 27) Sohma, J.; Sakaguchi, M.; Adv. Polym. Sci., 20, 211 (1976), citado na referência 2.
 - 28) Sohma, J.; Polym. Mater. Sci. Eng., 58, 200 (1988).
 - 29) Scott, G.; Polym. Eng. Sci.; 24, 1007 (1984).
 - 30) Mironov, V. S., Klimovich, A. F.; Polym. Sci. USSR, A29, 2206 (1987).
 - 31) Krisyuk, B. E., Smirnov, K. L., Denisov, E. T.; Dokl. Akad. Nauk SSSR, 294, 402 (1987).
 - 32) Saidov, D., Narzulloev, N., Nelson, K.; Polym. Sci. USSR, 29, 1028 (1987).
 - 33) Nguyen, T. Q., Kaush, H.-H.; Makromol. Chem., 190, 1389 (1989).
 - 34) Muller, A. J., Odell, J. A., Keller, A.; Polym. Commun., 30, 298 (1989).
 - 35) Rothwell, W. S., Martinson, R. H., Gorman, R. L., Appl. Phys. Lett., 42, 422 (1983).
 - 36) Brenman, M., Lerchenthal, CH. H.; J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 35, 537 (1979).
 - 37) Simionescu, C., Vasiliu-Oprea, C., Neguleanu, C.; Eur. Polym. J., 10, 61 (1974).

- 38) Popov, A. A., Krisyuk, B. E., Zaikov, G. E., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 253, 1169 (1980).
- 39) Popov, A. A., Krisyuk, B. E., Blinov, N. N., Zaikov, G. E.; Eur. Polym. J., 17, 169 (1981).
- 40) Rapoport, N. Ya., Livanova, N. M., Grigor'yev, A. G., Zaikov, G. E., Polym. Sci. USSR, A25, 2188 (1983).
- 41) Rapoport, N. Ya., Zaikov, G. E., Eur. Polym. J., 20, 409 (1984).
- 42) Porter, R. S., Casale, A., Polym. Eng. Sci., 25, 129 (1985).
- 43) Benelhadjsaid, C., idem à ref. 42, pg. 137.
- 44) Benachour, D.; Rogers, C. E.; Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 151, 266 (1981)
- 45) Livanova, N. M., Rapoport, N. Ya., Miller, V. B.; Polym. Sci. USSR, A20, 1893 (1978).
- 46) Binder, K., Stangl, M.; Chem. Kunsts. Aktuell, 29, 223 (1975).
- 47) Czerny, J.; J. Appl. Pol. Sci., 16, 2623 (1972).
- 48) Popov, A. A., Krisyuk, B. E., Zaikov, G. E.; Polym. Sci. USSR, A22, 1501 (1980).
- 49) Saidov, D., Marupov, R. M., Habibuloev, H., Malishev, V. M.; Spectr. Lett., 11, 747 (1978).
- 50) Slobodetskaya, E. M., Karpukhin, O. N.; Dokl. Phys. Chem., 236, 932 (1978).
- 51) Billmeyer-Jr., F. W.; "Textbook of Polymer Science"; Wiley, Nova Iorque, 3a. ed.; (1984).
- 52) Tager, A.; "Physical chemistry of polymers"; MIR; Moscou; 2a. ed.; (1978); pg. 243.
- 53) Stepek, J., Daoust, H.; "Additives for Plastics"; Springer-Verlag, Nova Iorque, 1a. ed., (1983), pg 167.
- 54) Keller, A.; J. Polym. Sci., Polym. Symp., 51, 7 (1975).
- 55) Biswas, P. K.; Sengupta, S., Basu, A. N.; Pramāna, 19, 215 (1982).
- 56) Huson, M. G., McGill, W. J.; J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed., 22, 3571 (1984).
- 57) Natta, G.; J. Polym. Sci., 34, 531 (1959).
- 58) Moller, M., Ritter, W., Cantow, H.-J.; Polym. Bull., 4, 609 (1981).
- 59) Jones, A. T., Aizlewood, J. M., Beckett, D. R.; Makromol.

- Chem., 75, 134 (1964).
- 60)Varga, J., Gabor, G, Ille, A.; Angew. Makromol. Chem., 142, 171 (1986).
- 61)Bodor, G., László-Hedvig, Z., Kelen, T.; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 765 (1977).
- 62)Luongo, J. P.; J. Appl. Polym. Sci., 3, 302 (1960).
- 63>Weidinger, A., Hermans, P. H.; Makromol. Chem., 50, 98 (1961).
- 64)Hughes, R. H.; J. Appl. Polym. Sci., 13, 417 (1969).
- 65)Idrissi, M. O. B., Chabert, B., Guillet, J.; Makromol. Chem. 186, 881 (1985).
- 66)Wunderlich, B.; "Macromolecular Physics", Academic Press, 1a. ed., Nova Iorque, (1973), pg. 234.
- 67)Basset, D. C.; "Principles of Polymer Morphology", Cambridge Press, 1a. ed., Londres, (1981), pg. 17.
- 68)Doi, Y.; Macromolecules, 12, 1012 (1979).
- 69)Ferro, D. R., Zambelli, A., Provasoli, A., Locatelli, P., Rigamonti, E.; Macromolecules, 13, 179 (1980).
- 70)Tonelli, A. E., Schilling, F. C.; Acc. Chem. Res., 14, 233 (1981).
- 71)Cheng, H. N., Bennet, M. A.; Polym. Mater. Sci. Eng., 53, 608 (1985).
- 72)Billingham, N. C., Calvert, P. D.; em "Degradation and Stabilization of Poliolefins", Ed. por N. S. Allen,; Applied Sci. Pub., 1a. ed., Londres, (1983).
- 73)Ginhac, J. M., Gardette, J. L.; Arnaud, R.; Lemaire, J.; Makromol. Chem., 182, 1017 (1981).
- 74)Hawkins, W. L.; Matreyek, W., Winslow, F. H.; J. Polym. Sci., 41, 1 (1959).
- 75)Al-Malaika, S., Scott, G.; em "Degradation and Stabilization of Polyolefins"; Ed. por N. S. Allen, Applied Sci. Pub.; 1a. ed.; Londres, (1983), pg. 294.
- 76)Akay, G., Tincer, T., Aydin, E.; Eur. Polym. J., 16, 597 (1980).
- 77)Giesse, R.; tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, (1987).
- 78)Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C.; "Identificação Espectrofotométrica de compostos orgânicos"; Guanabara

- Dois, 3a. ed., Rio de Janeiro, (1979).
- 79) Carlsson, D. J., Wiles, D. M.; *Macromolecules*, 4 , 174 (1971).
- 80) Carlsson, D. J., Wiles, D. M.; *Macromolecules*, 4 , 179 (1971).
- 81) Amin, M. U., Scott, G., Tillekeratna, L. M. K.; *Eur. Polym. J.*, 11, 85 (1975).
- 82) Canevarollo-Jr., S. V.; tese de Mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, (1981).
- 83) Raab, M., Kotulák, L., Kolarik, J., Pospisil, J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 2457 (1982).
- 84) Torikai, A., Takeuchi, A., Nagaya, S., Fueki, K.; *Polym. Photochem.*, 7, 199 (1986).
- 85) Ito, M., Okada, S., Kuriyama, I.; *Radiat. Phys. Chem.*, 16, 481 (1980).
- 86) Landi, V. R., Easterbrook, E. K.; *Polym. Eng. Sci.*, 18, 1135 (1978).
- 87) De Paoli, M.-A.; Tese de Livre Docência, UNICAMP, Campinas, (1981).
- 88) Baumhardt-Neto, R., De Paoli, M.-A.; *Quím. Nova*, 13, 104 (1990).
- 89) Brandrup, J., Immergut, E.H., (ed.); "Polymer Handbook"; John Wiley, Nova Iorque, 2a.ed., (1975).

APÊNDICE 1

Dados e caracterização de poliolefinas

Tabela A1T1: Valores típicos de características e propriedades de polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP).⁸⁹

Polímero →	PEBD	PEAD	PP
Início de produção 1939 1955 1958
Processo industrial alta .. pressão	.. Ziegler Phillips	.. Ziegler
Densidade (Kg/l) 0,92 0,96 0,91
T _m (°C) 110 137 170
T _g (°C) -85 -85 -18
Cristalinidade (%) 50 75 45
Módulo Tensão (MN/m ²)55-170...	..400-1000. 1300
Tensão de escoamento plástico (MN/m ²) 30 34
Elongação (%)150-600..	..10-700...	..200-500

DATA ATUAL: 09-05-91 H. ATUAL: 18:44:35

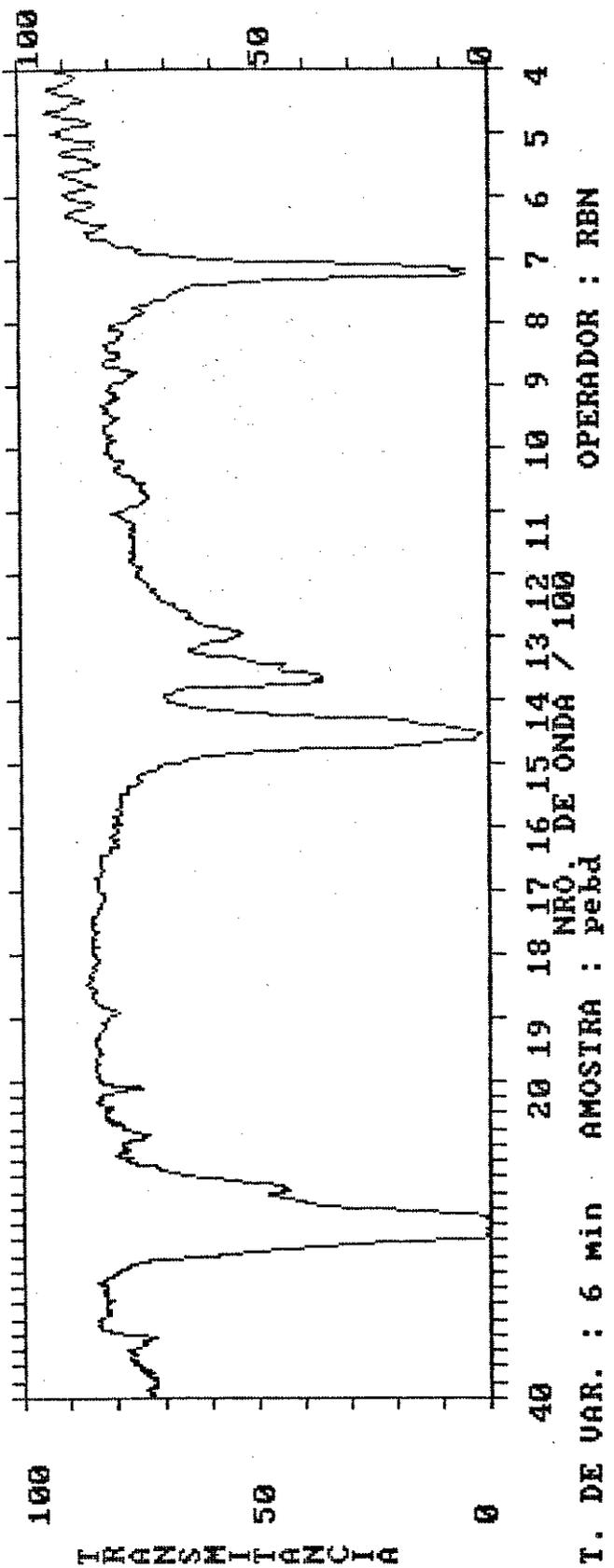
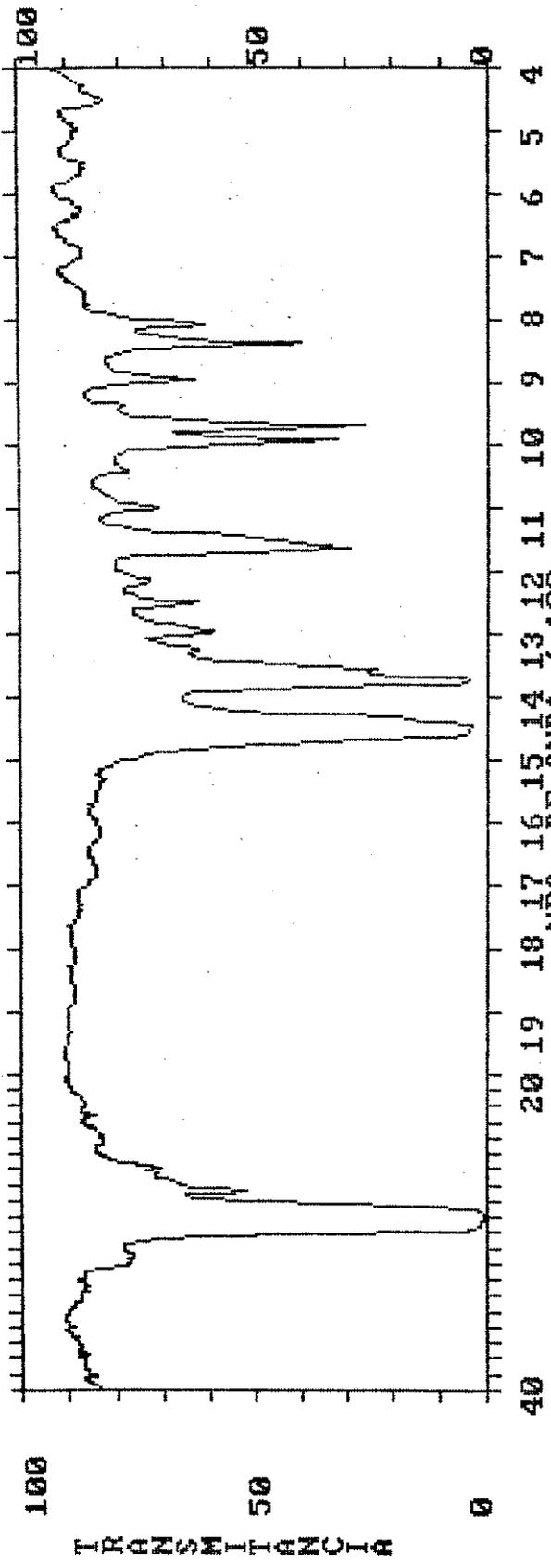


FIGURA A1F1 : Espectro infra-vermelho de filme de polietileno de baixa densidade.

H. ATUAL: 18:47:17

DATA ATUAL: 09-05-91



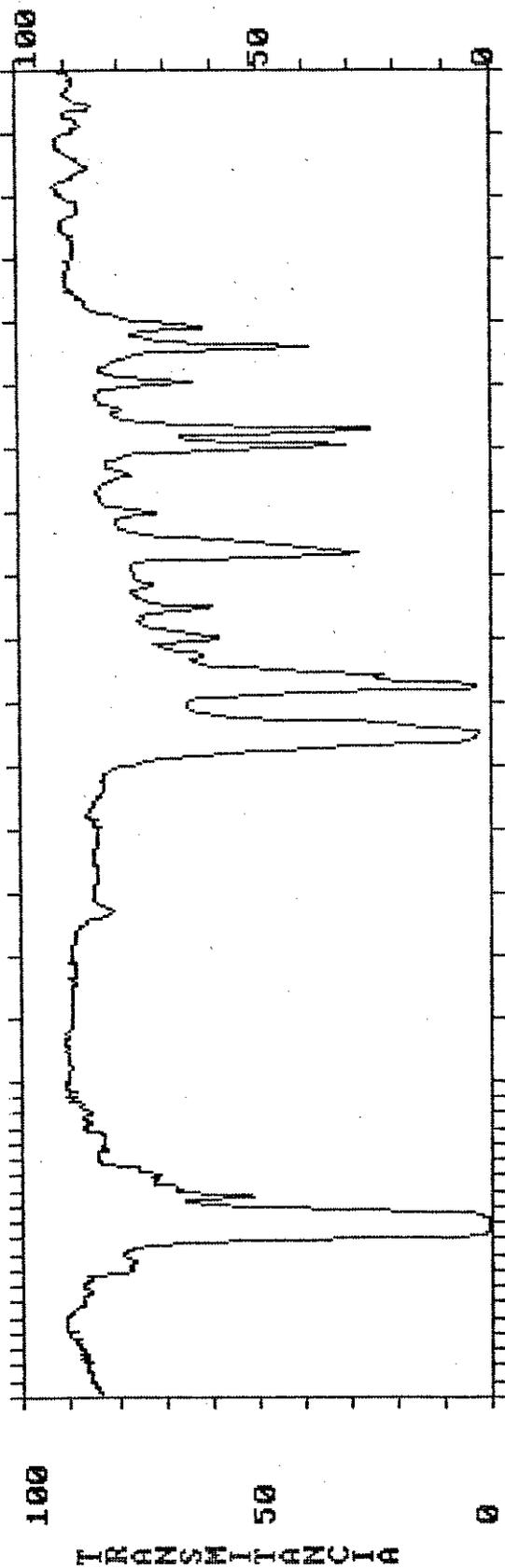
T. DE VAR. : 6 min AMOSTRA : 6531b50 OPERADOR : RBN

FIGURA A1F 2: Espectro infra-vermelho de filme de

polipropileno (PP6531).

DATA ATUAL: 09-05-91 H. ATUAL: 18:49:12

100



40

20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4

NRO. DE ONDA / 100

T. DE VAR. : 6 min AMOSTRA : PPUZERO OPERADOR : REN

FIGURA A1F3 : Espectro infra-vermelho de filme de polipropileno contendo Tinuvin 770 e Tinuvin 622 (PP6531U).

APÊNDICE 2

EMISSÃO DA FONTE HPLN 125W

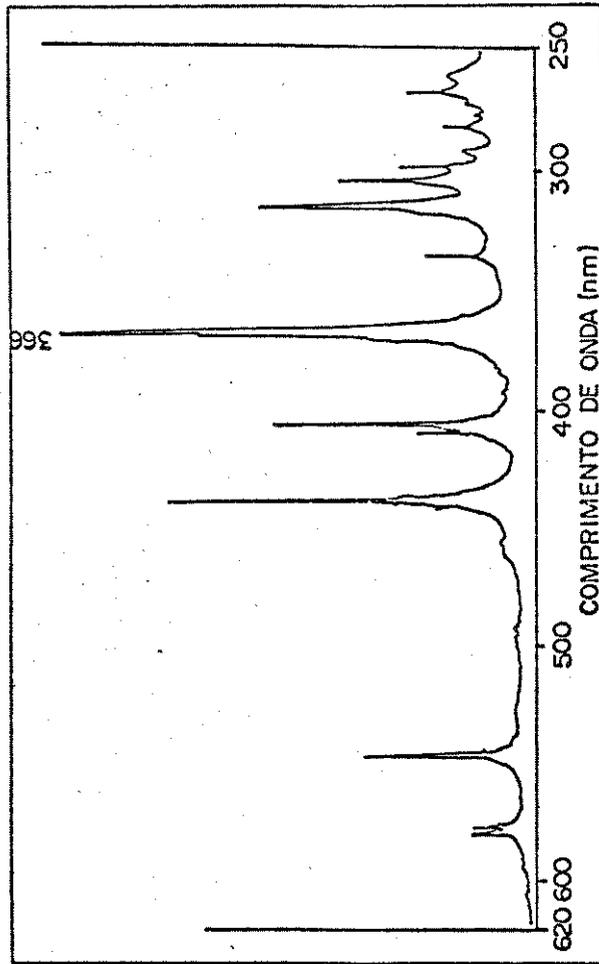


FIGURA A2F1 : Espectro de emissão da fonte Philips

MPLN125W (sem a câmara externa).

DATA ATUAL: 09-05-91 H. ATUAL: 18:58:53

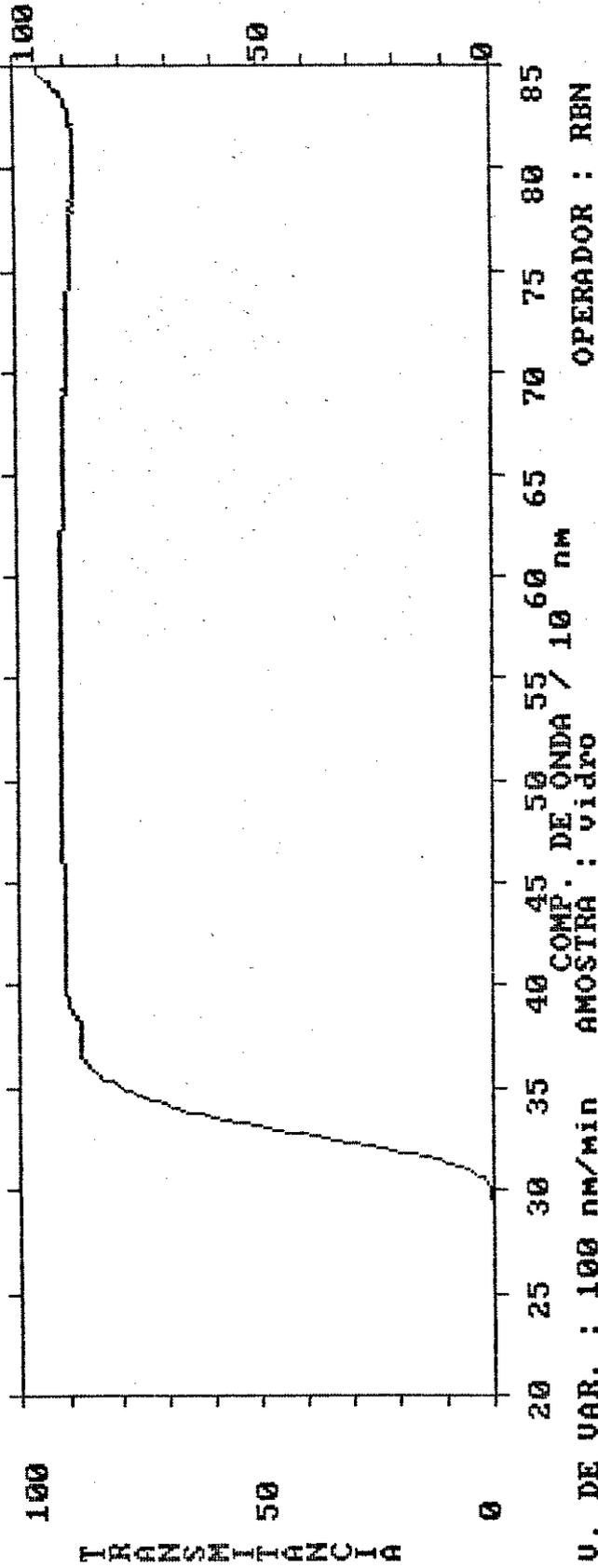


FIGURA A2F2 : Espectro de transmitância da lâmina de

vidro utilizada como filtro em algumas irradiações, na faixa entre 200 e

850nm.

APÊNDICE 3

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE PP E PEBD

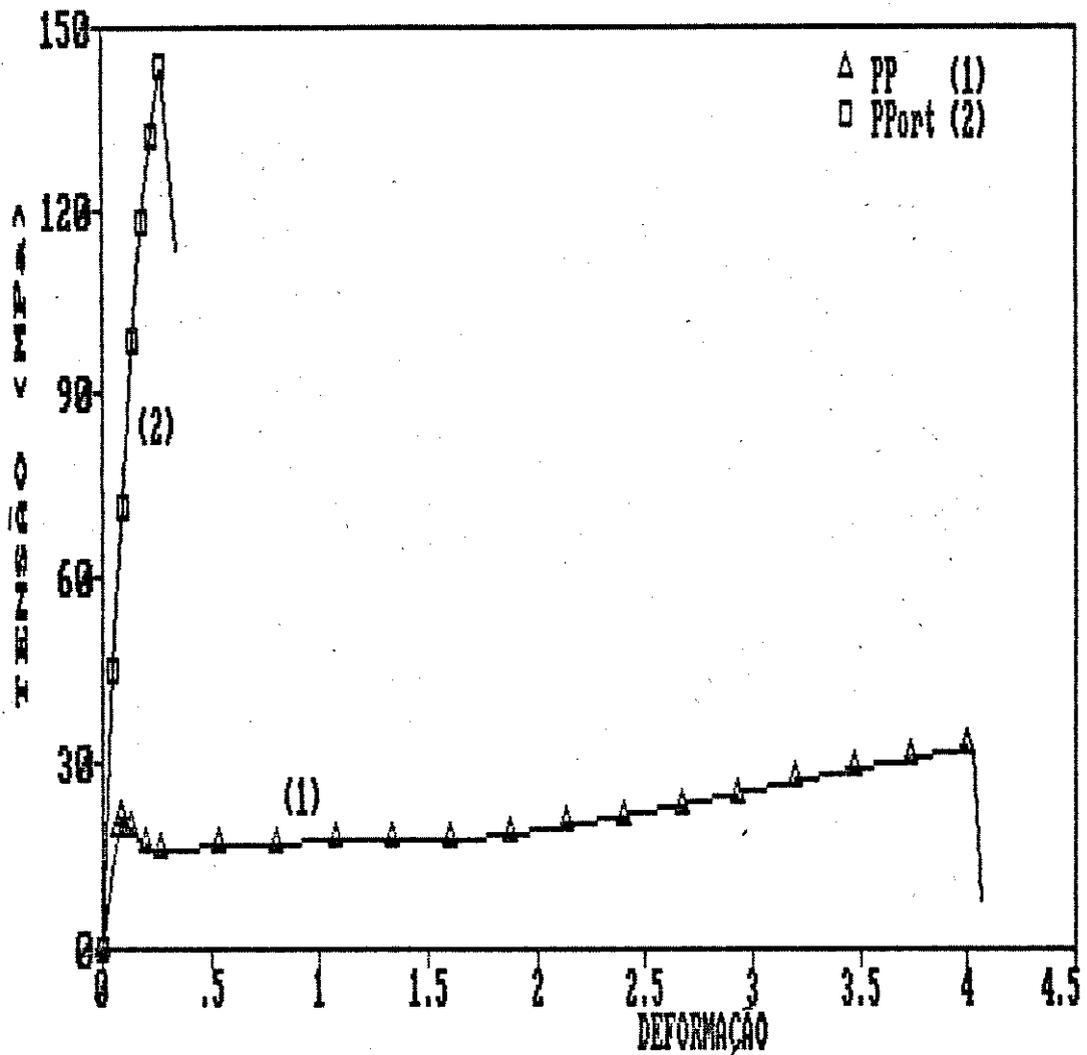


Figura A3. F1: Curvas de tensão/deformação de polipropileno 6531U (1) e de polipropileno orientado ($\lambda=3$) (2).

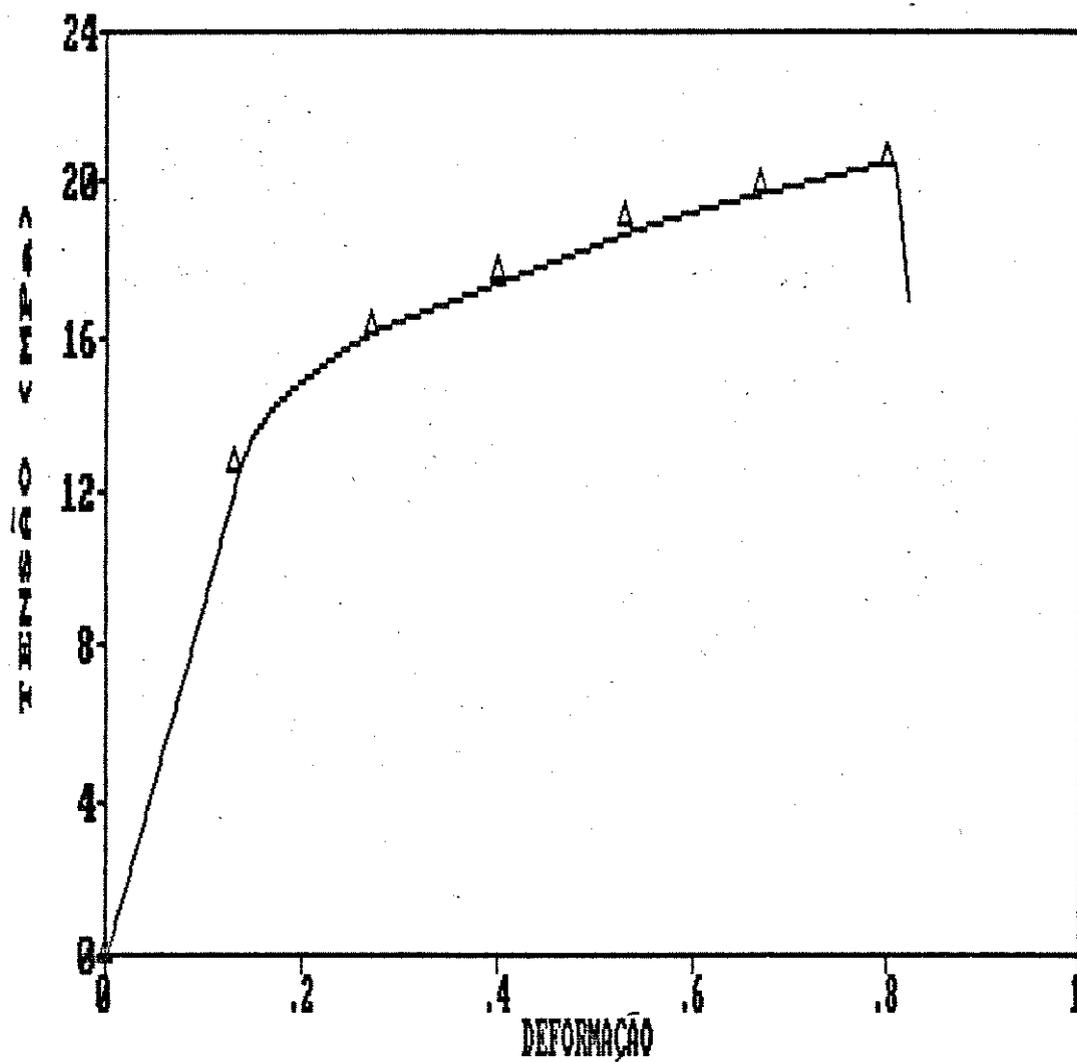


Figura A3. F2: Curva de tensão/deformação de polietileno de baixa densidade.

APÉNDICE 4

GRÁFICOS E FIGURAS COMPLEMENTARES

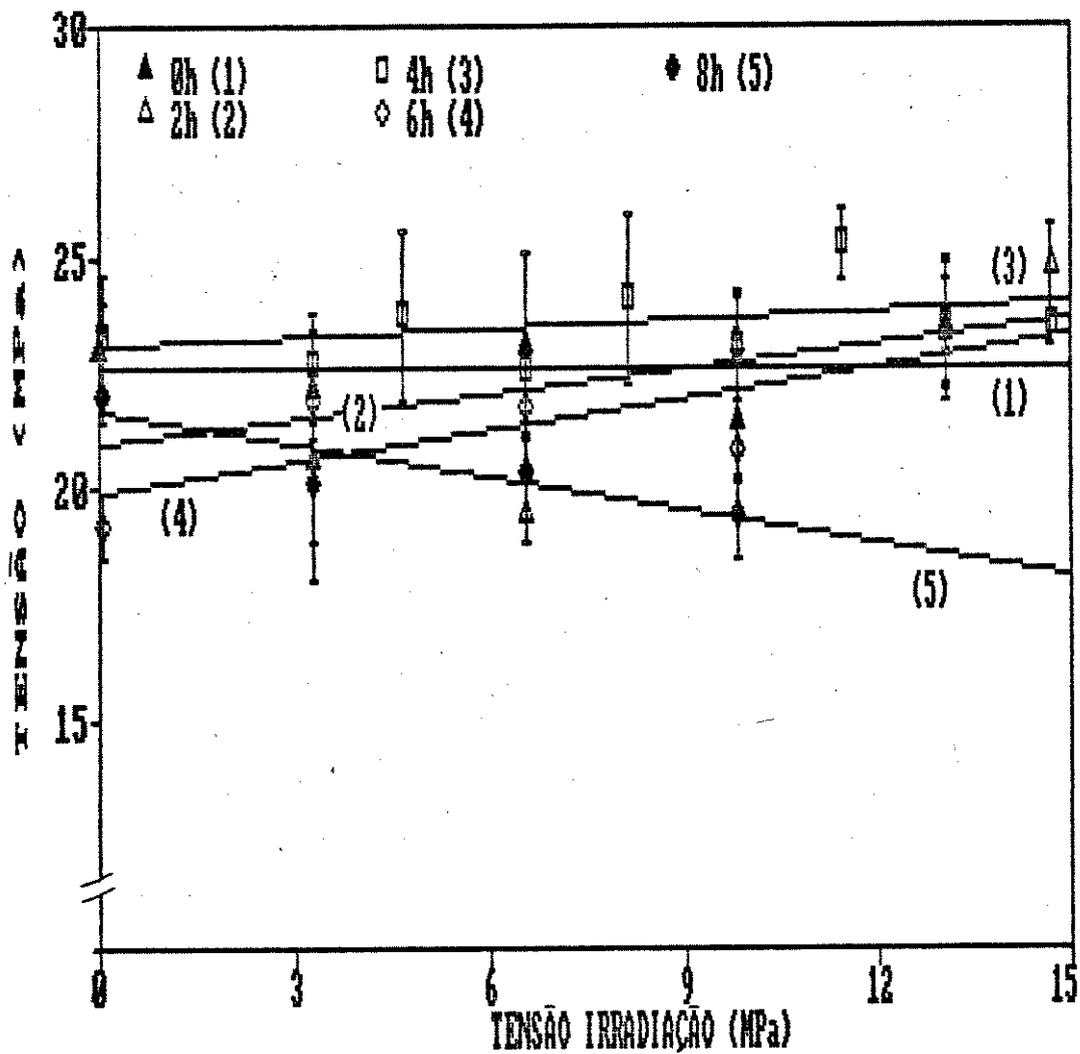


Figura A4. F1: Tensão de escoamento de filmes de PP irradiados durante 2, 4, 6 e 8 horas e não irradiados, em função da tensão mecânica aplicada durante a irradiação. Inclinação das curvas: 1= 0,002; 2= 0,175; 3= 0,064; 4= 0,226; 5= -0,233.

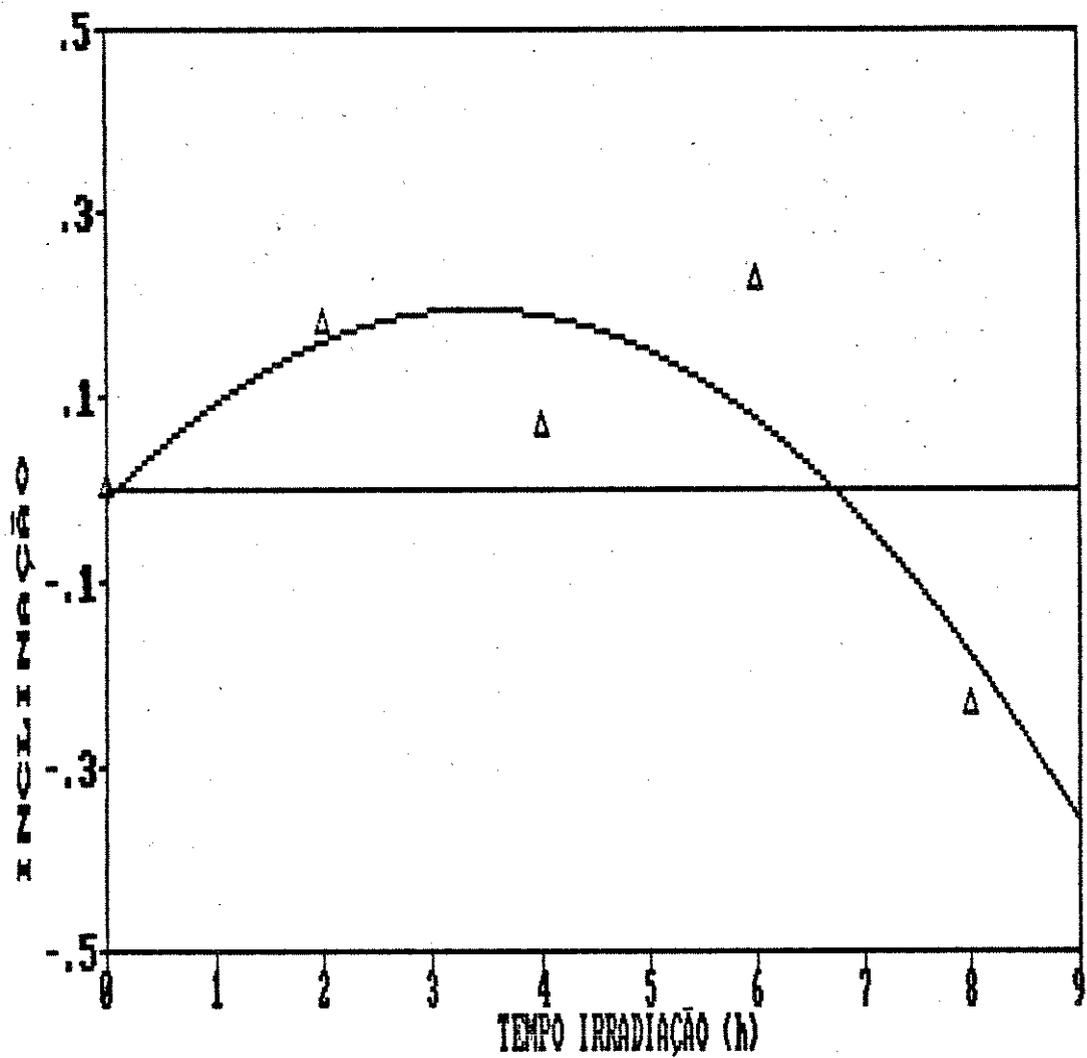


Figura A4. F1A: Inclinação das curvas de tensão de escoamento (em função da tensão aplicada na irradiação, Figura A4.F1) em função do tempo de irradiação.

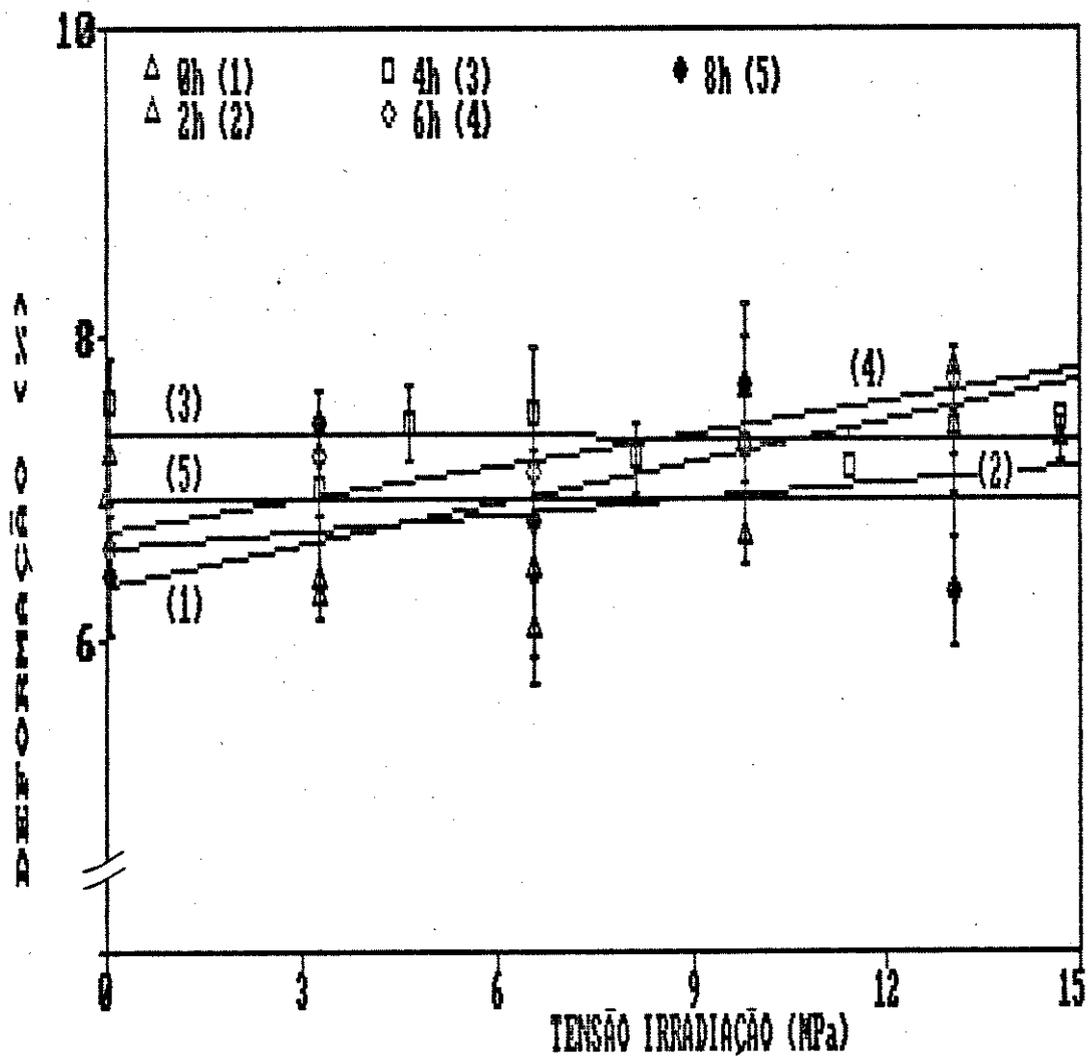


Figura A4. F2: Deformação no escoamento de filmes de PP irradiados durante 2, 4, 6 e 8 horas e não irradiados, em função da tensão mecânica aplicada durante a irradiação. Inclinação das curvas: 1= 0,089; 2= 0,037; 3= 0; 4= 0,069; 5= 0,001.

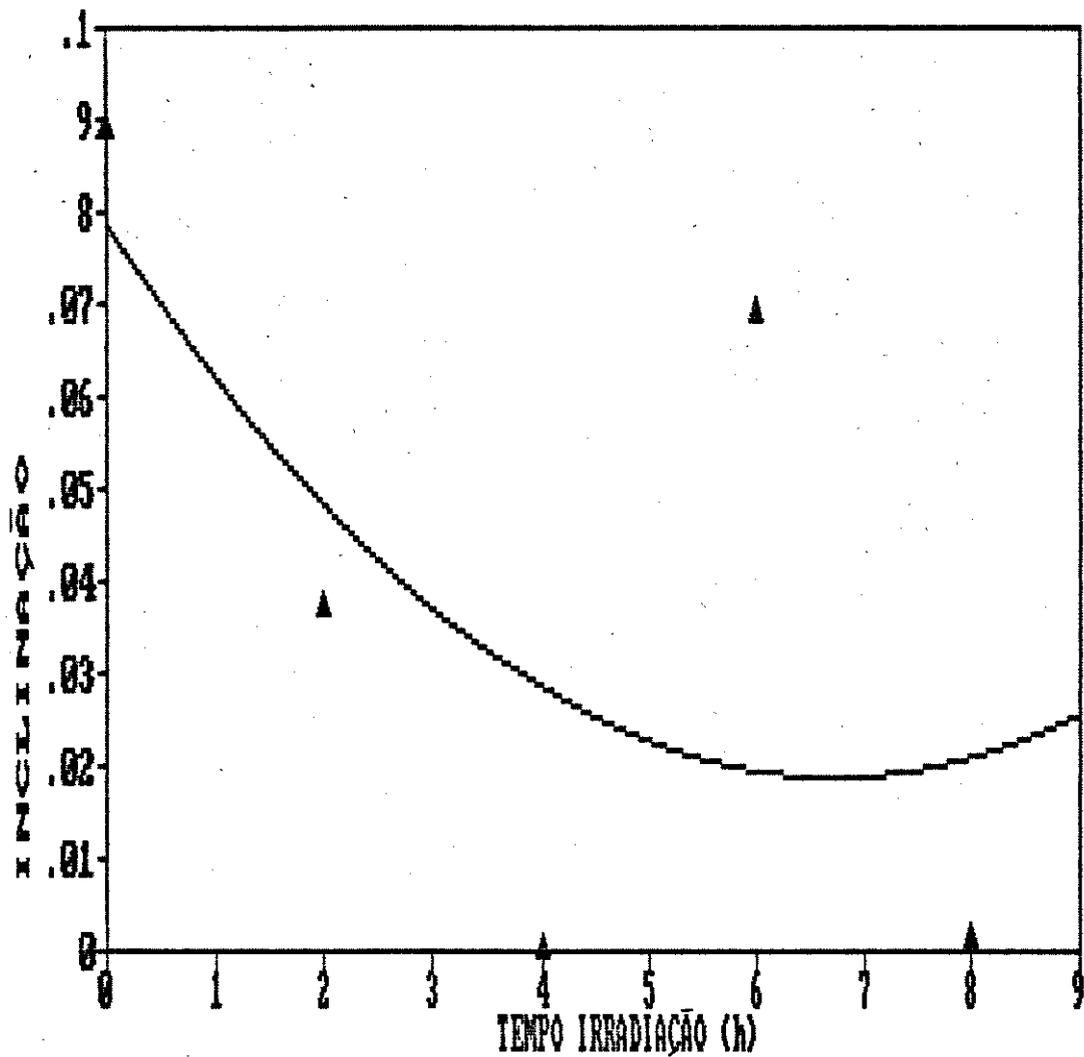


Figura A4. F2A: Inclinação das curvas de deformação no escoamento (em função da tensão aplicada na irradiação, Figura A4.F2) em função do tempo de irradiação.

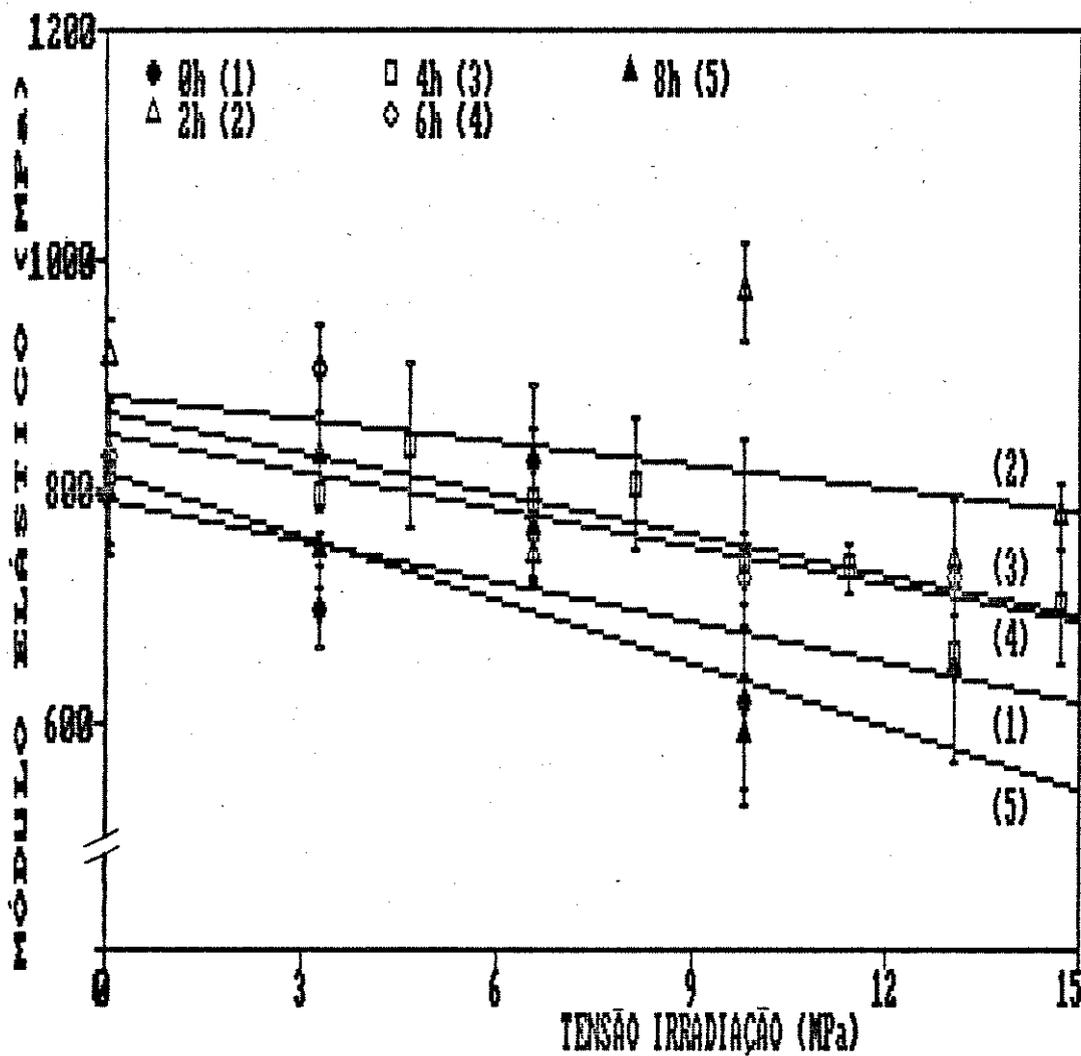


Figura A4.F3: Módulo elástico de filmes de PP irradiados durante 2, 4, 6 e 8 horas e não irradiados, em função da tensão mecânica aplicada durante a irradiação. Inclinação das curvas: 1= -11,7; 2= -6,7; 3= -10,6; 4= -18,6.

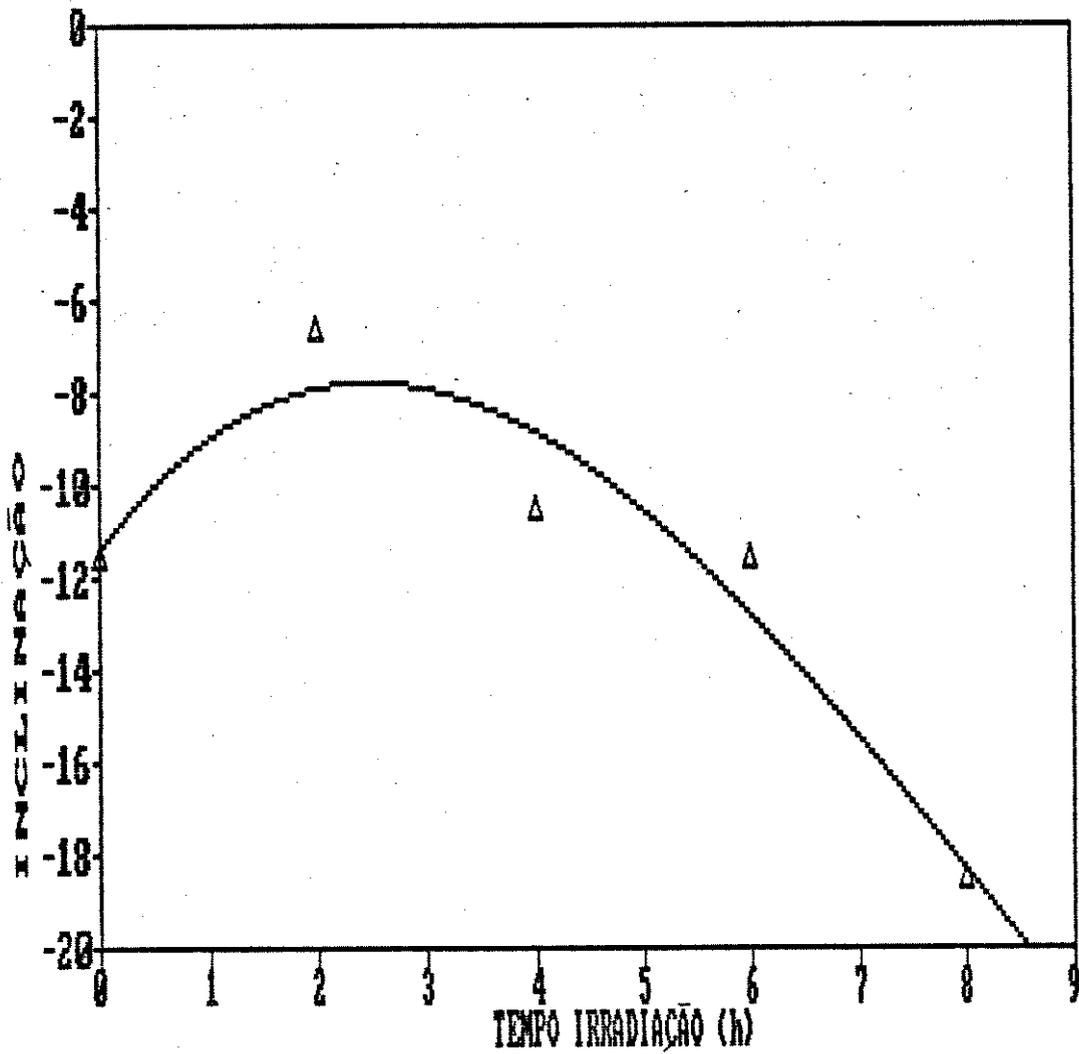


Figura A4. F3A: Inclinação das curvas de módulo (em função da tensão aplicada na irradiação, Figura A4F3) em função do tempo de irradiação.

DATA ATUAL: 10-05-91 H. ATUAL: 09:08:43

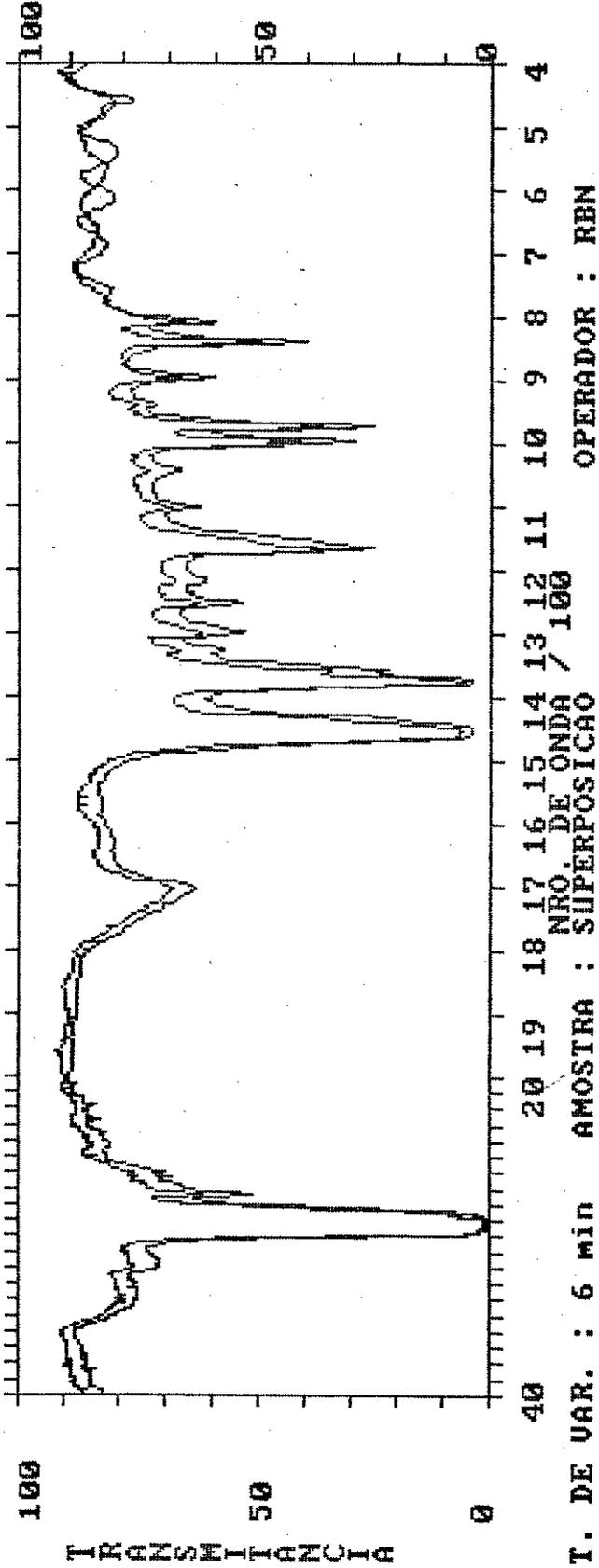


FIGURA A4F4 : Sobreposição de espectros IR de filmes de polipropileno irradiado sob tensão mecânica de 6,54MPa (1) ou não (2), após 431h de irradiação.

APÊNDICE 5

TABELAS

Tabela 1 : Absorbância das bandas a 720cm^{-1} e 1370cm^{-1} em função da deformação de filmes de polietileno de baixa densidade (0,1mm).

DEFORMAÇÃO →		0	0,4	0,6	0,8	1,0	1,4	1,6
ABSOR- BÂNCIA	720 →	0,51	0,57	0,41	0,41	0,41	0,32	—
	1370 →	0,24	0,24	0,20	0,19	0,17	0,17	0,17

Tabela 2 : Absorbância da banda a 720cm^{-1} e 1370cm^{-1} em função do tempo de irradiação de polietileno de baixa densidade (0,1mm) (média de duas amostras).

TEMPO (h) →		0	6	12	30	50
ABSOR- BÂNCIA	720 →	1,05	1,05	1,05	1,05	1,04
	1370 →	0,24	0,24	0,23	0,24	0,23

Tabela 3 : Logaritmo do índice de carbonila (1710/720) em função da tensão aplicada a polietileno de baixa densidade sob irradiação durante os tempos de 5 e 21,5 horas.

TENSÃO (MPa) →	0	4,09	8,18	12,27	16,36
TEMPO ↓ (h)	Ln IC				
5	-3,59	-4,21	-3,92	-4,00	-3,41
21,5	-3,14	-3,4	-3,31	-3,05	-3,20

Tabela 4: Logaritmo do índice de carbonila (1710/1370) em função da tensão aplicada a polietileno de baixa densidade sob irradiação.

TENSÃO (MPa) →	0	4,09	8,18	12,27	16,36
TEMPO ↓ (h)	Ln IC				
5	-2,60	-2,60	-2,60	-0,90	-0,80
21,5	-2,40	-2,00	-1,20	—	—

Tabela 5 : Tempo de ruptura de filmes de polietileno de baixa densidade irradiados sob tensão mecânica.

TENSÃO MECÂNICA (MPa)	0	4,09	8,18	12,27	16,36
TEMPO DE RUPTURA (h)	55	47	40	25	12

Tabela 6 : Absorbância das bandas a 1166cm^{-1} e 974cm^{-1} em função da espessura de polipropileno.

ESPESSURA (mm) →		0,053	0,032	0,028	0,016	0,011	0,09
ABSORBÂNCIA							
BANDA	1166	0,46	0,19	0,17	0,14	0,11	0,10
	974	0,17	0,11	0,04	0,05	0,05	0,03
ÁREA							
BANDA	1166	21,0	11,0	8,8	6,8	6,9	6,4
	974	10,7	5,5	4,5	3,8	3,8	3,8

Tabela 7: Absorbância das bandas a 1166 cm^{-1} e 974 cm^{-1} em função do tempo de irradiação e da tensão mecânica aplicada a filmes de polipropileno 6531 e PP6531 orientado (sem aplicação de tensão).

TENSÃO (MPa)	TEMPO (h) →	41	109	179	265	397	390		
		PP6531 - ABSORBÂNCIA							
0	974 cm^{-1}	0,45	0,45	0,44	0,45	0,42	0,39		
3,27		0,39	0,37	0,41	0,38	0,40	0,35		
6,54		0,45	0,46	0,41	0,34	0,40	0,38		
0	1166 cm^{-1}	0,454	0,457	0,456	0,455	0,452	0,469		
3,27		0,507	0,511	0,514	0,497	0,509	0,510		
6,54		0,435	0,434	0,428	0,405	0,449	0,421		
PP6531 ORIENTADO (T=0MPa)									
TEMPO(h) →	100	142	187	236	276	322	375	422	468
1166	0,278	0,271	0,271	0,267	0,270	0,276	0,269	0,268	0,275
974	0,265	0,271	0,264	0,263	0,249	0,259	0,245	0,255	0,244

Tabela 8 : Resultados do experimento 1: índice de carbonila em função do tempo de irradiação e da tensão mecânica aplicada a polipropileno 6531, determinado a partir de medidas de absorbância.

AMOS- TEMPO →	109h	179h	265h	397h	390h	459h
TRA ↓ IC →	ABS 1710 cm^{-1} / ABS 1166 cm^{-1}					
1 (0MPa)	0	0	0,029	0,128	0,187	0,269
2 (3,27MPa)	0	0	0,047	0,148	0,197	0,256
3 (6,54MPa)	0	0	0,025	0,114	0,200	—

TABELA 9 : Resultados do experimento 2: índice de carbonila em função do tempo de irradiação e da tensão mecânica aplicada a polipropileno 6531, determinado a partir de medidas de absorbância.

AMOS- TEMPO →	189h	251h	322h	383h	431h
TRA ↓ IC →	ABS 1710 cm^{-1} / ABS 1166 cm^{-1}				
1 (0MPa)	0	0,043	0,109	0,199	0,287
2 (3,27MPa)	0	0,030	0,114	0,212	0,307
3 (6,54MPa)	0	0	0,111	0,162	0,282

Tabela 10 : IC em função do tempo de irradiação de PP6531 sob tensão mecânica (média dos experimentos 1 e 2).

TEMPO(h) →	181	258	330	387	442
TENSÃO(MPa)	I C				
0	0	0,031	0,119	0,194	0,278
3,27	0	0,039	0,131	0,205	0,289
6,54	0	0,013	0,113	0,181	0,282

Tabela 11 : Experimentos 1 e 2 : índice de carbonila médio em função do tempo de irradiação e da tensão mecânica aplicada a polipropileno 6531, determinado a partir de medidas de ÁREA.

AMOS-TRA ↓	TEMPO →	258h	330h	387h	442h
	IC →	ÁREA 1710cm ⁻¹ / ÁREA 1166cm ⁻¹			
1 (0MPa)		0,220	0,585	0,951	1,260
2 (3,27MPa)		0,271	0,662	0,985	1,341
3 (6,54MPa)		0,298	0,447	1,013	—

Tabela 12: índice de carbonila de PP6531 irradiado sob tensão mecânica a uma temperatura de 22°C, consideradas apenas as amostras sem deformação plástica.

TENSÃO (MPa) →	0	3,27	6,21	8,18
TEMPO (h)	ÍNDICE DE CARBONILA (1700/1166cm ⁻¹)			
0	0	0	0	0
72	0	0	0	0
142	0	0	0	0
289	0,011	0,015	0,008	0
310	0,015	0,026	0,019	0
405	0,035	0,029	0,029	0
474	0,070	0,078	0,095	0,096
554	0,109	0,125	0,147	0,125
602	0,157	—	0,191	0,170

Tabela 13 : Dados contidos na tabela 12.

Tabela 14: Resultados do experimento 2: índice de carbonila em função do tempo de irradiação e da tensão mecânica aplicada a polipropileno 6531, para todas as amostras, obtidos a partir de resultados de absorbância.

AMOS-TRA ↓	TEMPO →	183h	251h	322h	383h	491h
	IC →	ABS 1710cm ⁻¹ / ABS 1166cm ⁻¹				
1 (0MPa)		0	0,033	0,109	0,199	0,282
2 (3,27MPa)		0	0,030	0,114	0,212	0,307
3 (6,54MPa)		0	0	0,111	0,162	0,282
4 (8,18MPa)		0	0,025	0,039	—	—
5 (9,81MPa)		0	0	0,050	—	—

TABELA 15 : Deformação de filmes de PP6531 em função do tempo de irradiação, do experimento 2.

TEMPO (h)	TENSÃO MECÂNICA (MPa)							
	3,27A	3,27B	6,54A	6,54B	9,81A	9,81B	9,81A	9,81B
	DEFORMAÇÃO (%)							
0	1	1	1	1	1	1	1	1
66	1	1	4,23	15,07	19,99	229,3	232,9	285,5
112	1,98	1	7,04	15,07	161,9	245,9	256,1	321,0
183	2,78	1,97	7,04	105,5	199,3	265,9	—	—
251	2,78	1,97	8,45	171,2	240,0	299,9	—	—
322	4,17	1,97	9,86	226,0	292,0	—	—	—
383	4,17	2,74	11,26	—	—	—	—	—

TABELA 16: Índice de carbonila de filmes de PP6531U irradiados sob tensão mecânica, em função do tempo de irradiação.

TEMPO (h)	TENSÃO NA IRRADIAÇÃO (MPa)				
	0	3.27	6.54	9.81	13.07
	ÍNDICE DE CARBONILA				
20	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05
114	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05
225	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05
359	0.06	0.04	0.05	0.04	—
500	0.06	0.04	0.05	0.03	—
636	0.05	0.04	0.05	0.04	—
800	0.06	0.04	0.05	—	—

TABELA 17 : Deformação de filmes de PP6531U em função do tempo de irradiação, sob tensão mecânica.

TEMPO (h)	TENSÃO MECÂNICA (MPa)					
	6,54A	6,54B	9,81A	9,81B	13,02A	13,02B
	DEFORMAÇÃO (%)					
0	1	1	1	1	1	1
20	11,66	2,82	89,87	5,88	301,5	263,9
64	15,00	4,22	251,6	10,29	364,6	302,7
114	18,33	4,22	285,5	11,76	403,0	354,2
160	20,00	4,22	301,6	13,29	410,7	384,7
225	20,00	4,22	316,1	16,17	423,0	—
308	21,66	5,63	335,5	17,65	441,5	—
359	23,33	5,63	341,9	19,11	—	—
430	23,33	5,63	351,6	98,52	—	—
500	23,33	5,63	361,3	152,9	—	—
566	66,67	5,63	372,6	188,2	—	—
636	186,6	5,63	—	226,4	—	—
800	240,0	8,45	—	261,7	—	—

Tabela 18: índice de carbonila em função do tempo de irradiação de polipropileno 6531 (orientado, $\lambda=3$) irradiado sob tensão mecânica, a 27 °C.

TEMPO (h) →	100h	142h	187h	236h	276h	322h	375h	422h	468h
TENSÃO (MPa)	ÍNDICE DE CARBONILA (ABS1710/ABS1166)								
0	0,049	0,054	0,117	0,155	0,196	0,225	0,268	0,383	0,425
15,60	0,061	0,072	0,072	0,104	0,134	0,140	0,258	0,328	0,430
26,26	0,047	0,062	0,061	0,123	0,127	0,168	0,231	0,347	0,398
33,42	0,083	0,097	0,122	0,166	0,237	—	—	—	—

Tabela 19: índice de carbonila (1710/970) em função do tempo de irradiação de polipropileno 6531 (orientado, $\lambda=3$), irradiado sob tensão mecânica, a 27 °C.

TEMPO (h) →	100h	142h	187h	236h	276h	322h	375h	422h	468h
TENSÃO (MPa)	ÍNDICE DE CARBONILA (ABS1710/ABS974)								
0	0,102	0,103	0,090	0,144	0,169	0,207	0,282	0,369	0,434
15,60	0,056	0,072	0,069	0,100	0,116	0,167	0,259	0,339	0,445
26,26	0,046	0,06	0,064	0,127	0,130	0,172	0,263	0,367	0,417
33,42	0,093	0,104	0,125	0,102	0,237	—	—	—	—

TABELA 20: Deformação de amostras de PP6531 orientado em função do tempo de irradiação, para dois valores de tensão.

TEMPO DE IRRADIAÇÃO (h)	DEFORMAÇÃO (%)	
	T=26,26MPa	99,42MPa
0	1	1
52	11,11	20,69
100	12,96	22,41
142	14,81	22,41
187	16,67	27,58
236	18,52	36,20
276	18,52	41,38
322	18,52	43,10

Tabela 21: Índice de carbonila (1710/1166) de polipropileno 6531 orientado ($\lambda=9$) em função do tempo de irradiação e da tensão mecânica aplicada, a 22°C.

TENSÃO (MPa)	0	8,76	15,32	21,01	33,24
TEMPO (h)	ÍNDICE DE CARBONILA (1710/1166)				
189	0	0	0	0	0
230	0,012	0,040	0,093	0,019	0,065
277	0,024	0,046	0,013	0,019	0,076
341	0,030	0,072	0,067	0,056	0,106
485	0,097	0,184	0,150	0,149	0,200
536	0,146	0,244	0,189	0,216	0,223
582	0,186	0,285	0,264	0,247	0,276
629	0,218	0,322	0,322	0,276	0,323
696	0,292	0,372	0,328	0,352	—
763	0,341	0,408	0,381	0,440	—
859	0,411	0,476	0,479	0,472	—
905	0,488	0,525	0,623	—	—

Tabela 22A e 22B: Dados inclusos na tabela 21.

TABELA 23: resultados de relaxação de tensão de polipropileno 6531U na temperatura de 24 (± 1)°C, sem irradiação e com simulador solar (8 amostras ensaiadas em cada situação).

TEMPO (min)	FORÇA (N)/TENSÃO (MPa)		TEMPO (min)	FORÇA (N)/TENSÃO (MPa)	
	PADRÃO	SIM. SOLAR		PADRÃO	SIM. SOLAR
0	0/0	0/0	18	3,09/10,30	3,04/10,13
0,5	5/16,66	5/16,66	30	2,94/9,80	2,92/9,73
1	4,06/13,53	4,10/13,66	42	2,84/9,46	2,78/9,26
2	3,79/12,63	3,80/12,66	54	2,77/9,23	2,69/8,96
3	3,65/12,16	3,66/12,20	66	2,71/9,03	2,62/8,73
4	3,56/11,86	3,56/11,86	78	2,66/8,86	2,57/8,56
5	3,49/11,63	3,49/11,63	90	2,61/8,70	2,55/8,50
6	3,42/11,40	3,42/11,40	102	2,59/8,63	2,52/8,40
7	3,37/11,23	3,37/11,23	114	2,56/8,53	2,48/8,26
8	3,33/11,10	3,32/11,06	126	2,52/8,40	2,44/8,13
9	3,29/10,96	3,27/10,90	138	2,49/8,30	2,41/8,03
12	3,20/10,66	3,17/10,56	150	2,45/8,16	2,37/7,90
15	3,13/10,43	3,10/10,33	—	—	—

Tabela 24 : Resultados de relaxação de tensão de polipropileno 6531 sem irradiação (padrão, média de 8 amostras) e sob irradiação UV (média de 8 amostras), a 26°C.

TEMPO (min)	FORÇA (N) / TENSÃO (MPa)		TEMPO (min)	FORÇA (N) / TENSÃO (MPa)	
	PADRÃO	UV		PADRÃO	UV
0	0	0	18	9,97	9,80
0,5	16,67	16,66	30	9,47	9,43
1	14,29	14,49	42	9,20	9,29
2	12,63	12,47	54	8,97	9,10
3	12,00	11,83	66	8,79	8,97
4	11,67	11,47	78	8,63	8,90
5	11,50	11,20	90	8,50	8,89
6	11,27	10,97	102	8,43	8,77
7	11,07	10,77	114	8,33	8,67
8	11,00	10,53	126	8,20	8,63
9	10,77	10,33	138	8,20	8,63
12	10,37	10,10	150	8,10	8,60
15	10,23	9,97	—	—	—

Tabela 25: Relaxação de tensão de polipropileno 6531 orientado ($\lambda=3$) com (média de 9 amostras) e sem irradiação (média de 8 amostras), a 26°C.

TEMPO (min)	FORÇA (N) / TENSÃO (MPa)		TEMPO (min)	FORÇA (N) / TENSÃO (MPa)	
	PADRÃO	UV		PADRÃO	UV
0	30,00/107,1	30,00/107,1	18	16,54/59,07	15,65/55,89
1	24,75/88,39	24,18/86,95	30	15,15/54,11	14,20/50,71
2	22,91/81,82	22,34/79,78	42	14,25/50,89	13,31/47,54
3	21,85/78,04	21,30/76,07	54	13,66/48,78	12,71/45,39
4	21,04/75,14	20,32/72,57	66	13,11/46,82	12,18/43,50
5	20,39/72,82	19,60/70,00	78	12,79/45,68	11,80/42,14
6	19,75/70,59	19,07/68,11	90	12,43/44,39	11,50/41,07
7	19,29/68,89	18,59/66,30	102	12,06/43,07	11,23/40,11
8	18,90/67,50	18,18/64,73	114	11,84/42,28	11,01/39,32
9	18,56/66,28	17,72/63,29	126	11,68/41,71	10,80/38,57
12	17,65/63,03	16,92/60,42	138	11,51/41,11	10,62/37,73
15	17,14/61,21	16,27/58,11	150	11,31/40,39	10,50/37,50

Tabela 26: Resultados de ensaios de força versus alongação/deformação de filmes de polipropileno 6531, com e sem irradiação UV, a 26°C (em ambos os casos, os pontos são médias de 8 amostras).

DEF/ELONG (--)/(mm)	FORÇA (N)/TENSÃO (MPa)		DEF/ELONG (--)/(mm)	FORÇA (N)/TENSÃO (MPa)	
	PADRÃO	UV		PADRÃO	UV
0/0	0/0	0/0	1,60/120	5,28/17,60	4,89/16,30
0,07/5,5	5,73/19,10	5,23/17,43	1,87/140	5,56/18,53	5,21/17,37
0,08/5,9	6,29/20,97	5,87/19,56	2,13/160	5,97/19,90	5,6/18,86
0,13/10,0	5,78/19,27	5,58/18,60	2,40/180	6,46/21,53	6,14/20,46
0,20/15,0	4,96/16,53	4,56/15,30	2,67/200	6,97/23,23	6,64/22,19
0,27/20,0	4,89/16,30	4,43/14,77	2,93/220	7,54/25,13	7,21/24,03
0,53/40,0	4,93/16,43	4,46/14,87	3,20/240	8,09/26,97	7,79/25,97
0,80/60,0	5,08/16,93	4,46/14,87	3,47/260	8,69/28,96	8,36/27,87
1,07/80,0	5,26/17,53	4,69/15,43	3,73/280	9,19/30,63	8,81/29,37
3,33/100	5,27/17,57	4,73/15,77	4,00/300	9,73/32,43	9,34/31,13

Tabela 26 (cont.): Resultados de tensão/deformação de PP6531 com irradiação UV, sem utilização de filtro de vidro.

DEFORMAÇÃO	TENSÃO (MPa)	DEFORMAÇÃO	TENSÃO (MPa)
0	0	0,270	13,38
0,034	10,64	0,338	13,52
0,068	17,80	0,405	13,60
0,086	18,14	0,473	13,60
0,101	17,72	0,541	13,52
0,135	15,61	0,608	13,50
0,203	13,42	0,676	13,43

Tabela 27: Curvas tensão/deformação de polipropileno 6531 orientado ($\lambda=9$) com e sem irradiação UV, a 26°C. Cada ponto corresponde à média entre 12 de um grupo de dezesseis amostras (4 delas descartadas por estarem fora do desvio padrão).

SEM IRRADIAÇÃO UV		COM IRRADIAÇÃO UV	
DEFORMAÇÃO	TENSÃO (MPa)	DEFORMAÇÃO	TENSÃO (MPa)
0	0	0	0
0,045	45,0	0,046	44,8
0,090	71,1	0,092	74,1
0,135	98,4	0,138	98,9
0,180	117,8	0,184	118,2
0,225	132,2	0,230	132,5
0,270	143,8	0,276	139,7
0,321 (*)	152,4 (*)	0,324 (*)	150,9 (*)

(*): Correspondem aos valores de ruptura do filme polimérico.

Tabela 28A : Resultados de tensão/deformação de polipropileno 6531 sob irradiação UV (sem janela de vidro), em função da velocidade de deslocamento da travessa (mm/min).

VELOC. DE ENSAIO →	TENSÃO (MPa)							
	1mm/min		2mm/min		3mm/min		4mm/min	
DEFORM.	C/UV	S/UV	C/UV	S/UV	C/UV	S/UV	C/UV	S/UV
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,0141	11,37	11,78	10,84	11,67	10,23	9,98	10,08	11,31
0,0282	15,80	16,39	15,35	17,40	15,65	15,18	14,85	17,61
0,0422	16,74	17,42	16,15	18,42	16,91	16,42	15,83	18,91
0,0563	17,11	17,71	16,42	18,78	17,46	16,89	16,17	19,17
0,0704	17,10	17,67	16,48	18,79	17,57	16,98	16,31	19,26
0,0845	16,83	17,29	16,31	18,59	17,45	16,91	16,29	18,93
0,0986	16,37	16,28	15,97	18,17	17,05	16,62	15,88	18,17
0,1126	15,69	14,81	15,44	17,54	16,40	16,03	15,05	17,26
0,1268	14,55	13,59	14,52	16,50	15,35	15,19	14,09	16,33
0,1408	13,57	13,19	13,58	15,31	14,43	14,09	13,31	15,40
0,1549	13,05	13,17	12,82	14,55	13,71	13,17	12,70	14,82
0,1690	12,93	13,16	12,13	14,14	13,26	12,72	12,51	14,65
0,1831	12,92	13,02	11,97	13,88	13,09	12,58	12,43	14,35
0,1970	12,99	13,27	12,00	13,75	13,06	12,44	12,35	14,39
0,2123	13,05	13,31	12,38	13,54	13,05	12,42	12,34	14,40

Tabela 28B: Resultados de tensão/deformação de polipropileno 6531 sob irradiação UV (sem janela de vidro), em função da velocidade de deslocamento da travessa (mm/min).

VELOC. E ENSAIO →	TENSÃO (MPa)							
	5mm/min		10mm/min		15mm/min		20mm/min	
DEFORM.	C/UV	S/UV	C/UV	S/UV	C/UV	S/UV	C/UV	S/UV
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,0141	10,52	9,97	11,13	11,39	11,75	12,28	11,07	11,09
0,0282	15,73	15,75	17,70	18,54	17,65	19,20	17,32	18,75
0,0422	16,88	17,34	19,34	20,23	18,67	20,40	18,76	20,79
0,0563	17,36	17,73	19,94	20,64	18,91	20,86	19,13	21,33
0,0704	17,47	17,89	20,09	20,86	18,76	20,93	19,19	21,49
0,0845	17,37	17,84	19,93	20,70	18,15	20,81	19,05	21,35
0,0986	17,04	17,45	19,54	20,19	17,00	20,31	18,18	20,79
0,1126	16,25	16,67	18,47	19,39	16,06	19,37	16,86	19,62
0,1268	14,89	15,56	16,85	17,96	15,27	18,01	15,99	18,14
0,1408	13,80	14,59	15,68	16,88	14,57	15,98	15,12	16,92
0,1549	13,35	13,85	15,23	16,05	13,99	15,11	14,54	16,04
0,1690	13,16	13,31	14,90	15,58	13,77	15,03	14,30	15,63
0,1831	13,07	13,29	14,82	15,35	13,72	15,01	14,24	15,55
0,1970	13,00	13,28	14,81	15,13	13,70	15,14	14,18	15,56
0,2123	13,00	13,21	14,85	15,07	13,70	15,06	14,17	15,58

Tabela 28C: Resultados de tensão/deformação de polipropileno 6531 sob irradiação UV (sem janela de vidro), em função da velocidade de deslocamento da travessa (mm/min).

VELOC. E ENSAIO→	TENSÃO (MPa)							
	30mm/min		40mm/min		50mm/min		60mm/min	
DEFORM.	C/UV	S/UV	C/UV	S/UV	C/UV	S/UV	C/UV	S/UV
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,0141	11,92	11,77	11,19	12,34	11,94	13,24	12,05	12,56
0,0282	18,52	18,01	17,97	20,23	19,64	21,84	20,11	20,39
0,0422	19,65	19,08	19,45	21,65	21,04	23,45	22,26	22,79
0,0563	19,87	19,22	19,77	22,01	21,31	23,87	22,74	23,24
0,0704	19,81	19,18	19,78	22,02	21,31	23,86	22,78	23,20
0,0845	19,38	18,55	19,57	21,77	20,96	23,50	22,42	23,05
0,0986	17,87	17,35	18,71	20,94	19,76	22,30	21,49	22,06
0,1126	15,34	15,86	16,98	19,45	18,00	20,12	19,77	20,31
0,1268	14,41	14,41	15,20	17,97	16,54	18,11	18,15	18,09
0,1408	14,23	13,92	14,53	16,52	15,55	17,04	17,16	16,91
0,1549	14,19	13,71	14,25	15,82	15,31	16,88	16,59	16,40
0,1690	14,23	13,67	14,15	15,66	15,18	16,90	16,31	16,29
0,1831	14,34	13,65	14,10	15,60	15,16	16,98	16,10	16,37
0,1970	14,41	13,63	14,13	15,62	15,18	16,98	16,09	16,41
0,2123	14,45	13,64	14,20	15,66	15,15	17,01	16,07	16,44

TABELA 29: Tensão de escoamento de filmes de PP6531 com e sem irradiação UV.

VELOCIDADE DE ENSAIO (mm/min)	TENSÃO DE ESCOAMENTO (MPa)	
	SEM UV	COM UV
1	17,71	17,11
2	18,79	16,48
3	16,98	17,57
4	19,26	16,31
5	17,89	17,47
10	20,86	20,09
15	20,93	18,91
20	21,49	19,19
30	19,22	19,87
40	22,02	19,78
50	23,87	21,31
60	23,30	22,78

Tabela 30/31: Tensão de escoamento de filmes de PP6531 em função da velocidade de ensaio, na faixa entre 80 e 700mm/min, com e sem irradiação UV. Aquisição e tratamento de dados realizado via interface e microcomputador. Cada dado corresponde à média de 16 amostras ensaiadas, descartadas aquelas que não se inseriam nos limites do desvio padrão calculado.

VELOCIDADE DE ENSAIO (mm/min)	TENSÃO DE ESCOAMENTO (MPa)		MÓDULO ELÁSTICO (MPa)	
	COM UV	SEM UV	COM UV	SEM UV
80	17,6	17,4	697	685
100	19,1	17,6	696	668
150	19,3	20,4	804	728
200	20,7	20,9	724	811
250	23,1	22,0	733	800
300	22,7	23,7	717	759
400	23,3	22,7	756	809
500	22,1	21,4	650	682
600	23,1	25,1	648	782
700	20,6	20,9	524	569

Tabela 32/33/34: Resultados de caracterização mecânica de PP6531 irradiado sob tensão durante o tempo de 2 horas, a uma temperatura de 22°C. Cada ponto foi obtido a partir da irradiação/caracterização de um número mínimo de 7 amostras (V. Tabela 44), adotados os critérios já descritos para o cálculo de média. Os resultados de índice de carbonila (IC) são valores médios de duas amostras.

TENSÃO NA IRRADIAÇÃO (MPa)	TENSÃO DE ESCOAMENTO (MPa)	DEFORMAÇÃO ESCOAMENTO (%)	TENSÃO RUPTURA (MPa)	DEFORMAÇÃO NA RUPTURA (%)	MÓDULO ELÁSTICO (MPa)	IC x 10 ²
0	23,18	7,2	37,8	413	911	18
3,27	20,56	6,3	33,5	411	827	18
6,54	19,42	6,5	35,1	428	745	19
9,81	23,04	6,7	31,7	391	970	21
13,08	23,42	7,4	34,4	385	740	25
14,72	24,65	7,4	37,8	398	775	28

Tabela 35/36/37: Resultados de caracterização mecânica de PP6531 irradiado sob tensão durante o tempo de 4 horas, a uma temperatura de 22°C. Cada ponto foi obtido a partir da irradiação/caracterização de um número mínimo de 7 amostras (V. Tabela 44), adotados os critérios já descritos para o cálculo de média. Os resultados de índice de carbonila (IC) são valores médios de duas amostras.

TENSÃO NA IRRADIAÇÃO (MPa)	TENSÃO DE ESCOAMENTO (MPa)	DEFORMAÇÃO ESCOAMENTO (%)	TENSÃO RUPTURA (MPa)	DEFORMAÇÃO NA RUPTURA (%)	MÓDULO ELÁSTICO (MPa)	IC x 10 ²
0	23,25	7,39	28,08	354	814	60
3,27	22,72	6,92	29,84	354	797	68
4,68	23,75	6,65	30,99	333	839	78
6,54	22,64	6,65	32,67	375	789	70
8,11	24,08	6,85	28,42	299	809	70
9,81	23,09	7,00	32,94	384	738	68
11,45	25,28	7,03	28,00	272	732	69
13,08	23,53	7,40	33,66	364	658	62
14,72	23,51	7,60	33,04	362	699	----

Tabela 38/39/40: Resultados de caracterização mecânica de PP6531 irradiado sob tensão durante o tempo de 6 horas, a uma temperatura de 22°C. Cada ponto foi obtido a partir da irradiação/caracterização de um número mínimo de 7 amostras (V. Tabela 44), adotados os critérios já descritos para o cálculo de média. Os resultados de índice de carbonila (IC) são valores médios de duas amostras.

TENSÃO NA IRRADIAÇÃO (MPa)	TENSÃO DE ESCOAMENTO (MPa)	DEFORMAÇÃO ESCOAMENTO (%)	DEFORMAÇÃO NA RUPTURA (%)	MÓDULO ELÁSTICO (MPa)	IC x 10 ²
0	19,14	6,6	204	827	90
3,27	21,90	7,2	140	909	66
6,54	21,80	7,1	55	764	85
9,81	20,80	7,3	55	724	81
13,08	23,38	7,7	120	727	66

Tabela 41/42/43: Resultados de caracterização mecânica de PP6531 irradiado sob tensão durante o tempo de 8 horas, a uma temperatura de 22°C. Cada ponto foi obtido a partir da irradiação/caracterização de um número mínimo de 7 amostras (V. Tabela 44), adotados os critérios já descritos para o cálculo de média. Os resultados de índice de carbonila (IC) são valores médios de duas amostras.

TENSÃO NA IRRADIAÇÃO (MPa)	TENSÃO DE ESCOAMENTO (MPa)	DEFORMAÇÃO ESCOAMENTO (%)	MÓDULO ELÁSTICO (MPa)	IC x 10 ²
0	21,98	6,42	793	84
3,27	20,14	7,44	748	90
6,54	20,33	6,80	769	74
9,81	19,39	7,68	589	87
13,08	23,57	6,33	824	96

Tabela 41/42/43: Resultados de caracterização mecânica de PP6531 mantido sob tensão mecânica durante o tempo de 8 horas, a uma temperatura de 22°C. Cada ponto foi obtido a partir de ensaios de, no mínimo, sete amostras, adotados os mesmos critérios já descritos para o cálculo de média.

TENSÃO APLICADA (MPa)	TENSÃO		DEFORMAÇÃO		MÓDULO ELÁSTICO (MPa)
	ESCOAMENTO (MPa)	RUPTURA (MPa)	ESCOAMENTO (%)	RUPTURA (%)	
0	22,9	37,1	6,94	460	795
3,27	22,2	40,6	6,40	469	698
6,54	23,1	39,9	6,07	459	822
9,81	21,4	41,3	7,63	494	6157
13,08	23,9	45,6	7,78	489	644

Tabela 44: Número de amostras utilizadas para o cálculo dos valores médios / número de amostras ensaiadas / número total de amostras irradiadas sob tensão mecânica, para todos os resultados de tensão e deformação de escoamento, tensão e deformação de ruptura, e módulo (TABELAS 32 a 43).

TEMPO IRRAD (h)	TENSÃO NA IRRAD. (MPa)	TENSÃO DE ESCOAM.	DEFORMAÇÃO DE ESCOAMENTO	TENSÃO DE RUPTURA	DEFORMAÇÃO DE RUPTURA	MÓDULO ELÁST.
		NÚMERO DE AMOSTRAS				
2	0	4/6/6	4/6/6	4/6/6	4/6/6	4/6/6
	3,27	5/7/7	5/7/7	5/7/7	4/7/7	4/7/7
	6,54	4/7/7	7/7/7	5/7/7	4/7/7	4/7/7
	9,81	6/8/8	5/8/8	6/8/8	5/8/8	6/8/8
	13,08	4/7/7	4/7/7	5/7/7	5/7/7	5/7/7
	14,72	5/7/20	4/7/20	5/7/20	4/7/20	4/7/20
4	0	9/16/16	11/16/16	10/16/16	12/16/16	12/16/16
	3,27	9/13/13	7/13/13	8/13/13	8/13/13	8/13/13
	4,68	10/16/16	11/16/16	9/16/16	12/16/16	11/16/16
	6,54	8/16/16	12/16/16	8/16/16	11/16/16	9/16/16
	8,11	10/15/15	11/15/15	10/15/15	8/15/15	9/15/15
	9,81	10/14/14	10/14/14	7/14/14	7/14/14	9/14/14
	11,45	7/11/16	7/11/16	5/11/16	5/11/16	8/11/16
	13,08	6/11/16	8/11/16	6/11/16	5/11/16	8/11/16
6	0	5/7/7	5/7/7	5/7/7	*7/7/7	5/7/7
	3,27	5/8/8	6/8/8	————	*8/8/8	5/8/8
	6,54	5/8/8	6/8/8	————	*8/8/8	6/8/8
	9,81	4/7/7	6/7/7	————	*7/7/7	4/7/7
	13,08	6/7/20	4/7/20	————	*7/7/20	4/7/20
8	0	5/8/8	5/8/8	————	*8/8/8	6/8/8
	3,27	6/8/8	5/8/8	————	*8/8/8	5/8/8
	6,54	4/7/7	4/7/7	————	*7/7/7	5/7/7
	9,81	11/13/20	10/13/20	————	*13/13/20	9/13/20
	13,08	*4/4/20	*4/4/20	————	*4/4/20	*4/4/20
0 (SEM UV)	0	7/12/12	12/12/12	8/12/12	10/12/12	8/12/12
	3,27	8/10/10	7/10/10	6/10/10	6/10/10	7/10/10
	6,54	8/9/10	9/9/10	7/9/10	8/9/10	5/9/10
	9,81	5/9/9	8/9/9	7/9/9	8/9/9	6/9/9
	13,08	5/7/10	5/7/10	5/7/10	6/7/10	5/7/10

*: Todas as amostras foram consideradas no cálculo de média