

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

*Avaliação do efeito de diferentes fontes luminosas na
degradação do Polipropileno isotático e do Polietileno de
Baixa e de Alta densidade*

Autor: Julio Sarti

Orientador: Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa

Co-orientadora: Profa. Dra. Lúcia H. I. Mei

*Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.*

Campinas – São Paulo

Outubro 1999

0010104565



N.º CHAMADA:
 T/Unicamp
 Sa 77a
 V. _____ Ex. _____
 TOMBO BC/ 43596
 PROC. 16-392/01
 C ☐ D ☒
 PREÇO R\$ 11,00
 DATA 01/02/01
 N.º CPD _____

UNICAMP
 BIBLIOTECA CENTRAL
 SEÇÃO CIRCULANTE

CM-00153434-1

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

Sa77a

Sarti, Julio


Avaliação do efeito de diferentes fontes luminosas
 na degradação do polipropileno isotático e do polietileno
 de baixa e de alta densidade / Julio Sarti.--Campinas,
 SP: [s.n.], 1999.

Orientadores: Derval dos Santos Rosa, Lúcia H. I.
 Mei.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polímeros - Deterioração. 2. Intemperismo. 3.
 Radiação ultravioleta. I. Rosa, Derval dos Santos. II.
 Mei, Lúcia H. I. III. Universidade Estadual de
 Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.
 Título.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Julio Sarti e aprovada pela Comissão Julgadora em 14 de outubro de 1.999.



Dr. Derval dos Santos Rosa

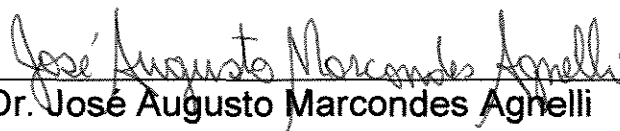
UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

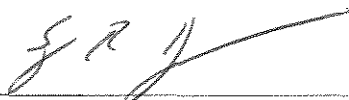
Dissertação de Mestrado defendida por Julio Sarti e aprovada em 14 de Outubro de 1999 pela Banca Examinadora constituída pelos doutores:



Dr. Derval dos Santos Rosa



Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

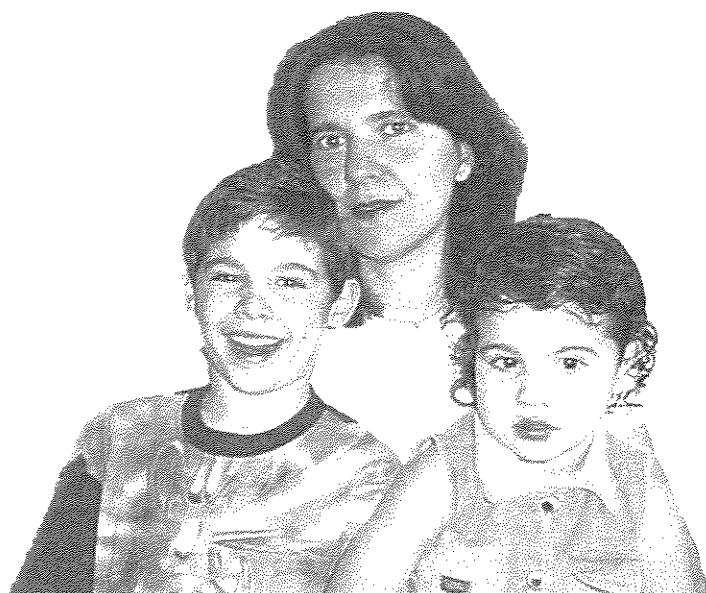


Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SECÃO CIRCULANTE

*De um mundo atemporal
Sombras caem sobre o Tempo,
A partir de uma beleza mais antiga que a Terra,
A alma pode subir uma escada.
Eu ascendo por uma escadaria espectral
A uma pureza mais antiga que o Tempo.*

A.E. poeta gnóstico



À minha dedicada Emilze, pelo carinho, apoio e companheirismo.

Aos meus filhos, pelo tempo tirado sem permissão.

Aos meus pais pela minha formação que é o único bem real que possuo.

Este trabalho, como outros tantos, é o resultado de muito esforço, dedicação, confiança e empenho de várias pessoas que contribuíram das mais diversas formas.

Meus sinceros agradecimentos,

ao Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa, pela orientação, empenho além do esperado, amizade sincera e tempo de sua vida pessoal dedicado à execução deste trabalho;

à Prof. Dra. Lúcia H. Innocentini Mei, pela orientação, incentivo e idéias sobre o trabalho;

ao Prof. Dr. Sérgio Pérsio Ravagnani pela amizade e pela confiança depositada nos meus planos de mestrado;

à Fundação CPqD que patrocinou as análises e forneceu recursos necessários à execução deste trabalho;

aos amigos da Fundação CPqD pelas explicações, idéias e companheirismo;

aos profissionais da TELESP que possibilitaram a utilização do Q-Panel QUV e deram valorosas sugestões;

aos professores da FEQ-UNICAMP que contribuíram com minha formação profissional;

à OPP Petroquímica S.A. pelo fornecimento das resinas;

à CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

RESUMO

A degradação de componentes feitos de material polimérico ocorre em uma enorme variedade de ambientes e condições de serviço, e é o resultado do ataque físico e/ou químico proporcionado pelo ambiente. Conhecer a influência do intemperismo na degradação de um determinado material polimérico e a forma de prevenção são essenciais para obter sucesso em qualquer aplicação deste material. Ao utilizar um material polimérico com determinado sistema de estabilização, espera-se uma vida útil mínima para esta aplicação e, idealmente, condições para predizer o momento de reposição, quando for o caso. A avaliação de um sistema de estabilização pode ser feita através de ensaios de envelhecimento artificial acelerado.

Nesta dissertação de mestrado foram realizados ensaios de envelhecimento artificial acelerado de 4032 horas com o Polipropileno Isotático e os Polietilenos de Alta e de Baixa Densidade, com e sem estabilizantes, utilizando o QUV e o Weather-Ometer (WOM). A degradação destes materiais foi analisada através do acompanhamento do Índice de Carbonila, obtido por espectrometria no infravermelho com reflexão total atenuada (ATR); do Alongamento na Ruptura; da Resistência à Tração e da análise superficial através de fotomicrografias obtidas por microscopia óptica. O objetivo foi verificar as mudanças estruturais nestes materiais e correlacionar os resultados obtidos nestes dois diferentes equipamentos.

O Índice de Carbonila mostrou-se um parâmetro extremamente sensível ao processo de degradação, sendo possível notar sua variação mesmo nas primeiras retiradas de amostra. A correlação obtida, através dos Índices de Carbonila, para o PPI no QUV e no WOM, mostra que, para este método, o QUV é duas vezes mais agressivo que o WOM. As demais correlações fornecem subsídios para intercambiar informações entre estes dois equipamentos.

Este estudo pode ser de grande valia na redução do tempo de análise de um material polimérico estabilizado para uma determinada aplicação, além de aumentar o conhecimento das diferenças inerentes aos diversos métodos.

SUMMARY

The degradation of components made of polymeric materials takes place in a wide range of environments and service conditions, and it is the consequence of the physical or chemical damage provided by the environment. It is mandatory to know the influence of the environment over the degradation of a certain polymeric material and the prevention form is essential to obtain success in any application of this material. When using a polymeric material with specific stabilization system, a minimum lifetime is expected for this application and, preferably, conditions to predict the moment of replacement. The efficiency of a stabilization system can be evaluated by means of a natural or accelerated weathering assessment.

During this study, iPP, LDPE and HDPE (with and without stabilizers) were submitted to accelerated weathering for 4032 hours, using QUV and Weather-Ometer (WOM). The degradation of these materials were assessed by the analysis of their Carbonyl Index, obtained from FT-IR with attenuated total reflection (ATR); Mechanical Properties and of superficial analysis obtained by Optical Microscopy.

The purpose was to verify the structural changes in these materials and to correlate the obtained results in these two different equipment. The obtained correlations allow us to exchange information among these two equipments.

It was found that the Carbonyl Index is a parameter extremely sensitive to the degradation. The obtained correlation, for the Carbonyl Index, for weathered iPP shows that, for this method, QUV is twice more aggressive than WOM. The other correlations provide means to exchange information among these two equipments.

This study can be very useful in the reduction of the time of analysis of a polymer material stabilized for a certain application and also increases the knowledge of the intrinsic differences between these methods.

SUMÁRIO

1. HISTÓRICO	1
2. ASPECTOS TEÓRICOS	4
2.1 POLIETILENOS	4
2.2 POLIPROPILENO ¹	5
2.3 DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS [™]	6
2.3.1 FOTOOXIDAÇÃO	7
2.3.2 TERMOOXIDAÇÃO	8
2.3.3 EFEITO DO ENVELHECIMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATERIAIS POLIMÉRICOS [™]	11
2.4 FONTES LUMINOSAS ⁹	12
2.5 SISTEMAS DE ESTABILIZAÇÃO	16
2.5.1 MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO	17
2.5.2 BLOQUEIO DE RADIAÇÃO UV	17
2.5.3 ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO UV	18
2.5.4 DESATIVAÇÃO DOS ESTADOS EXCITADOS E DE RADICAIS LIVRES	18
2.5.5 DECOMPOSIÇÃO DE HIDROPERÓXIDOS ⁴	18
2.5.6 TIPOS DE ESTABILIZANTES	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	20
3.1.1 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE - PEBD ¹	20
3.1.2 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE - PEAD ¹	20
3.1.3 POLIPROPILENO ISOTÁTICO - PPI ¹	20
3.1.4 FORMULAÇÃO DAS AMOSTRAS	21
3.1.5 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	22
3.2 EQUIPAMENTOS DE ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL ACELERADO ¹⁰	24
3.3 WEATHER-OMETER	25
3.4 Q-PANEL QUV	26
3.5 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO ^{5,4}	28
3.5.1 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO POR REFLEXÃO TOTAL ATENUADA (ATR)	28
3.5.2 MÉTODO DE ENSAIO	30
3.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS	32
3.6.1 MÉTODO DE ENSAIO	33
3.6.2 CÁLCULO DE PARÂMETROS OBTIDOS ATRAVÉS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO ²⁴	33
3.7 MICROSCOPIA ÓPTICA	34
3.8 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL	35

4.1.1	ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO - TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	35
4.1.2	ENSAIOS MECÂNICOS.....	40
4.1.3	TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVA.....	45
4.2	ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS	45
4.3	ENSAIOS MECÂNICOS DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS	57
4.3.1	ALONGAMENTO NA RUPTURA.....	57
4.3.2	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO.....	67
4.4	MICROSCOPIA ÓPTICA DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS	76
4.5	CORRELAÇÕES.....	84
4.5.1	ÍNDICE DE CARBONILA	84
4.5.2	ALONGAMENTO NA RUPTURA.....	86
4.6	CONCLUSÕES	93
4.7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	94
5.	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u>	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura tridimensional do Polietileno.....	5
Figura 2: Estereoisômeros do Polipropileno ²	6
Figura 3: Mecanismo geral de fotooxidação para o Polietileno e para o Polipropileno. ^{19, 26}	8
Figura 4: Mecanismos de termooxidação de polietilenos. ¹⁹	9
Figura 5: Mecanismos de termooxidação de polipropilenos. ²⁶	10
Figura 6: Espectros da luz solar e de diferentes fontes de luz artificial.....	15
Figura 7: Desenho esquemático de um corpo de prova.....	22
Figura 8: Fotografia de um Weather-Ometer.....	25
Figura 9: Esquema geral de um Weather-Ometer.....	26
Figura 10: Equipamento de envelhecimento artificial acelerado - Q-Panel QUV.....	27
Figura 11: Microscópio do espectrômetro de infravermelho Magna-IR.....	31
Figura 12 - Pontos de interesse em curvas de Tensão- Deformação.....	32
Figura 13 - Espectro no infravermelho do PPi sem estabilizantes não envelhecido.....	36
Figura 14 - Espectro no infravermelho do PPi com estabilizantes não envelhecido.....	36
Figura 15 - Espectro no infravermelho do PEBD sem estabilizantes não envelhecido.....	38
Figura 16 - Espectro no infravermelho do PEBD com estabilizantes não envelhecido.....	38
Figura 17 - Espectro no infravermelho do PEAD sem estabilizantes não envelhecido.....	39
Figura 18 - Espectro no infravermelho do PEAD com estabilizantes não envelhecido.....	39
Figura 19 - Curva tensão-deformação para o PPi sem estabilizantes (não envelhecido).....	41
Figura 20 - Curva tensão-deformação para o PPi com estabilizantes (não envelhecido).....	41
Figura 21 - Curva tensão-deformação para o PEBD sem estabilizantes (não envelhecido).....	42
Figura 22 - Curva tensão-deformação para o PEBD com estabilizantes (não envelhecido).....	42
Figura 23 - Curva tensão-deformação para o PEAD sem estabilizantes (não envelhecido).....	43
Figura 24 - Curva tensão-deformação para o PEAD com estabilizantes (não envelhecido).....	43
Figura 25 - Evolução do pico da região da carbonila durante o envelhecimento artificial acelerado em QUV do PPi sem estabilizantes.....	46
Figura 26 - Valores do Índice de Carbonila para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em WOM.....	49
Figura 27 - Valores do Índice de Carbonila para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em WOM.....	50
Figura 28 - Valores do Índice de Carbonila para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em QUV.....	54
Figura 29 - Valores do Índice de Carbonila para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em QUV.....	55
Figura 30 - Valores de Alongamento na Ruptura para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em WOM.....	60
Figura 31 - Valores de Alongamento na Ruptura para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em WOM.....	61
Figura 32 - Valores de Alongamento na Ruptura para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em QUV.....	64
Figura 33 - Valores de Alongamento na Ruptura para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em QUV.....	65
Figura 34 - Valores de Resistência à Tração para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em WOM.....	70
Figura 35 - Valores de Resistência à Tração para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em WOM.....	71
Figura 36 - Valores de Resistência à Tração para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em QUV.....	74
Figura 37 - Valores de Resistência à Tração para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em QUV.....	75
Figura 38 - Fotomicrografia com aumento de 50 vezes, obtida por microscopia óptica do PPi sem estabilizantes não envelhecido.....	78

Figura 39 - Fotomicrografia com aumento de 50 vezes, obtida por microscopia óptica do PPi sem estabilizantes submetido ao envelhecimento em WOM por um período de 360 horas.	78
Figura 40 - Fotomicrografia com aumento de 500 vezes, obtida por microscopia óptica do PEBD sem estabilizantes submetido ao envelhecimento em WOM por um período de 576 horas.	79
Figura 41 - Fotomicrografia com aumento de 50 vezes, obtida por microscopia óptica do PEAD sem estabilizantes submetido ao envelhecimento em WOM por um período de 576 horas.	79
Figura 42 - Fotomicrografia com aumento de 500 vezes, obtida por microscopia óptica do PPi sem estabilizantes submetido ao envelhecimento em QUV por um período de 192 horas.	80
Figura 43 - Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica do PEBD sem estabilizantes submetido ao envelhecimento em QUV por um período de 576 horas.	81
Figura 44 - Fotomicrografia com aumento de 200 vezes, obtida por microscopia óptica do PEAD sem estabilizantes submetido ao envelhecimento em QUV por um período de 576 horas.	81
Figura 45 - Fotomicrografia com aumento de 50 vezes, obtida por microscopia óptica do PPi sem estabilizantes submetido ao envelhecimento em QUV por um período de 576 horas.	82
Figura 46 - Comparação entre o Alongamento na Ruptura obtido no QUV e no WOM para o PPi sem estabilizantes.	88
Figura 47 - Comparação entre o Alongamento na Ruptura obtido no QUV e no WOM para o PEBD sem estabilizantes.	90
Figura 48 - Comparação entre o Alongamento na Ruptura obtido no QUV e no WOM para o PEAD sem estabilizantes.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 : Comprimento de onda limite para quebra de ligações químicas e suas respectivas energias de dissociação	13
Tabela 2: Valores comprimento de onda de ativação de alguns polímeros.	14
Tabela 3: Formulação dos materiais utilizados nos ensaios de envelhecimento	21
Tabela 4: Dimensões dos corpos de prova para o ensaio sob tração, segundo a norma ASTM D-638	23
Tabela 5 - Parâmetros de injeção para os corpos-de-prova de PPi, PEBD e PEAD	24
Tabela 6 - Frequências características de absorção na região do infravermelho para o PPi.	37
Tabela 7 - Frequências características de absorção na região do infravermelho para os polietilenos.	40
Tabela 8 - Valores de Alongamento na ruptura e Resistência à Tração do PPi, PEBD e PEAD sem estabilizantes e não envelhecidos.	44
Tabela 9 - Valores de Alongamento na ruptura e Resistência à Tração do PPi, PEBD e PEAD com estabilizantes e não envelhecidos.	44
Tabela 10 - Tempo de Indução Oxidativa (OIT) para o PPi, PEBD e PEAD sem estabilizantes	45
Tabela 11 - Valores do Índice de Carbonila para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização e submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em WOM.	47
Tabela 12 - Valores do Índice de Carbonila para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização e submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em WOM.	48
Tabela 13 - Valores do Índice de Carbonila para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização e submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em QUV.	52
Tabela 14 - Valores do Índice de Carbonila para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização e submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em QUV.	53
Tabela 15 - Valores do Alongamento na Ruptura para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização e quando submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em Weather-Ometer (WOM).	58
Tabela 16 - Valores do Alongamento na Ruptura para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização e quando submetidos ao envelhecimento acelerado em Weather-Ometer (WOM).	59
Tabela 17 - Valores do Alongamento na Ruptura para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização e quando submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em QUV.	62
Tabela 18 - Valores do Alongamento na Ruptura PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização e quando submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em QUV.	63
Tabela 19 - Valores da Resistência à Tração para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização e quando submetidos ao envelhecimento acelerado em Weather-Ometer (WOM).	68
Tabela 20 - Valores da Resistência à Tração para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização e quando submetidos ao envelhecimento acelerado em Weather-Ometer (WOM).	69
Tabela 21 - Valores da Resistência à Tração para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização e quando submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em QUV.	72
Tabela 22 - Valores da Resistência à Tração para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização e quando submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em QUV.	73
Tabela 23 - Tempo mínimo para observação de trincas no PPi, PEBD e PEAD sem estabilizantes e envelhecidos em Weather-Ometer.	76
Tabela 24 - Tempo mínimo para observação de trincas no PPi, PEBD e PEAD sem estabilizantes e envelhecidos em QUV.	77
Tabela 25 - Comparação entre equipamentos de envelhecimento artificial acelerado na forma de horas de envelhecimento para atingir determinado IC.	84
Tabela 26 - Influência do sistema de estabilização no envelhecimento artificial acelerado do PPi, PEBD e PEAD no Índice de Carbonila (IC).	86
Tabela 27 - Valores de meia-vida para as Propriedades mecânicas do PPi, PEBD e PEAD sem estabilizantes envelhecidos em QUV e WOM.	87

*ARTIGOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E PUBLICAÇÕES GERADAS POR
ESTA DISSERTAÇÃO:*

SARTI, J., ROSA, D.S., MEI, L.H.I., MENDES FILHO, M. e SILVEIRA, S., A

Study of parameters interfering in oxidative induction time (OIT) results obtained by differential scanning calorimetry in polyolefin, submetido à Polymer Testing, (ISSN:0142-9418 - Published by Elsevier Science), aceito em Março de 1999.

SARTI, J.; ROSA, D.S.; MEI, L.H.I.; MENDES FILHO, M. e SILVEIRA, S. Estudo dos parâmetros que interferem nos resultados de Tempo de Indução Oxidativa (OIT) por DSC. SEMEL CBCIMAT. Curitiba. 1998.

SARTI, J.; ROSA, D.S.; MEI, L.H.I.; Comparação entre métodos de envelhecimento acelerado de materiais poliméricos de espectroscopia de FT-IR; aceito no 5o Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, Novembro de 1999.

1. HISTÓRICO

Durante o processo de substituição dos materiais naturais (como por exemplo madeira, osso etc.) pelos poliméricos, surgiram problemas de durabilidade quando de sua exposição ao intemperismo.

A degradação de componentes feitos de material polimérico ocorre em uma enorme variedade de ambientes e condições de serviço, e é o resultado do ataque físico e/ou químico proporcionado pelo ambiente.

Conhecer a influência do intemperismo na degradação de um determinado material polimérico e a forma de prevenção desta degradação são parâmetros essenciais para se obter sucesso em qualquer aplicação deste material. Para um determinado uso, um material polimérico deve ter simultaneamente diversas propriedades que podem ser mecânicas, térmicas, elétricas, de aspecto e físico-químicas que satisfaçam as exigências de mercado. A degradação do material vai modificando estas propriedades e em alguns casos, a alteração de apenas uma destas propriedades é suficiente para se considerar o material inadequado ao uso proposto. Desta forma, é importante conhecer as exigências funcionais do material polimérico e prevenir a sua degradação através de um adequado sistema de estabilização.

Conhecendo-se os mecanismos de degradação dos materiais poliméricos (fotodegradação, termodegradação, degradação mecânica etc.), é possível escolher entre os diversos sistemas de estabilização que podem ser utilizados para garantir sua adequação ao uso em diferentes condições de serviço. Ao utilizar um material polimérico com determinado sistema de estabilização, é desejável que o mesmo tenha uma vida útil mínima para esta aplicação e que as condições para prever o momento de sua reposição sejam conhecidas, quando for o caso.

A eficiência de um sistema de estabilização pode ser avaliada através de ensaios de envelhecimento naturais ou artificiais acelerados. O envelhecimento natural tem a desvantagem de consumir um tempo que, na maioria das vezes, não é disponível, já que nos dias de hoje, uma formulação não pode esperar um ou dois anos para ser aprovada. Por outro lado, o envelhecimento artificial acelerado, que fornece dados em um período de tempo menor, apresenta outros inconvenientes inerentes ao método. Assim, correlacionar um ensaio de envelhecimento natural com um artificial torna-se difícil, devido à limitação de reprodutibilidade dos fenômenos climáticos. Enquanto o envelhecimento artificial acelerado transcorre sob condições constantes de temperatura, irradiação e umidade, o envelhecimento natural fica sujeito às flutuações climáticas normais. Existe, também, a dificuldade de se comparar resultados obtidos por diferentes equipamentos de envelhecimento artificial acelerado, devido, em parte, às diferenças das fontes luminosas.

Os equipamentos para ensaios de envelhecimento artificial acelerado comumente utilizados são o Weather-Ometer e o Q-Panel Q.U.V. Ambos simulam o espectro de radiação solar ultravioleta (UV-A e UV-B), calor e umidade que são os fatores mais importantes no envelhecimento de materiais expostos ao intemperismo. Contudo, esta simulação tem suas limitações, como por exemplo, a simulação da radiação solar que em cada equipamento é produzida por um tipo diferente de fonte luminosa. As fontes luminosas existentes no mercado apresentam um espectro de emissão de UV semelhante ao da luz solar na superfície da terra, porém com algumas diferenças de intensidade de radiação e comprimentos de onda. Estas diferenças fazem o processo de envelhecimento artificial acelerado ocorrer de maneira distinta para cada equipamento e em relação ao processo natural.

Durante este estudo foram realizados ensaios de envelhecimento artificial acelerado de 4032 horas, com três materiais poliméricos amplamente utilizados na área de telecomunicações: o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) o Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e o Polipropileno Isotático (PPi). Foram utilizados dois equipamentos

distintos de envelhecimento artificial acelerado, o Weather-Ometer (WOM) e o Q-Panel QUV e foram analisadas propriedades físico-químicas, químicas, mecânicas e térmicas visando observar as mudanças estruturais dos materiais poliméricos estudados e correlacionar as diferenças encontradas entre os dois métodos de envelhecimento.

O objetivo deste trabalho é obter dados quantitativos que permitam correlacionar os resultados obtidos pelo QUV que normalmente é utilizado na indústria de tintas, com os resultados do WOM que é utilizado nas avaliações de desempenho de materiais poliméricos. É importante ressaltar que o QUV vem sendo cada vez mais utilizado nas indústrias, pois se trata de um equipamento muito mais barato.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 *Polietilenos*¹

Os Polietilenos compreendem, de uma maneira geral, cadeias poliméricas contendo apenas carbono e hidrogênio e os dois tipos principais são os de baixa (PEBD) e os de alta densidade (PEAD). Cada tipo de polietileno pode ser bastante diferente devido às ramificações da cadeia, insaturações, variações de peso molecular e compostos que podem ser adicionados na etapa de polimerização ou durante o processamento, o que influencia nas propriedades mecânicas básicas e a durabilidade.

O PEBD é usado em filmes para embalagens industriais e agrícolas; filmes termocontráteis para paletização de materiais; filmes destinados a envase de alimentos líquidos e sólidos; filmes laminados e plastificados para alimentos; embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares; brinquedos e utilidades domésticas; revestimento de fios e cabos; tubos e mangueiras. O PEAD é utilizado em telecomunicações; sacolas para supermercado; sacos para congelados; fardos para reembalagens; embalagens para uso hospitalar; engradados de bebidas; caixarias para hortifrutigranjeiros; frascos para produtos de higiene, limpeza, cosméticos, farmacêuticos, alimentos e produtos químicos; embalagens para óleo lubrificante; tanques de combustível; peças automobilísticas; tanques industriais, utilidades domésticas e brinquedos; mangueiras, cordas de uso doméstico e naval. A Figura 1 mostra uma estrutura tridimensional de polietileno evidenciando em vermelho as ramificações da cadeia.

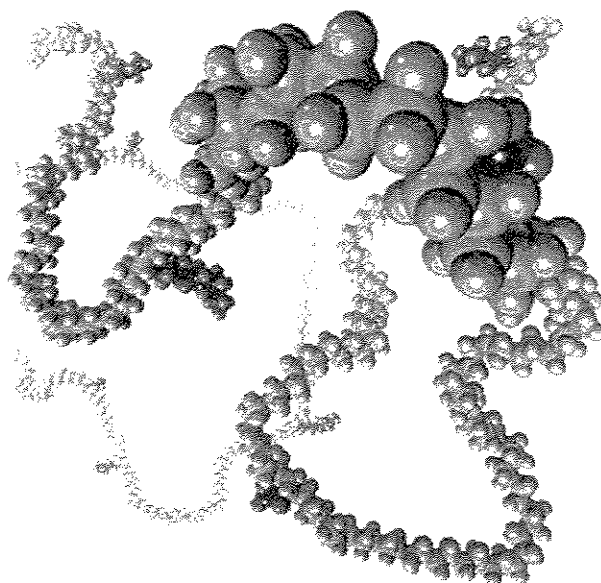


Figura 1 Estrutura tridimensional do Polietileno²

2.2 Polipropileno¹

Os Polipropilenos também são cadeias poliméricas contendo apenas carbono e hidrogênio e são classificados quanto à sua estereoquímica como sendo atáticos, isotáticos e sindiotáticos. Os primeiros não têm qualquer regularidade na disposição dos grupos metila ao longo da cadeia e são o resultado de uma polimerização não estereoespecífica. O polipropileno isotático tem todos seus grupos do mesmo lado da cadeia polimérica e o polipropileno sindiotático tem seus grupos alternando-se ao longo da cadeia. Ambos são produto de polimerização estereoespecífica com catalisadores do tipo Ziegler-Natta. A Figura 2 ilustra os três tipos de polipropileno.

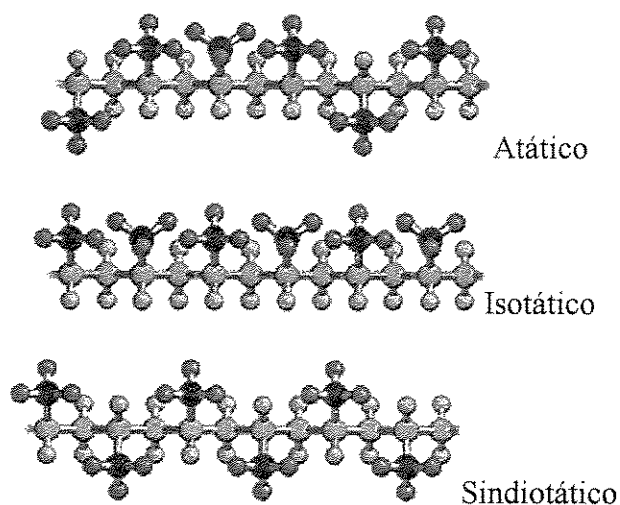


Figura 2: Estereoisômeros do Polipropileno²

O polipropileno pode ser usado em telecomunicações; sacarias para alimentos; cordas de uso naval e doméstico; fibras para carpetes, confecção e roupas hospitalares descartáveis; utilidades domésticas; componentes de eletrodomésticos; embalagens rígidas para alimentos, cosméticos, produtos de higiene, limpeza e farmacêuticos; embalagens flexíveis para alimentos; perfis para indústria eletroeletrônica; peças para indústria automobilística; chapas lisas e corrugadas e tubos para construção civil.

2.3 Degradação de materiais poliméricos^{3,4,5,6,7}

Considera-se como degradação de materiais poliméricos, o resultado de mudanças em suas propriedades físicas causadas por reações químicas envolvendo quebra de ligação na cadeia principal da macromolécula. Os principais mecanismos de degradação são os químicos (degradação fotooxidativa, degradação térmica seguida de oxidação, hidrólise e ataque de poluentes) e os mecânicos. Em um ambiente quimicamente agressivo, uma molécula de polímero pode sofrer cisão, reticular ou sofrer reações de substituição. As reações de substituição são pouco comuns, no entanto, as que envolvem cisão e reticulação são as que

mais ocorrem no envelhecimento natural e artificial acelerado de materiais poliméricos. Dentre estes mecanismos, os de maior importância são os de fotooxidação e de termooxidação.

2.3.1 Fotooxidação

A fotooxidação é uma reação em cadeia de radicais livres, com iniciação, propagação e terminação.

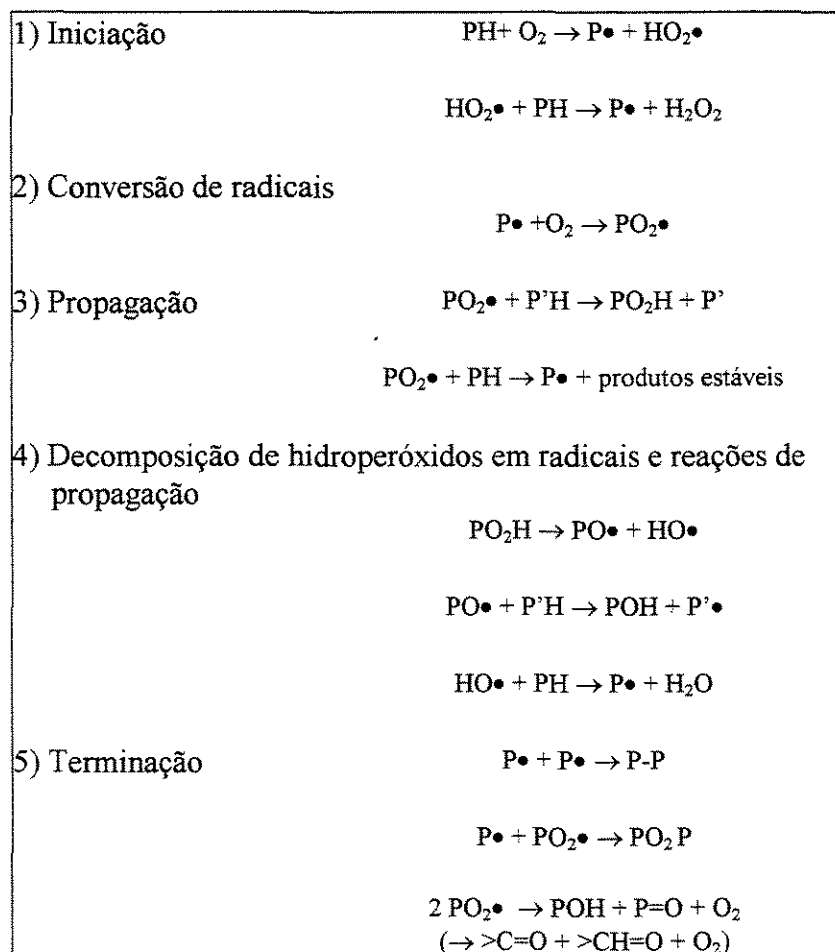
A iniciação pode ocorrer tanto por uma dissociação de uma ligação primária numa molécula polimérica, causada pela colisão de um fóton com energia suficiente, como pela presença de alguma impureza (por exemplo; traços de catalisador). Tendo ocorrido a iniciação, convertendo uma longa cadeia polimérica (PH) em um radical ($P\bullet$), as reações seguem como mostrado na Figura 3. A terminação ocorre normalmente através da reação de pares de radicais ou por desproporcionamento destes.

1) Iniciação	(h,ν) $PH \rightarrow P\bullet + H\bullet$ <p>Se houver cromóforos incorporados ao polímero na forma de hidroperóxidos ou carbonila, então eles podem também pela ação da luz serem convertidos a radicais $P\bullet$, $PO\bullet$, $HO\bullet$, etc.</p>
2) Conversão de radicais	$P\bullet + O_2 \rightarrow PO_2\bullet$
3) Propagação	$PO_2\bullet + P'H \rightarrow PO_2H + P'\bullet$ (h,ν) $PO_2H \rightarrow PO\bullet + HO\bullet$ (h,ν) $2PO_2H \rightarrow PO_2\bullet + PO\bullet + H_2O$ $PO\bullet + P'H \rightarrow POH + P'\bullet$ $HO\bullet + PH \rightarrow P\bullet + H_2O$
4) Terminação	$P\bullet + P'\bullet \rightarrow P-P'$ $P\bullet + P'O_2\bullet \rightarrow PO_2P'$ <p>recombinação $2 PO_2\bullet \rightarrow POH + P=O + O_2$</p> <p>desproporcionamento $P\bullet + P'H \rightarrow PH + >C=C<$</p>

Figura 3: Mecanismo geral de fotooxidação para o Polietileno e para o Polipropileno.^{19, 26}

2.3.2 Termooxidação⁸

Existem evidências⁹ que os hidroperóxidos formados por termooxidação durante o processamento das poliolefinas atuam como cromóforos importantes nos mecanismos de fotooxidação. Os mecanismos de termooxidação de polietilenos e polipropilenos encontram-se detalhados nas Figuras 4 e 5.

Figura 4: Mecanismos de termooxidação de polietilenos.¹⁹

Os mecanismos de termooxidação do polipropileno são similares aos dos polietilenos e encontram-se descrito a seguir.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

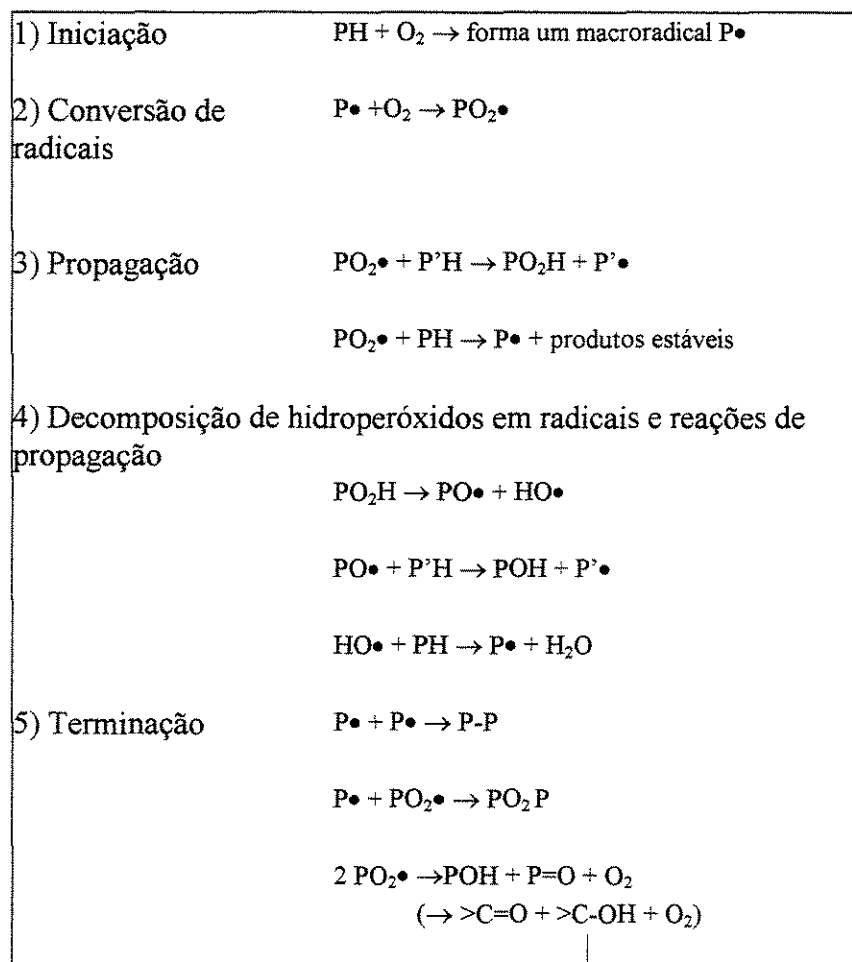


Figura 5: Mecanismos de termooxidação de polipropilenos.²⁶

Considerando a natureza das ligações químicas do polietileno e do polipropileno, eles não deveriam absorver radiação solar, uma vez que a maior banda de absorção de luz para estas poliolefinas é inferior ao limite mínimo do espectro de radiação solar na superfície da Terra. Apesar disso, observa-se a fragilização destes materiais quando expostos à radiação solar. Esta fragilização é provocada pela absorção da radiação pelos chamados grupos cromóforos contidos nestes materiais. Durante a década de 60 e início de 70, foi feito considerável esforço no sentido de identificar a natureza e a fonte destas impurezas. Os principais grupos cromóforos são os hidroperóxidos, os peróxidos, as carbonilas, os

resíduos de catalisador e as insaturações conjugadas que normalmente são introduzidas no material durante a síntese, processamento ou envelhecimento natural durante o armazenamento. A quantidade e a natureza destes grupos absorvedores de luz em um material polimérico são fatores importantes no processo de fotodegradação.

2.3.3 Efeito do Envelhecimento nas Propriedades Mecânicas de Materiais Poliméricos^{10,11}

Do ponto de vista prático, o envelhecimento é particularmente importante para os materiais poliméricos, pois ele os fragiliza tornando-os quebradiços. Esta fragilização resulta basicamente da cisão das cadeias moleculares e dependendo de sua extensão torna os materiais inadequados à sua aplicação original.

A cisão das cadeias moleculares tem um efeito direto sobre o comportamento mecânico dos materiais poliméricos. Em materiais semi-cristalinos, a cisão de cadeias está restrita somente à fase amorfa e com este tipo de degradação, áreas altamente degradadas coexistem com outras menos degradadas.

2.3.3.1 Polipropileno Isotático (PPI)

O efeito da degradação do PPI em seu comportamento mecânico permite distinguir três diferentes estágios. WYPYCH¹⁰ relata que para uma determinada formulação de PPI, diferente da utilizada neste trabalho, o primeiro estágio é um período de iniciação no qual a degradação não é perceptível e em um equipamento Xenotest este período é 150 a 200 horas. O segundo estágio é marcado pelo rápido decréscimo nas propriedades mecânicas (ocorre em mais 20 a 50 horas de exposição), ocorre o aparecimento de trincas e o material torna-se quebradiço. No último estágio, as propriedades mecânicas ficam praticamente estáveis, um aumento de energia é necessário para causar a falha do material e muitas trincas são formadas.

2.3.3.2 Polietilenos¹⁰

A estrutura cristalina do Polietileno tem uma grande influência em sua estabilidade. A cristalinidade muda ao longo do processo de degradação. Nos estágios iniciais da fotodegradação, a cisão de cadeias prevalece reduzindo o peso molecular. Cadeias menores são mais móveis e mais fáceis de, rapidamente, se cristalizar. Portanto, o envelhecimento do Polietileno é controlado por dois processos associados: a redução do peso molecular e o aumento da cristalinidade. As propriedades mecânicas dos Polietilenos são severamente afetadas pela radiação ultravioleta. O Alongamento na Ruptura do PEAD em especial, é reduzido a praticamente zero.

2.4 Fontes luminosas^{9,12,13}

A radiação eletromagnética é normalmente dividida em: raios-gama, raios-x, radiação ultravioleta (UV), luz visível, radiação infravermelha, microondas e rádio. Da radiação vinda do Sol, a atmosfera terrestre filtra os baixos comprimentos de onda, incluindo parte da radiação ultravioleta. Os menores comprimentos de onda da radiação solar que chegam à superfície terrestre são da ordem de 290 nm (faixa de ultravioleta). A Teoria Quântica estabelece que a luz viaja na forma de partículas discretas chamadas quanta ou fótons e que a energia do fóton é inversamente proporcional ao comprimento de onda, ou seja, a energia de um fóton aumenta conforme o comprimento de onda diminui. Na degradação de materiais poliméricos ocorre a formação de radicais livres, gerados pela colisão de fótons, suficientemente energéticos, com as macromoléculas através da ocorrência de processos fotofísicos e fotoquímicos. No processo fotofísico ocorre a absorção de luz, que provoca uma transição entre dois níveis de energia da molécula. Esta absorção de luz só ocorre se a diferença entre os dois níveis de energia for exatamente igual à energia de um quantum de luz. Desta maneira, a absorção de luz por uma molécula ocorrerá somente por transições em níveis discretos, sendo que a energia envolvida nestas transições depende dos tipos de ligações químicas presentes na molécula. Assim, as reações fotoquímicas que requerem uma determinada quantidade de energia somente ocorrem em um certo comprimento de

onda. A cada tipo de ligação química pode-se associar um fóton com energia suficiente para rompê-la e o seu comprimento de onda é conhecido como sendo o comprimento de onda limite para quebra desta ligação. Acima do comprimento de onda limite, o fóton não tem energia suficiente para quebrar a ligação. A Tabela 1 mostra os comprimentos de onda limite para diversas ligações e a energia associada a cada um.

Tabela 1 : Comprimento de onda limite para quebra de ligações químicas e suas respectivas energias de dissociação

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

Os menores comprimentos de onda do espectro solar, os ultravioleta, respondem pela maioria das reações fotoquímicas dos materiais. O maior comprimento de onda, que ainda causa degradação de um material, é o chamado comprimento de onda de ativação, cujos valores para alguns materiais poliméricos podem ser vistos na Tabela 2. A radiação ultravioleta é subdividida em UV-A, com comprimentos de onda entre 315 e 400 nm; UV-B entre 280 e 315 nm; e UV-C abaixo de 280 nm. Somente UV-A e UV-B são encontrados na radiação solar que chega à superfície da Terra. Assim, quando se desejar obter uma correlação entre envelhecimentos artificial acelerado e natural, é importante assegurar que nenhum comprimento de onda diferente do encontrado no espectro de radiação solar seja

utilizado em ensaios de envelhecimento artificial acelerado, caso contrário, reações inesperadas podem ocorrer. Neste sentido, a escolha da fonte luminosa adequada é de grande importância para que as condições reais sejam simuladas o mais fielmente possível. Dentre as fontes artificiais de radiação pode-se citar cinco tipos mais utilizados: arco carbono, arco xenônio, lâmpadas de UV fluorescente, lâmpadas de mercúrio e fontes actínicas. Apesar da porção ultravioleta do espectro de radiação solar representar somente 4 à 6% da radiação média anual, ela é considerada a principal responsável pela degradação de materiais poliméricos.

Tabela 2: Valores comprimento de onda de ativação de alguns polímeros.

Polímero	Comprimento de onda de máximo dano (nm)
Filme de poli (acetato de vinila)	<280
Filme de policarbonato	285, 305, 330, 360
Acrílico	290, 325
Copolímero de estireno-acrilonitrila (Filme de SAN)	290, 325
Polietileno	300
Polipropileno	310, 370
poli (cloreto de vinila) - PVC	320
Poliésteres	325

Existem, como já mencionado, grandes diferenças espectrais entre as fontes luminosas utilizadas nos diferentes ensaios de envelhecimento artificial acelerado. A degradação produzida por cada uma delas em um material polimérico, também será distinta, pois segundo o que foi visto sobre espectro de ativação, um material polimérico será mais

susceptível a degradação, quando irradiado por um determinado tipo de fonte do que por outro. A Figura 6 mostra o espectro luminoso das fontes comerciais mais comuns em comparação com a luz solar. O que se observa é a diferença na intensidade de energia de determinados comprimentos de onda, como no caso do comprimento de onda entre 350 e 450 nm para a Lâmpada de Arco Carbono (usada no Weather-Ometer) que apresenta picos de até $2,8 \text{ W/m}^2\text{nm}$, enquanto que o espectro solar pouco ultrapassa $0,8 \text{ W/m}^2\text{nm}$ na mesma faixa. Outro exemplo é o da Lâmpada Fluorescente Solar (FS-40), usada no equipamento Q-Panel QUV, que apresenta picos na região de UV-C, podendo desencadear reações que normalmente não ocorreriam sob a ação da radiação solar.

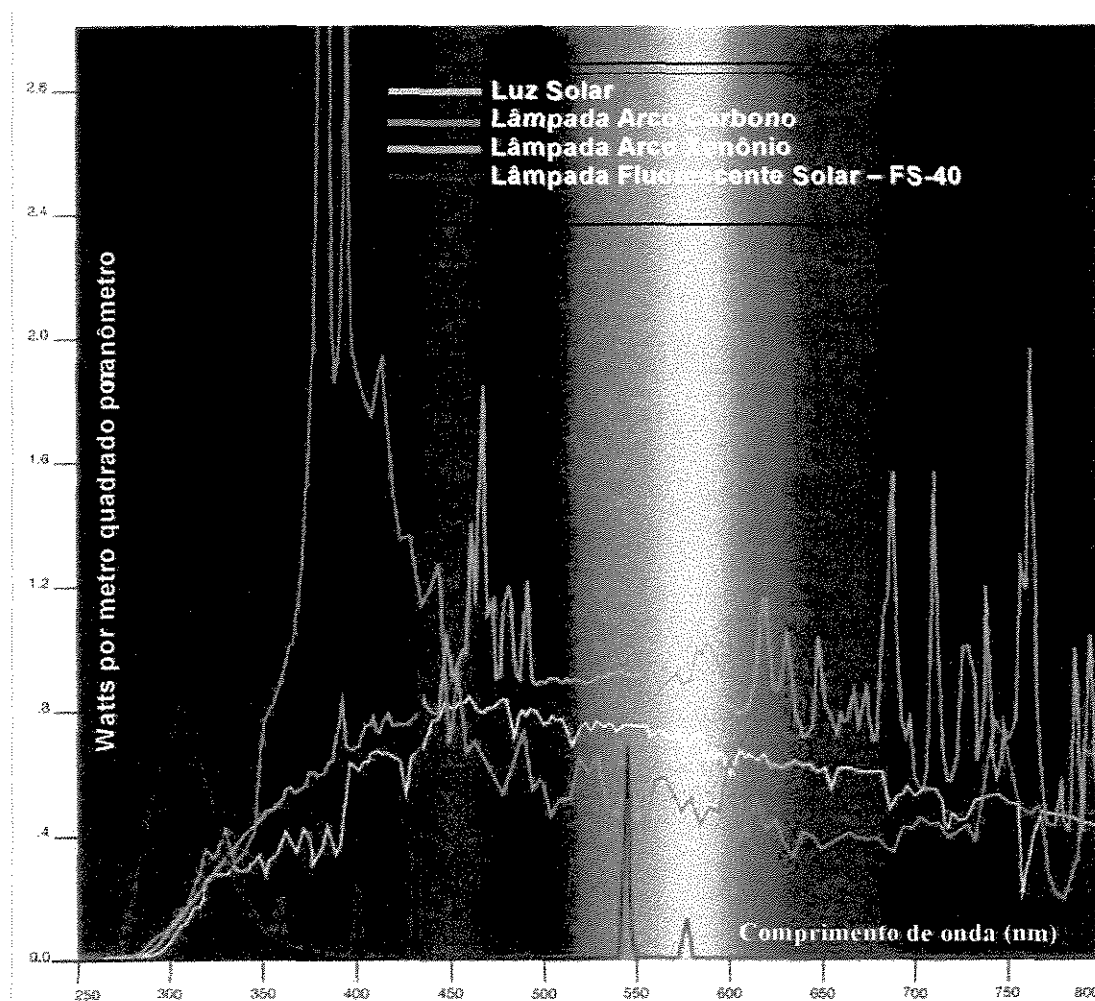


Figura 6: Espectros da luz solar e de diferentes fontes de luz artificial.

2.5 Sistemas de Estabilização¹⁴

Sabe-se que os materiais poliméricos¹⁵ estão sujeitos a degradação em vários estágios de sua vida útil, ou seja, durante a produção, o armazenamento, o processamento e o uso final. Basicamente, o envelhecimento de materiais poliméricos pode ser inibido ou retardado de duas formas:

- Modificação do material polimérico. (Ex.: copolimerização com comonômeros estabilizadores).
- Adição de estabilizantes como ingredientes na formulação.

Esta última forma de prevenir a degradação é a mais comumente utilizada devido, entre outros motivos, à flexibilidade do procedimento.

O tempo de vida útil de um material polimérico pode ser prolongado pela utilização de estabilizantes em sua formulação. No entanto, é necessário que se tenha conhecimento dos mecanismos de degradação do material e dos efeitos do estabilizante no material polimérico para que ele seja adequadamente formulado. Os estabilizantes devem ser, eles próprios, estáveis à luz, ao calor, umidade, oxigênio etc. Também é usual serem inodoros, não voláteis e sem gosto. Um bom estabilizante não deve migrar através da matriz polimérica e deve ser compatível com os materiais poliméricos e com outros aditivos da formulação.

As principais técnicas¹⁰ de estabilização utilizadas para inibir a fotodegradação de materiais poliméricos são:

- Bloqueio de radiação ultravioleta (recobrimento de superfície, pigmentos etc.),
- Absorção de radiação ultravioleta,
- Desativação de estados fotoexcitados e de radicais livres, e
- Decomposição de hidroperóxidos.

2.5.1 Mecanismos de estabilização¹⁶

Os fotoestabilizantes e os termoestabilizantes desempenham papel importante na maioria das formulações. Os fotoestabilizantes protegem os materiais contra a fotooxidação como acabamos de ver acima. Os termoestabilizantes agem prevenindo a formação de grupos cromóforos durante o processamento ou decompondo hidroperóxidos e depois reagindo com os radicais peróxi para terminar a cadeia cinética. Os estabilizantes térmicos dividem-se em antioxidantes primários e antioxidantes secundários, conforme a sua atuação no mecanismo químico de degradação. Os estabilizantes térmicos primários ou bloqueadores de radicais são fenóis estericamente bloqueados ou aminas aromáticas secundárias e atuam interrompendo a reação de propagação. Um estabilizante térmico primário (AH) reage no lugar de PH na reação de propagação formando um radical A•, muito menos reativo do que P•, interrompendo a reação em cadeia. Ele age de maneira competitiva nesta reação e além disso pode participar da etapa de terminação por recombinação de radicais. Os estabilizantes térmicos secundários ou decompositores de hidroperóxidos são tioéteres, fosfitos ou fosfonitos e atuam reagindo com os hidroperóxidos por mecanismo iônico para formar não radicais. A combinação de estabilizantes térmicos primários e secundários é freqüentemente utilizada, resultando em um efeito sinérgico.

2.5.2 Bloqueio de radiação UV¹⁷

A ação protetora dos pigmentos depende de vários fatores, entre eles, a sua concentração, granulometria e sua cor. Quanto maior a concentração do pigmento, maior a proteção, porém esta também depende do tamanho da partícula. Pigmentos brancos refletem a maior parte dos comprimentos de onda da radiação solar, enquanto pigmentos coloridos absorvem seletivamente comprimentos de onda que podem afetar a superfície do material. O negro de fumo é o melhor bloqueador de UV, ele não só bloqueia a passagem da radiação UV como também inibe a fotooxidação por um complexo mecanismo autooxidativo.

2.5.3 Absorção de radiação UV

Independentemente da composição química do absorvedor de radiação UV, seu mecanismo de dissipação de energia é essencialmente similar aos demais. Este mecanismo se baseia nas formas tautoméricas existentes no estado padrão. As 2-hidroxibenzofenonas normalmente existem na forma ceto e mudam para a forma enólica quando absorvem energia.

A dissipação da energia, na forma de calor, leva o absorvedor de UV à sua forma ceto original sem que haja decomposição química do estabilizante.

2.5.4 Desativação dos estados excitados e de radicais livres

A absorção de energia radiante leva as moléculas a estados de maior energia, chamados estados excitados. Se esta energia adicional não for dissipada através de reemissão da radiação ou transferência para outra molécula, a molécula excitada pode passar por mudanças químicas, quando o excesso de energia for maior que a energia da ligação mais fraca no átomo promovido. A energia da molécula excitada pode ser transferida por colisão.

2.5.5 Decomposição de Hidroperóxidos⁴

A decomposição de peróxidos em produtos inativos é um importante método de estabilização de poliolefinas, pois previne a geração de radicais. Os hidroperóxidos são fotoiniciadores mais potentes que os grupos carbonila e sua decomposição pode ser conseguida pela reação com ésteres de fosfitos ou quelatos de níquel, entre outros.

2.5.6 Tipos de Estabilizantes

- Antioxidantes primários fenólicos: Agem como desativadores de radicais livres.
- HALS (Hindered Amine Light Stabilizer): são muito eficientes, especialmente para Poliolefinas. Protegem os materiais devido à sua habilidade de terminar os radicais, formando espécies estáveis.

- Combinações sinérgicas de antioxidantes primários e secundários: Mais efetivas que os componentes isoladamente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 *Materiais utilizados*

Foram escolhidas as “commodities” de maior utilização no mercado: Polietilenos de alta e baixa densidades e Polipropileno isotático pela sua facilidade de obtenção, extensa literatura sobre sua degradação e potencial de aplicação dos resultados. Estes materiais foram cedidos pela Poliolefinas® e formulados conforme solicitação (vide Tabela 3).

3.1.1 Polietileno de Baixa Densidade - PEBD¹

Resina termoplástica mais utilizada no Brasil e no mundo. Conforme a variação de suas propriedades básicas, pode conferir transparência, elasticidade, brilho e resistência química ao produto final. O PEBD Poliolefinas® é uma resina de elevado peso molecular produzida sob alta pressão, em reator autoclave. Os filmes obtidos com esta resina possuem excelentes propriedades mecânicas e óticas. A resina apresenta também boa resistência à quebra sob tensão ambiental e boa estabilidade dimensional nos produtos soprados (massa específica $0,923 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$).

3.1.2 Polietileno de Alta Densidade - PEAD¹

Termoplástico que apresenta grande resistência ao impacto, em temperatura ambiente e em baixas temperaturas, bem como boa resistência a agentes químicos. O PEAD Poliolefinas® é um homopolímero produzido pelo processo UNIPOL®. Conjuga rigidez elevada com alta resistência ao impacto e boa estabilidade dimensional (massa específica $0,965 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$).

3.1.3 Polipropileno Isotático - PPI¹

É a resina que registra maior crescimento nos mercados brasileiro e mundial. Caracteriza-se por apresentar baixa densidade (menor que a dos polietilenos), equilíbrio entre resistência ao impacto e rigidez, resistência à distorção em altas temperaturas e ao ataque de agentes químicos e excelente formação para fios e fibras.

Esta resina de Polipropileno tem alto índice de fluidez e distribuição estreita de peso molecular. Indicada para “coating”, multifilamento e injeção de ciclo rápido. É um produto atóxico, apresenta excelente processabilidade e estabilidade do fundido, tem bom balanço rigidez/impacto, elevada tenacidade, estabilidade dimensional e alto brilho (massa específica $0,900 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$).

3.1.4 Formulação das amostras

Foram preparados dois conjuntos de amostras para os ensaios de envelhecimento, um aditivado com estabilizantes e outro sem estabilizantes (somente com a aditivação básica), em um total de 6 tipos diferentes de amostras, conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3: Formulação dos materiais utilizados nos ensaios de envelhecimento

Componentes % massa	Materiais sem estabilizantes			Materiais com estabilizantes		
	PPi	PEBD	PEAD	PPi	PEBD	PEAD
Resina	100,00	98,30	100,00	98,60	96,90	98,60
Negro de Fumo (N220)	-	-	-	1,00	1,00	1,00
Chimassorb 944	-	-	-	0,20	-	-
Irganox 1010	-	-	-	0,10	0,10	0,10
Irgafos 168	-	-	-	-	0,10	0,10
Tinuvin 783	-	-	-	-	0,20	0,20
Tinuvin 770	-	-	-	0,10	-	-
EVA	-	1,70	-	-	1,70	-

O Negro de Fumo N-220 é um material produzido através da pirólise de hidrocarbonetos e consiste basicamente de carbono elementar. A designação N-220 distingue este material de outros tipos, através do diâmetro de suas partículas. Este material atua na estabilização dos materiais poliméricos, bloqueando a entrada da radiação ultravioleta.

O Tinuvin 770[®], Tinuvin 783[®] e o Chimassorb 944[®] (todos marca registrada da Ciba-Geigy[®]) atuam como estabilizadores de luz. Estas substâncias atuam absorvendo a luz ultravioleta e transformando-a em energia térmica, agindo basicamente como um filtro.

O Irganox 1010[®] é um antioxidante primário e o Irgafos 168[®] é um antioxidante secundário (ambos marca registrada da Ciba-Geigy[®]). Os antioxidantes atuam nas reações de termooxidação, seja competitivamente, ou formando espécies estáveis, para interromper o processo oxidativo.

O EVA, o copolímero de etileno-acetato de vinila, é usado como auxiliar de fluxo no processo de extrusão da resina.

3.1.5 Preparação dos Corpos-de-prova

As amostras foram preparadas, vide Figura 7, na forma de corpos de prova para ensaios de tração.

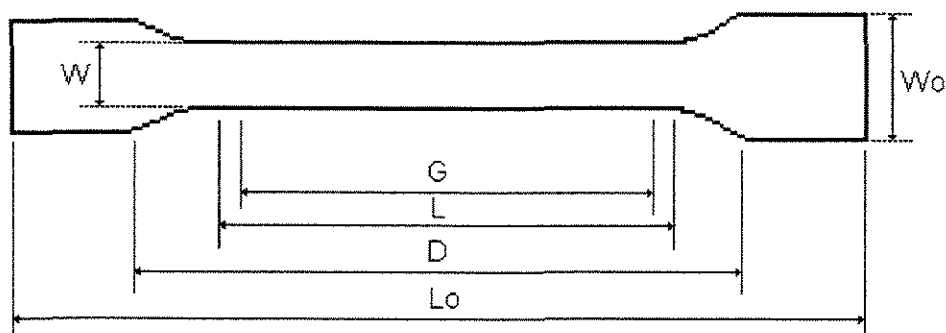


Figura 7: Desenho esquemático de um corpo de prova

Segundo a norma ASTM D-638, a dimensão destes corpos de prova os classificam como sendo do tipo I.

Tabela 4: Dimensões dos corpos de prova para o ensaio sob tração, segundo a norma ASTM D-638

Dimensões	Tipos de corpos de Prova				
(mm)	I	II	III	IV	V
W	13	6	19	6	3,18
L	57	57	57	33	9,53
Wo	19	19	29	19	9,53
Lo	165	183	246	115	63,5
G	50	50	50	25	7,62
D	115	135	115	64	25,4

Os corpos-de-prova foram preparados por injeção segundo as seguintes condições apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros de injeção para os corpos-de-prova de PPi, PEBD e PEAD.

Parâmetro da injetora	PPi	PEBD e PEAD
Temperatura da zona 1 (°C)	240	140
Temperatura da zona 2 (°C)	250	160
Temperatura da zona 3 (°C)	260	170
Tempo de injeção (s)	15	15
Resfriamento (s)	25	25
Temperatura do molde (°C)	40	40
Rotação da rosca (rpm)	60	60
Velocidade de injeção (cm/s)	3,5	4,0

3.2 Equipamentos de envelhecimento artificial acelerado¹⁰

Os modernos equipamentos de envelhecimento artificial acelerado permitem o controle dos seguintes parâmetros de teste: comprimento de onda da radiação, intensidade da radiação, uniformidade da irradiância, dosagem de energia, tempo de exposição, temperatura e umidade. O controle de comprimento de onda pode ser feito pela escolha das fontes luminosas e filtros, sendo que a dosagem de radiação e a temperatura são controladas por um microprocessador. Os dois principais fabricantes de equipamentos, Atlas e Heraeus, oferecem controle de comprimento de onda e a intensidade de radiação em um comprimento de onda particular. Os diferentes tipos de equipamentos de envelhecimento diferem em tamanho e suas fontes em faixa de irradiância. As fontes de pequenas unidades são lâmpadas de 1500 W que podem ser continuamente reguladas na faixa de 1000 à 3200 W através da variação da corrente elétrica. Em grandes unidades são usadas fontes de 3000, 4500, 6500 W e a irradiância é automaticamente controlada. Os equipamentos para ensaios

de envelhecimento artificial acelerado comumente utilizados são o Weather-Ometer e o Q-Panel Q.U.V. Ambos simulam o espectro de radiação solar ultravioleta (UV-A e UV-B), calor e umidade que são os fatores mais importantes no envelhecimento de materiais expostos ao intemperismo. Porém esta simulação tem suas limitações, como por exemplo, a simulação da radiação solar. Algumas fontes luminosas existentes no mercado apresentam um espectro de emissão de UV semelhante ao da luz solar na superfície da terra, porém com algumas diferenças na intensidade de radiação e nos comprimentos de onda. Estas diferenças fazem o processo de envelhecimento artificial acelerado ocorrer de maneira distinta para cada tipo de equipamento e em relação ao natural.

3.3 Weather-Ometer

O Weather-Ometer (ilustrado na Figura 8) é um equipamento que simula os efeitos produzidos pelas intempéries. O equipamento utilizado foi um WOM Ci 65a. As condições de temperatura, umidade e radiação luminosa são produzidas de maneira a se aproximar daquelas encontradas na natureza.

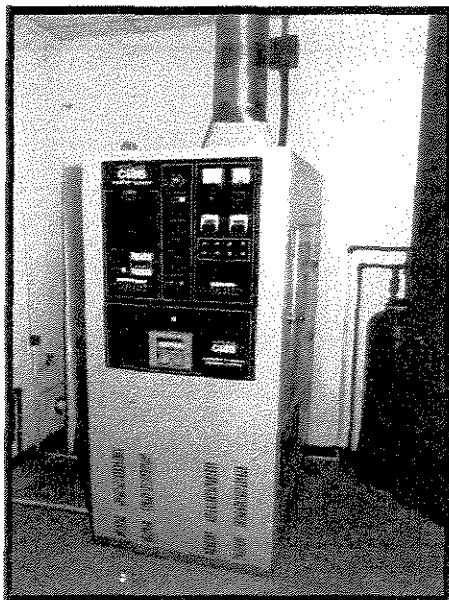


Figura 8: Fotografia de um Weather-Ometer

Neste equipamento, as amostras são montadas em um carrossel que gira em torno de uma fonte luminosa emitindo radiação na faixa do ultravioleta e, em determinados intervalos de tempo, são borrifadas com água numa faixa de 20 a 100°C.

Os ciclos de aquecimento, resfriamento, a umidade e a radiação podem ser programados. A norma internacionalmente aceita para controle destas condições neste tipo de equipamento, encontra-se descrita pelas ASTM-G26. A Figura 9 mostra o esquema de um Weather-Ometer (WOM).

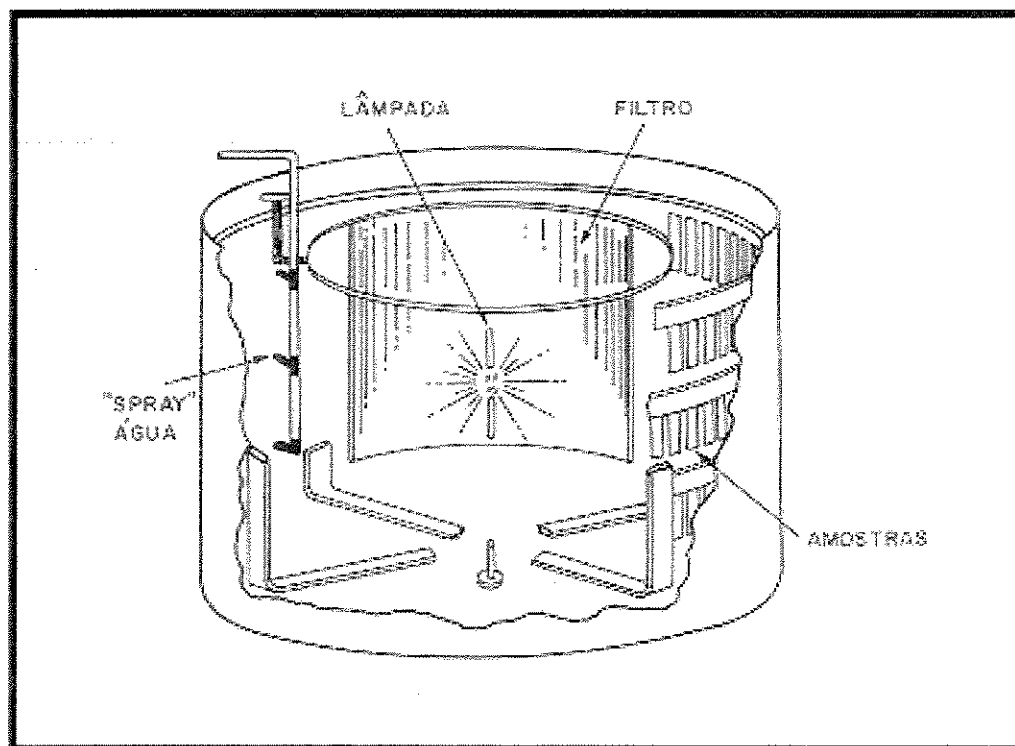


Figura 9: Esquema geral de um Weather-Ometer

3.4 Q-Panel QUV

O QUV é um equipamento de envelhecimento artificial, conforme ilustra a Figura 10, que simula os principais fatores causadores do envelhecimento de materiais, tais como: a

radiação ultravioleta, o calor e a chuva. A chuva e o orvalho são simuladas por condensação de água destilada; a radiação ultravioleta é produzida por uma rede de 8 lâmpadas FS-40 e o controle da irradiação média é feito através de uma troca sequencial de elementos.



Figura 10: Equipamento de envelhecimento artificial acelerado - Q-Panel QUV

A temperatura é controlada através da programação de ciclos de condensação. As lâmpadas do QUV são arranjadas em dois bancos de quatro lâmpadas cada, produzindo uma irradiação uniforme sobre a superfície das amostras.

Conforme a potência de uma lâmpada decresce com o uso, ela deve ser substituída para manter o controle da irradiação. O tempo de vida útil de uma lâmpada no QUV é de 1600 horas, quando ela atinge 60% da potência original. Contudo, o controle da irradiância é feito pela substituição, a cada 400 horas, das duas lâmpadas mais antigas, de um total de oito lâmpadas no equipamento.

3.5 *Espectrometria no Infravermelho*^{18,5,4}

Para materiais poliméricos, o espectro de absorção no infravermelho é surpreendentemente simples, considerando o alto peso molecular das moléculas envolvidas. Esta simplicidade resulta do fato que muitas das vibrações normais têm quase a mesma frequência e portanto aparecem como uma única banda de absorção.

No estudo do envelhecimento de materiais poliméricos, esta técnica pode ser utilizada para caracterização inicial dos materiais e também para acompanhamento da degradação, na forma de parâmetros tais como o índice de carbonila, a concentração de hidroperóxidos, entre outros, presentes no processo oxidativo.

O índice de carbonila (IC) quantifica os grupos carbonila, gerados durante o processo de oxidação do material polimérico, de forma relativa. Ele é a razão entre a intensidade da banda de absorção dos grupos carbonila para um material específico e uma outra banda qualquer de referência que é característica do material.

$$Ic = A_{\text{carbonila}} / A_{\text{referência}}$$

Para o polipropileno a banda de absorção da carbonila¹⁹ situa-se em 1720 cm⁻¹ e para os polietilenos²⁰ em 1725 cm⁻¹. No caso do polipropileno foi utilizado como referência¹⁹ o pico de 2854 cm⁻¹ e para os polietilenos, foi utilizado pico de referência de 720 cm⁻¹.

O processo oxidativo de materiais poliméricos é um fenômeno inicialmente de superfície e portanto, para que seja possível o uso de uma técnica de caracterização, sua superfície não deve ser alterada. Na espectroscopia no infravermelho as técnicas não destrutivas mais conhecidas são a de reflectância múltipla interna (MIR) e a reflexão interna atenuada (ATR). Para o estudo em questão foi utilizada a técnica de ATR.

3.5.1 *Espectrometria no Infravermelho por Reflexão Total Atenuada (ATR)*²¹

Sob determinadas condições, a energia radiante incidente na superfície interna de um material de alto índice de refração reflete totalmente. Quando um material está absorvendo radiação na região do infravermelho e está em contato com uma superfície totalmente

refletora, a intensidade da radiação internamente refletida é diminuída para os comprimentos de onda nos quais a matéria absorve energia. Como uma superfície de reflexão interna é essencialmente um espelho, a atenuação desta intensidade refletida pelo material em sua superfície, fornece um meio de produzir um espectro do material. Tal espectro é chamado de espectro de reflexão total ou de reflexão total atenuada (ATR). O material de alto índice de refração é chamado de elemento de reflexão interna (IRE) ou cristal de ATR.

A atenuação da radiação internamente refletida resulta da penetração do campo de radiação eletromagnética na matéria em contato com a superfície de reflexão. Este campo foi descrito inicialmente por N. J. Harrick (1965) como uma onda evanescente. É a interação deste campo com a matéria em contato com a interface do cristal de ATR que resulta na atenuação da reflexão interna do material. Uma das características mais úteis deste campo é que sua força decresce rapidamente com o aumento da profundidade de penetração no material. Em geral, a profundidade de penetração é tal que se pode coletar facilmente o espectro de ATR em materiais espessos ou opticamente densos.

3.5.1.1 Fatores que influenciam a análise espectral de ATR

Na técnica de ATR, alguns fatores influenciam sensivelmente os resultados do experimento, a saber:

- comprimento de onda da radiação infravermelha,
- índice de refração do cristal de ATR e da amostra,
- eficiência de contato da amostra, e
- material do cristal de ATR.

3.5.1.2 Comprimento de onda da radiação infravermelha

A profundidade de penetração da energia infravermelha na amostra é dependente do comprimento de onda. Conforme o comprimento de onda da radiação infravermelha

aumenta, a profundidade de penetração aumenta também. Isso faz com que as intensidades relativas de bandas no espectro de ATR decresçam com o aumento do comprimento de onda se comparadas com o espectro por transmissão da mesma amostra. Este fenômeno pode ser matematicamente corrigido pela maioria dos pacotes de software comerciais. Para efeito de cálculo do índice de carbonila esta característica é irrelevante, pois é usada uma banda de absorção de referência que corrige as possíveis oscilações das bandas em relação à profundidade de penetração.

3.5.1.3 Eficiência do contato com a amostra

Outro fator que influencia na qualidade do espectro de ATR é a eficiência do contato com a amostra. Devido ao rápido decaimento da onda evanescente com a distância da superfície, é importante que a amostra esteja em estreito contato com o cristal de ATR. Para sólidos é importante utilizar um acessório que pressione a amostra contra o cristal de ATR.

3.5.1.4 Material do cristal de ATR

O material do cristal de ATR define seu índice de refração, a faixa de transmissão infravermelha e as propriedades químicas do cristal. Um material de cristal deve ter um índice de refração maior que o da amostra para permitir a reflexão interna. São escolhidos materiais com índices de refração superiores a 2,2 para confeccionar cristais de ATR.

3.5.2 Método de Ensaio

Neste estudo foi utilizado um espectrômetro de infravermelho da marca Nicolet (Magna-IR Spectrometer 5550) com microscópio e cristal de ATR (Inspect-IR Spectra-Tech) de silício (existem outros tipos de cristal), conforme ilustrado na Figura 11.

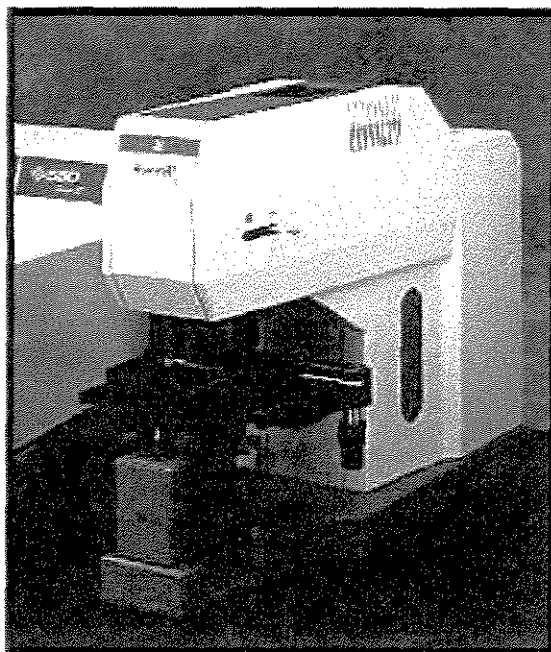


Figura 11: Microscópio do espectrômetro de infravermelho Magna-IR

Para sólidos homogêneos^{22,23} com superfícies ásperas, pouca ou nenhuma preparação da amostra é necessária. A amostra deve ser colocada em uma lâmina de vidro e o conjunto deve ser colocado sobre o sensor de alerta de contato. A amostra pode ser observada através da objetiva e posicionada no centro do campo de visão. Em seguida é colocado o cristal de ATR e a base é levantada trazendo a amostra em contato com o cristal de ATR. Neste momento, o equipamento sensor de pressão de alerta de contato emite um sinal sonoro baixo indicando o contato inicial. Aumentando a pressão, chega-se a um ponto em que o sinal sonoro torna-se mais alto, indicando ultrapassagem do limite superior de pressão de contato. Retornando para a faixa aceitável, o equipamento volta a emitir o sinal sonoro baixo e a análise espectral pode ser iniciada. Todo este procedimento visa padronizar a profundidade de análise.

3.6 Propriedades mecânicas²⁴

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são caracterizadas pela resposta destes à tensões ou deformações aplicadas. A maneira com que estes materiais respondem às solicitações depende da influência de determinados parâmetros internos e externos à sua estrutura. A orientação das macromoléculas, a maneira com que elas se cristalizam, a presença de estabilizantes, o grau de ligações cruzadas e o conteúdo de umidade são alguns parâmetros internos à estrutura dos materiais poliméricos que afetam acentuadamente seu comportamento mecânico. Por outro lado, a temperatura, a velocidade de deformação, tipo de solicitação e a pressão são fatores externos à estrutura do material polimérico que influenciam decisivamente em seu comportamento sob solicitações mecânicas. A Figura 12 ilustra as curvas típicas de Tensão-Deformação e aponta seus principais parâmetros.

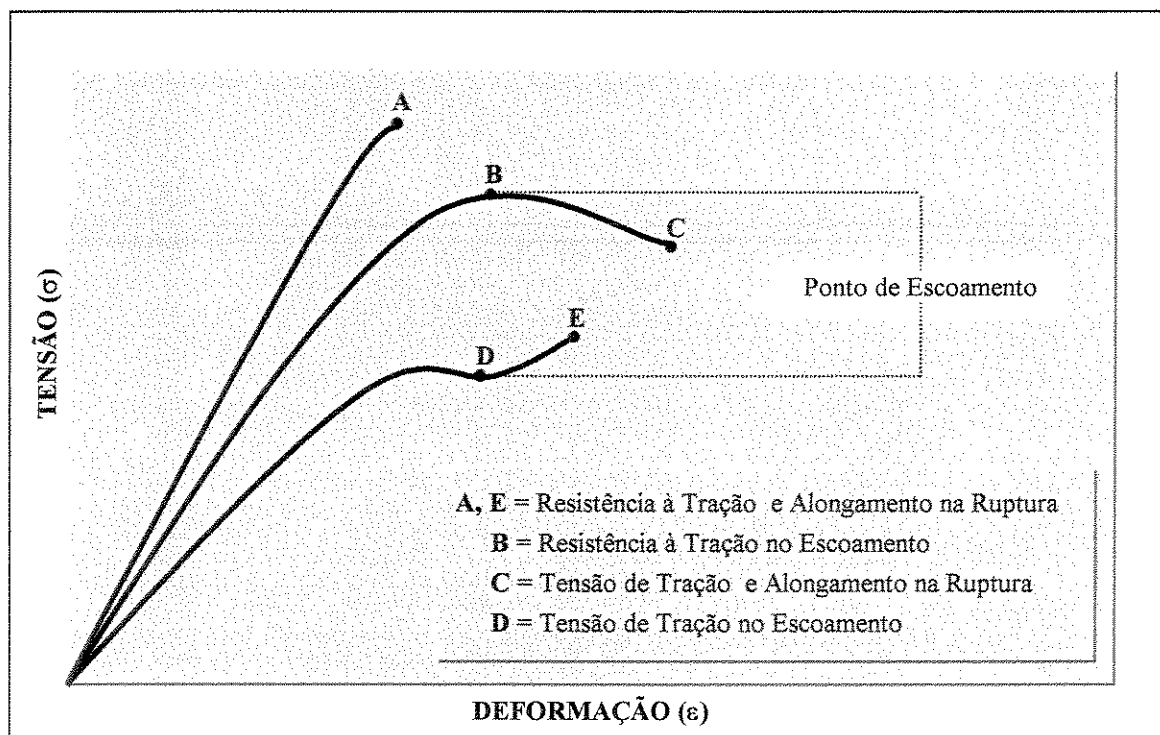


Figura 12 - Pontos de interesse em curvas de Tensão- Deformação.

3.6.1 Método de ensaio

Os ensaios de tração foram feitos em um equipamento Kratos modelo K2000P, conforme ASTM-D638 e de acordo com as seguintes condições:

Célula de carga de 200 kgf.

Velocidade da travessa igual a 50 mm/min

Referência elástica inferior de 10%.

Referência elástica superior de 30%.

Pré-carga (%CMP) de 1%.

Distância entre garras de 95 mm.

Foram realizados 5 ensaios por amostra, dentro de condições pré-estabelecidas para cada tipo de material, no que diz respeito a fundo de escala, velocidade de ensaio, etc.

3.6.2 Cálculo de parâmetros obtidos através dos ensaios de Tração²⁴

3.6.2.1 Módulo de Elasticidade (E)

O módulo de elasticidade nominal é obtido a partir da região linear inicial da curva de força versus estiramento ($\sigma \times \epsilon$). O módulo é obtido através da inclinação da região linear. Devem ser escolhidos dois pontos nesta região e o módulo é calculado obtendo a diferença das forças correspondentes aos respectivos pontos e dividindo pela área original da seção do corpo de prova (largura x espessura). Este valor deve ser dividido pela diferença entre os respectivos estiramentos e multiplicado pelo comprimento inicial ou “gauge length”.

3.6.2.2 Resistência à Tração ($\sigma_{\text{máx}}$)

A resistência à tração ($\sigma_{\text{máx}}$) é obtida para materiais poliméricos dúcteis, ou seja, que se deformam bem além da região linear de elasticidade. O valor é obtido dividindo a força ($F_{\text{máx}}$) pela área original da seção transversal (A_o) do corpo-de-prova.

$$\sigma_{\text{máx}} = F_{\text{máx}} / A_o$$

3.6.2.3 Alongamento na Ruptura

O alongamento sob tração na ruptura (ϵ_r) deve ser obtido dividindo a distância estirada até o ponto de ruptura (Δl_r) pelo comprimento inicial (l_o).

$$\epsilon_r = \Delta l_r / l_o$$

3.7 Microscopia Óptica²⁵

Ambos os microscópios, óptico e eletrônico são comumente utilizados em microscopia. Estes equipamentos auxiliam na investigação das microestruturas de todos os tipos de materiais.

O sistema óptico e a iluminação são os elementos básicos do microscópio óptico.

Esta técnica é muito útil para materiais que são opacos à luz visível, como é o caso de alguns materiais poliméricos. Assim, somente a superfície será objeto de observação e o microscópio deverá ser usado em modo de reflexão. O contraste na imagem produzida resulta da diferença das várias regiões da microestrutura. Investigações deste tipo são chamadas de metalográficas, já que os metais foram os primeiros a serem examinados por esta técnica.

3.8 Calorimetria Exploratória Diferencial

O sistema de DSC mede a temperatura e o fluxo do calor associados às transições do material, fornecendo dados quantitativos e qualitativos sobre os processos endotérmicos e exotérmicos. É usado em materiais poliméricos para determinar, entre outras, a temperatura de transição vítrea, calor específico, as temperaturas de cristalização e de fusão, bem como estudar o efeito de diferentes parâmetros na cristalinidade e a estabilização térmica dos materiais sob envelhecimento, através do tempo de indução oxidativa (OIT).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 *Caracterização inicial*

Para cada material polimérico em estudo, foi realizado um conjunto completo de ensaios, antes do início do processo de envelhecimento, com o intuito de fazer uma caracterização inicial dos mesmos. Estes valores foram utilizados como referências em cálculos e observações relativas ao material posteriormente envelhecido. No decorrer deste trabalho, os valores apresentados são médios e suas respectivas incertezas foram calculadas com um limite de confiança de 95%, através da metodologia de Student.

Os materiais com estabilizantes foram envelhecidos por 4032 horas, porém os sem estabilizantes foram envelhecidos por um período inferior. Pelo fato da degradação ser mais acentuada para os materiais sem estabilizantes, suas retiradas de amostras foram mais freqüentes no início do envelhecimento. De um modo geral, os materiais sem estabilizantes foram envelhecidos por apenas 1344 horas, devido à intensa degradação apresentada no final deste período.

4.1.1 **Espectrometria no infravermelho - Transformada de Fourier (FT-IR)**

A avaliação inicial dos materiais sob estudo, através de espectrometria no infravermelho forneceu os parâmetros de referência para cálculo do Índice de carbonila (IC) e mostrou que os materiais não envelhecidos não absorveram na região da carbonila. As Figuras 13, 14, 15, 16, 17 e 18 ilustram as curvas obtidas para o PPi sem estabilizantes, o PPi com estabilizantes, o PEBD sem estabilizantes, o PEBD com estabilizantes, o PEAD sem estabilizantes e o PEAD com estabilizantes, respectivamente.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

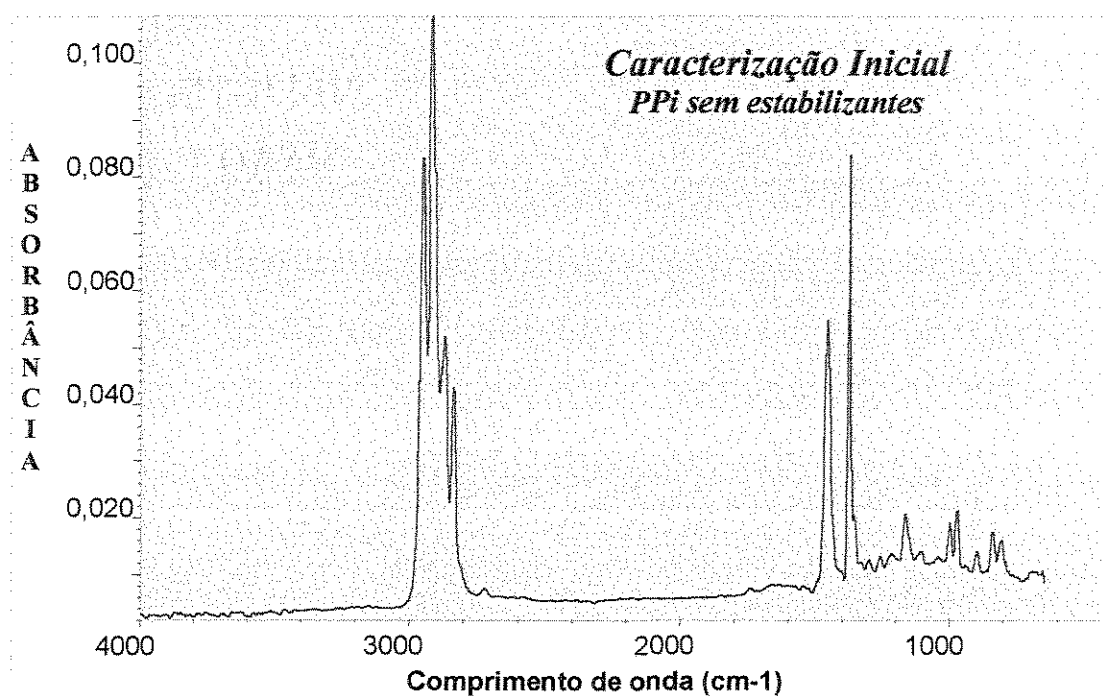


Figura 13 - Espectro no infravermelho do PPi sem estabilizantes não envelhecido.

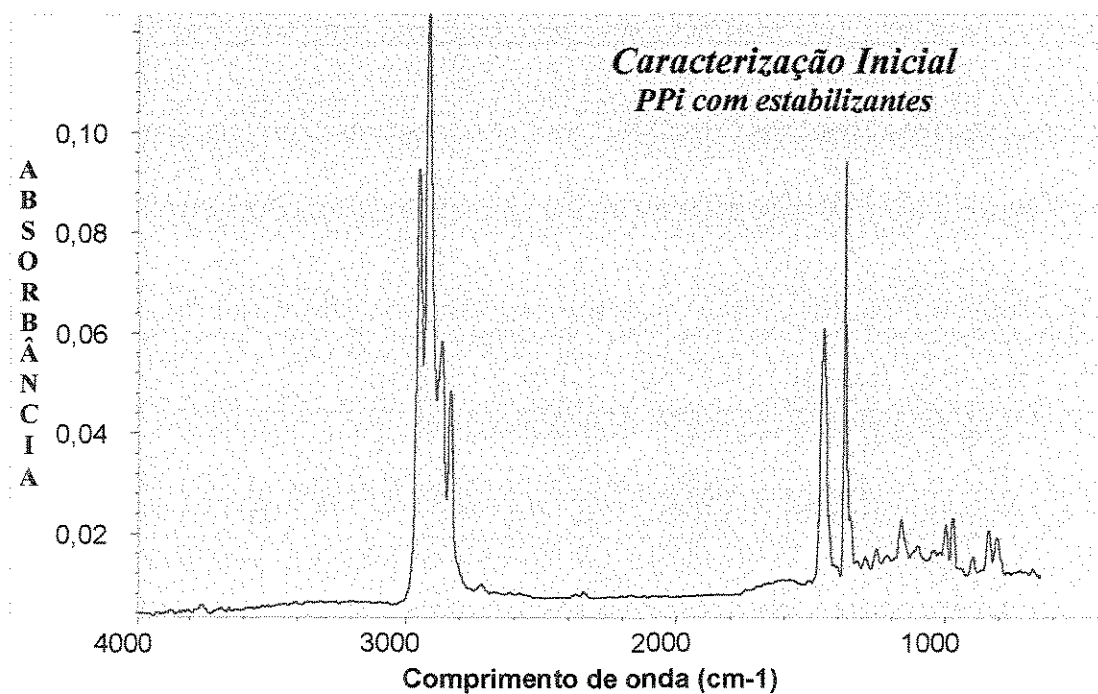


Figura 14 - Espectro no infravermelho do PPi com estabilizantes não envelhecido.

Pode-se observar que os espectro do PPi não envelhecido sem estabilizantes e o do PPi não envelhecido com estabilizantes não apresentam diferenças significativas.

A Tabela 6 mostra as frequências características de absorção na região do infravermelho identificadas para o PPi.

Tabela 6 - Frequências características de absorção na região do infravermelho para o PPi.

Frequência	Intensidade relativa	Interpretação
2949	Muito forte	Deformação axial simétrica (CH_3)
2916	Muito forte	Deformação axial assimétrica (CH_2)
2867	Forte	Deformação axial simétrica (CH_3)
2837	Forte	Deformação axial simétrica (CH_2)
1454	Média	Deformação angular simétrica (CH_3) + Deformação angular assimétrica (CH_3)

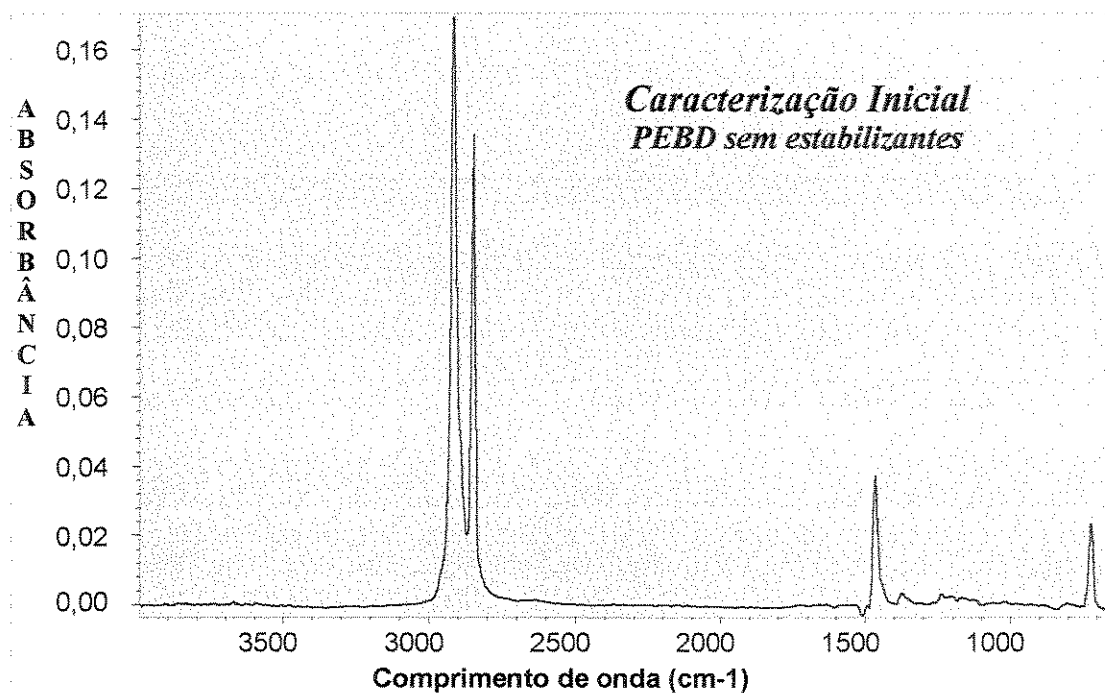


Figura 15 - Espectro no infravermelho do PEBD sem estabilizantes não envelhecido.

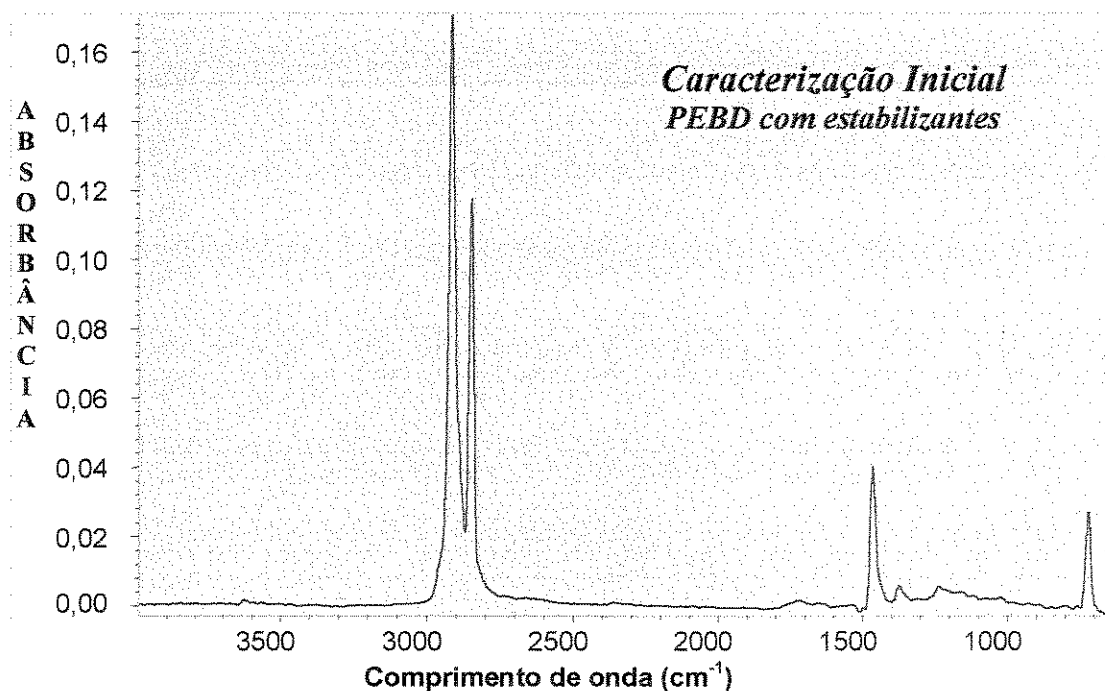


Figura 16 - Espectro no infravermelho do PEBD com estabilizantes não envelhecido.

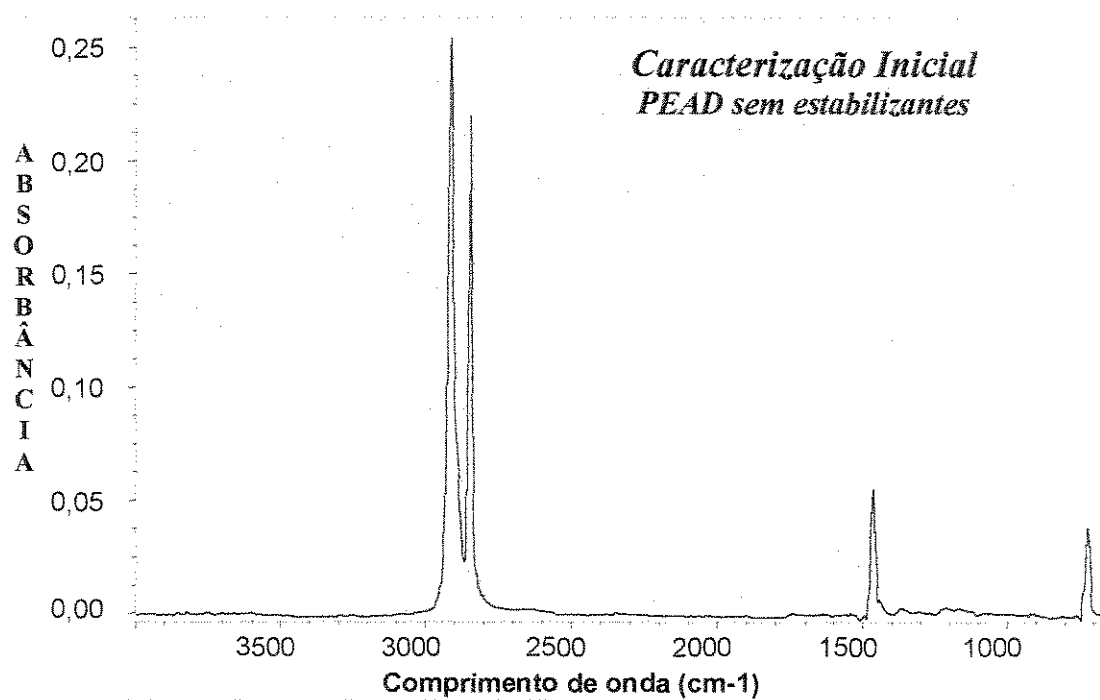


Figura 17 - Espectro no infravermelho do PEAD sem estabilizantes não envelhecido.

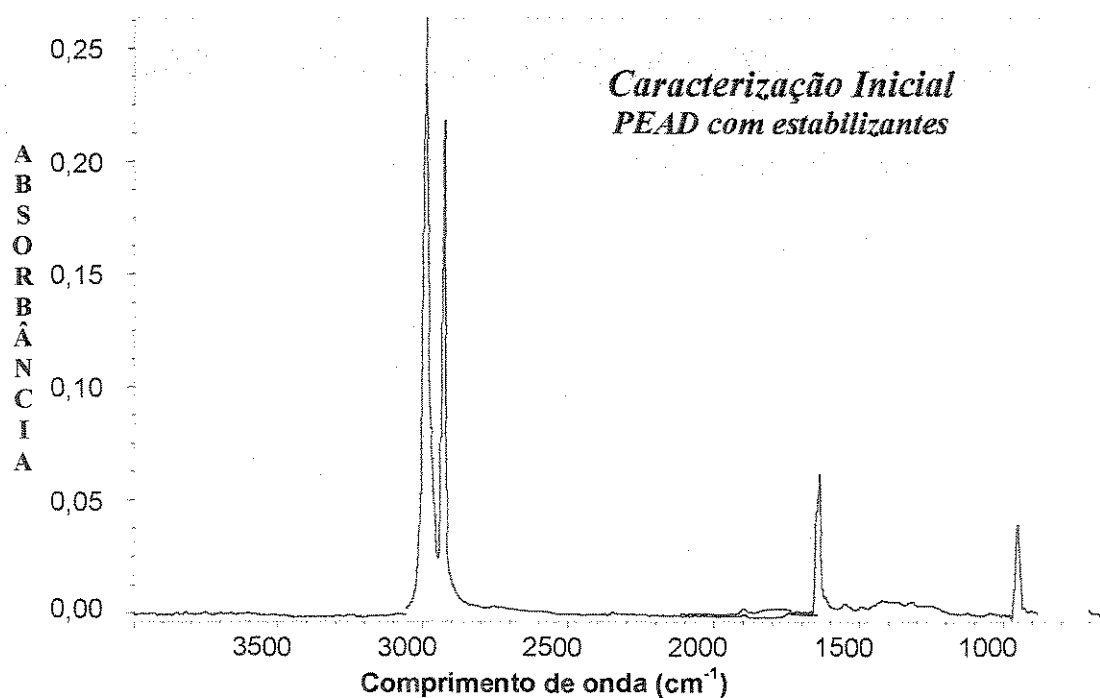


Figura 18 - Espectro no infravermelho do PEAD com estabilizantes não envelhecido.

A exemplo do PPi, também os polietilenos não apresentaram diferenças significativas entre os espectros dos materiais estabilizados e não estabilizados.

A Tabela 7 mostra as frequências características²⁶ de absorção na região do infravermelho para os polietilenos.

Tabela 7 - Frequências características de absorção na região do infravermelho para os polietilenos.

Frequência	Intensidade relativa	Interpretação
2920	Muito forte	Deformação axial simétrica (CH ₂)
2850	Muito forte	Deformação axial simétrica (CH ₂)
1472	Forte	Deformação angular simétrica (CH ₂)
1460	Forte	Deformação angular simétrica (CH ₂)
1378	Fraca	Deformação angular simétrica (CH ₃)
730	Média	Deformação angular assimétrica (CH ₂)
720	Média	Deformação angular assimétrica (CH ₂)

4.1.2 Ensaios Mecânicos

A caracterização inicial dos materiais sob estudo, através de ensaios mecânicos segundo a metodologia descrita no item 3.6.1, resultou nos típicos perfis de $\sigma \times \epsilon$ registrados nas Figuras 19, 20, 21, 22, 23 e 24 que ilustram as curvas médias para o PPi sem estabilizantes, o PPi com estabilizantes, o PEBD sem estabilizantes, o PEBD com estabilizantes, o PEAD sem estabilizantes e o PEAD com estabilizantes, respectivamente.

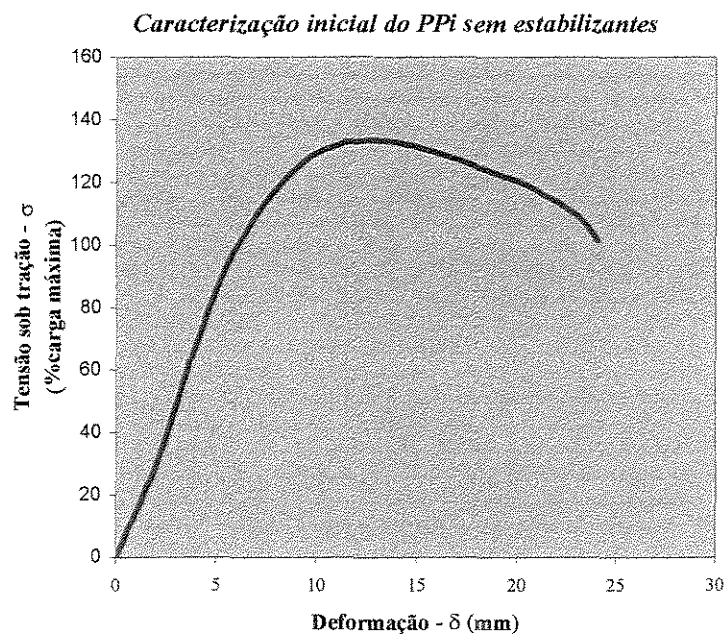


Figura 19 - Curva tensão-deformação para o PPi sem estabilizantes (não envelhecido).

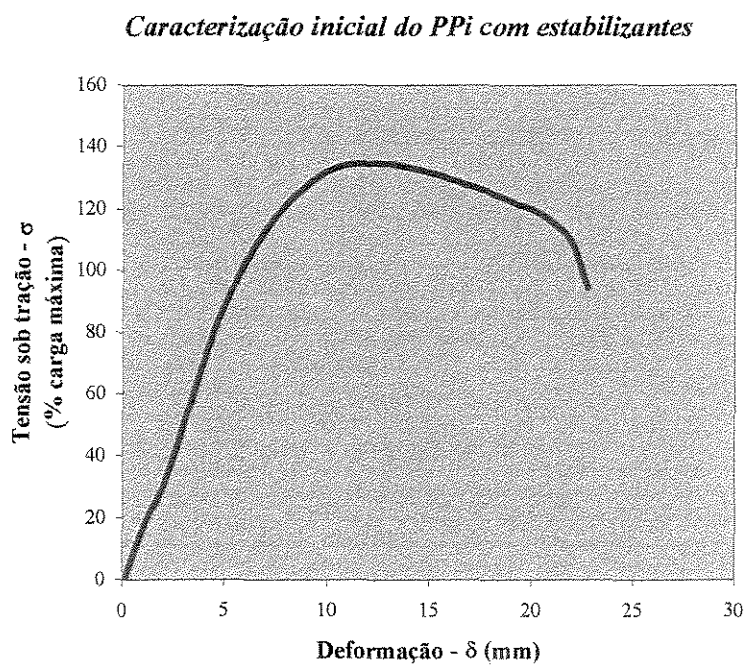


Figura 20 - Curva tensão-deformação para o PPi com estabilizantes (não envelhecido).

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

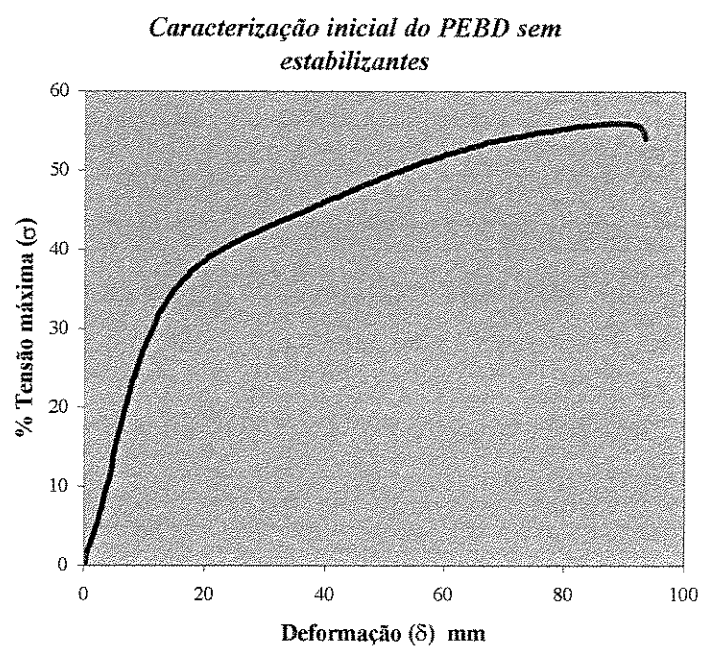


Figura 21 - Curva tensão-deformação para o PEBD sem estabilizantes (não envelhecido).

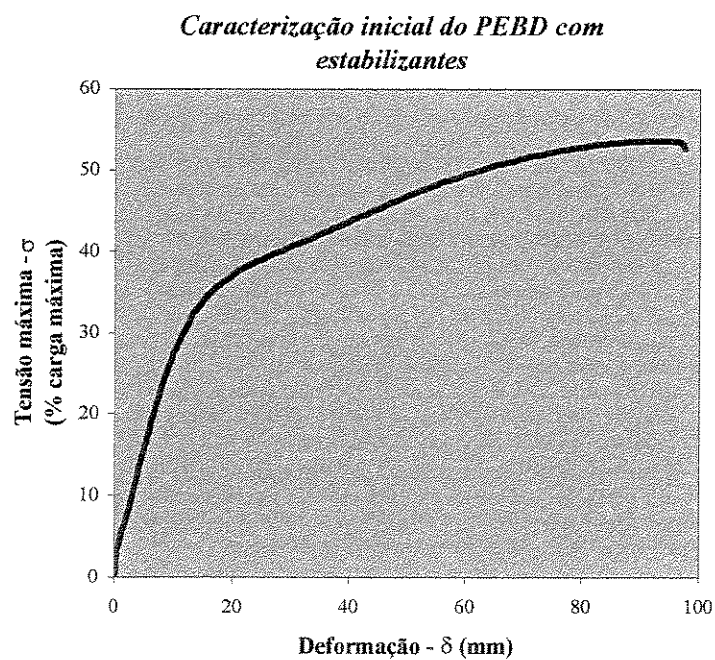


Figura 22 - Curva tensão-deformação para o PEBD com estabilizantes (não envelhecido).

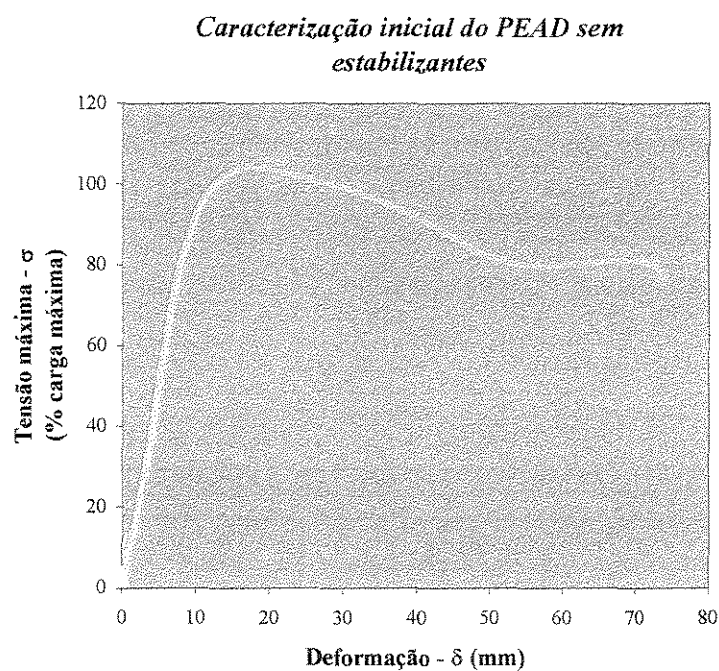


Figura 23 - Curva tensão-deformação para o PEAD sem estabilizantes (não envelhecido).

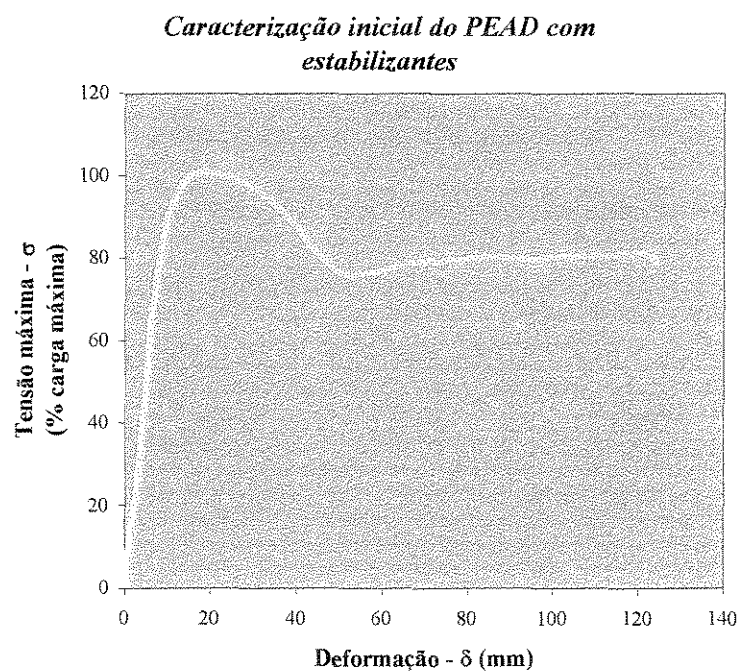


Figura 24 - Curva tensão-deformação para o PEAD com estabilizantes (não envelhecido).

As Tabelas 8 e 9 apresentam os valores médios de Alongamento na ruptura e Resistência à Tração dos materiais sob estudo não envelhecidos, com e sem estabilizantes, calculados conforme metodologia descrita no item 3.6

Tabela 8 - Valores de Alongamento na ruptura e Resistência à Tração do PPI, PEBD e PEAD sem estabilizantes e não envelhecidos.

Materiais sem estabilizantes	Alongamento na Ruptura (%)	Resistência à Tração (MPa)
PPI	25,5 ± 0,5	32,8 ± 0,5
PEBD	94,6 ± 3,5	13,9 ± 0,6
PEAD	71,9 ± 5,9	24,4 ± 0,4

Tabela 9 - Valores de Alongamento na ruptura e Resistência à Tração do PPI, PEBD e PEAD com estabilizantes e não envelhecidos.

Materiais com estabilizantes	Alongamento na Ruptura (%)	Resistência à Tração (MPa)
PPI	24,2 ± 1,5	32,5 ± 0,1
PEBD	101,3 ± 3,5	12,9 ± 0,2
PEAD	56,9 ± 7,9	23,5 ± 0,4

Comparando os resultados apresentados, nas Tabelas 8 e 9, para os materiais sem estabilizantes com os resultados para os materiais com estabilizantes, pôde-se constatar

uma significativa diminuição no Alongamento na Ruptura do PEAD. Esta variação pode indicar que os processos de incorporação dos estabilizantes foram significativamente drásticos a ponto de provocar alteração estrutural nas cadeias dos polietilenos e consequentemente mudança no Alongamento na Ruptura. Para os valores de Resistência à Tração, não foi constatada variação significativa em nenhum caso.

4.1.3 Tempo de indução oxidativa

A caracterização inicial dos materiais sob estudo, através do tempo de Indução Oxidativa (OIT) pode ser observada na Tabela 10.

Tabela 10 - Tempo de Indução Oxidativa (OIT) para o PPi, PEBD e PEAD sem estabilizantes

Materiais sem estabilizantes	OIT (min) à 190°C
PPi	3,18
PEBD	0,85
PEAD	8,24

Os valores encontrados foram muito baixos para o OIT de materiais não envelhecidos. A expectativa seria de encontrar valores ainda menores após o envelhecimento dos materiais sob estudo, portanto esta técnica não foi utilizada para acompanhar o processo.

4.2 ***Espectrometria no infravermelho das amostras envelhecidas***²⁷

Os resultados obtidos por FT-IR com microscopia ATR ilustram as modificações estruturais na superfície do Polipropileno isotático (PPi), do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e do Polietileno de Alta Densidade (PEAD), com e sem sistema de

estabilização e quando submetidos aos envelhecimentos artificiais acelerados em Weather-Ometer e QUV, na forma da concentração relativa de compostos carbonílicos, conforme discutido no item 3.5.2. As amostras estudadas nesta dissertação apresentaram, de uma maneira geral, um aumento no pico da região da carbonila proporcional ao tempo de envelhecimento. Este fato está ilustrado na Figura 25 que apresenta a evolução do pico da região da carbonila durante o envelhecimento artificial acelerado em QUV do PPi sem estabilizantes.

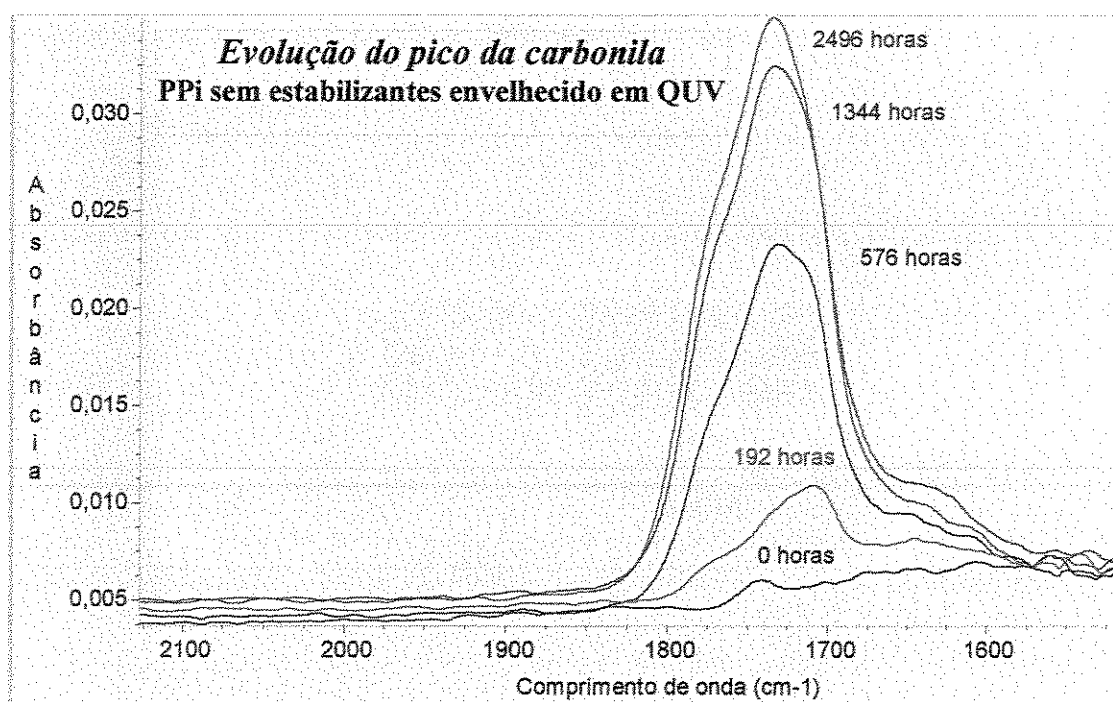


Figura 25 - Evolução do pico da região da carbonila durante o envelhecimento artificial acelerado em QUV do PPi sem estabilizantes.

Nas Tabelas 11 e 12 são mostrados os resultados dos índices de carbonila para PPi, PEBD e PEAD, sem e com sistema de estabilização, respectivamente, e submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em WOM.

Tabela 11 - Valores do Índice de Carbonila para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização e submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em WOM.

Índice de Carbonila			
Material sem estabilizantes envelhecido em WOM			
Hora s	PPi	PEBD	PEAD
0	0,000	0,000	0,000
144	0,130 ± 0,016	0,032 ± 0,005	0,021 ± 0,07
192	-	0,035 ± 0,034	0,007 ± 0,004
360	0,735 ± 0,081	0,125 ± 0,031	0,078 ± 0,015
576	0,801 ± 0,072	0,147 ± 0,052	0,055 ± 0,001
1098	1,244 ± 0,353	0,557 ± 0,320	0,075 ± 0,175
1344	1,606 ± 0,070	0,755 ± 0,203	0,054 ± 0,012

Tabela 12 - Valores do Índice de Carbonila para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização e submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em WOM.

Índice de Carbonila			
Material com estabilizantes envelhecido em WOM			
Hora s	PPi	PEBD	PEAD
0	0,000	0,000	0,000
192	0,017 ± -	0,011 ± 0,004	0,012 ± 0,002
576	0,112 ± 0,016	0,017 ± 0,007	0,026 ± 0,009
1344	0,153 ± 0,111	0,024 ± 0,029	0,055 ± 0,008
2496	0,185 ± 0,070	0,071 ± 0,009	0,042 ± 0,008
3264	0,721 ± 0,070	0,153 ± 0,009	0,070 ± 0,016
4032	1,122 ± 0,108	0,186 ± 0,023	0,077 ± 0,020

As Figuras 26 e 27 ilustram os resultados apresentados nas Tabelas 11 e 12, respectivamente.

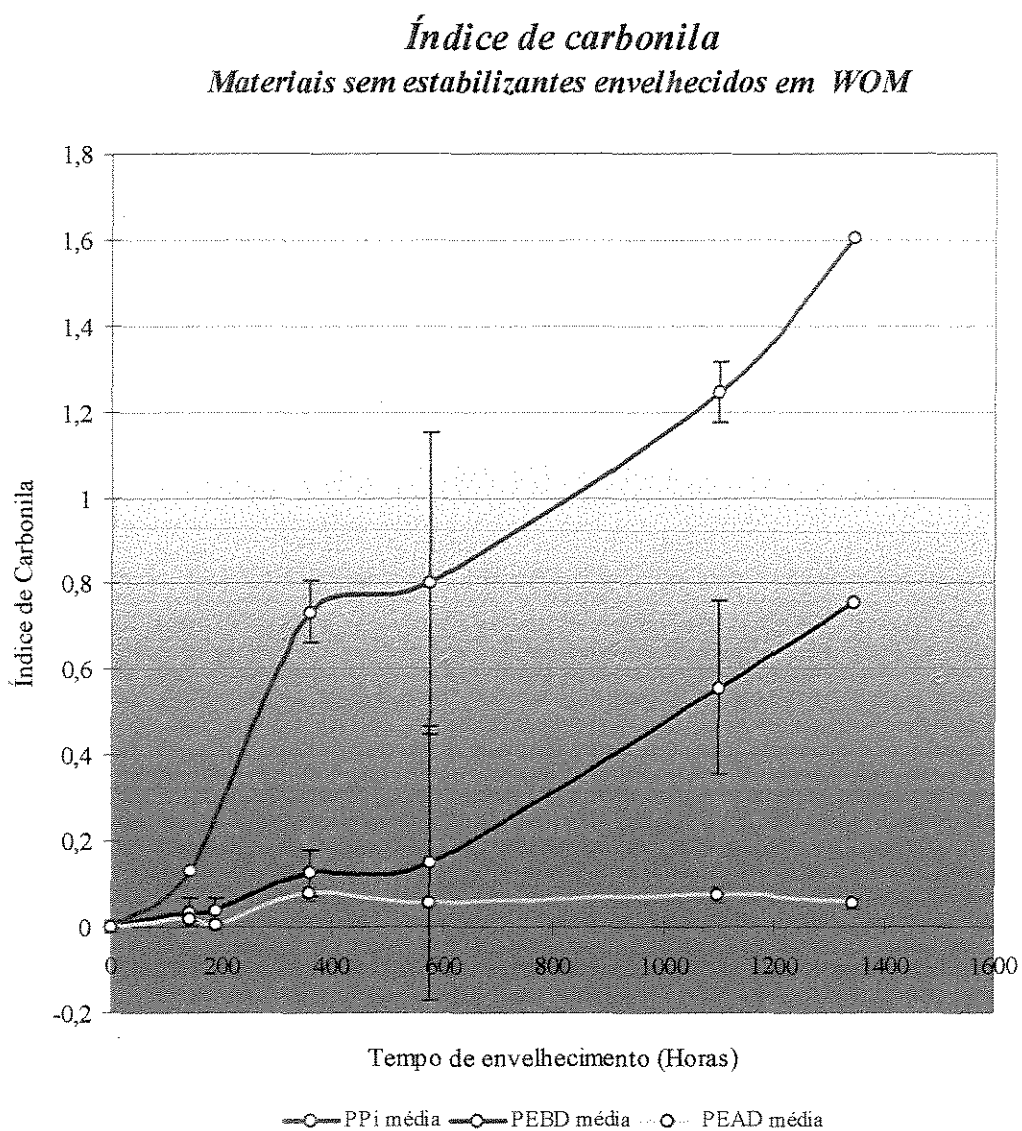


Figura 26 - Valores do Índice de Carbonila para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em WOM.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

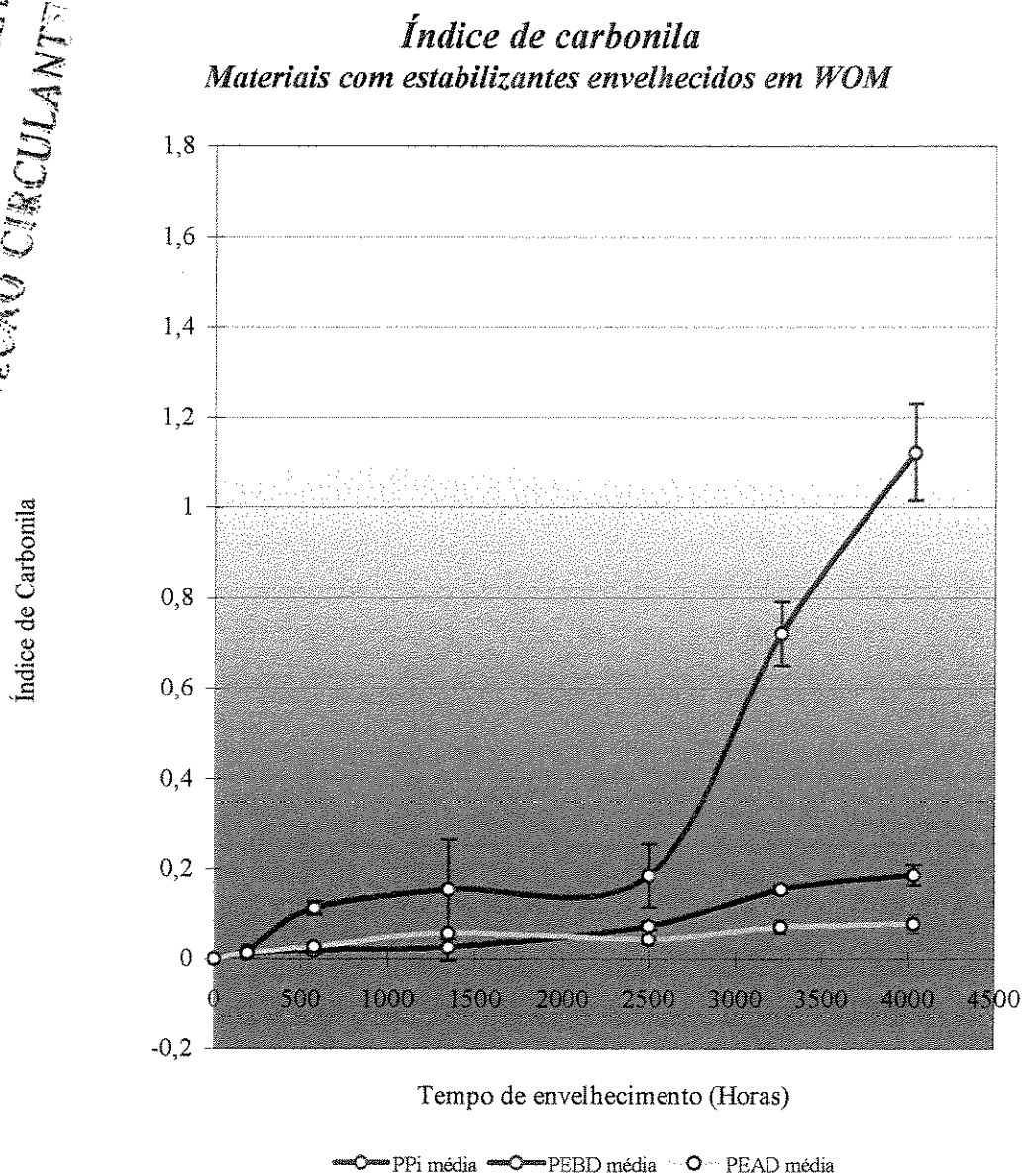


Figura 27 - Valores do Índice de Carbonila para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em WOM.

Pela observação das Figuras 26 e 27 pode-se constatar que há formação de compostos carbonílicos logo no início do envelhecimento, independentemente dos materiais estarem ou não com estabilizantes. No entanto, quando se compara em um mesmo tempo de envelhecimento, os valores de IC são muito menores para os materiais poliméricos com sistema de estabilização, do que para aqueles sem sistema de estabilização. Constata-se, também, um crescente aumento nos Índices de Carbonila com o tempo de envelhecimento. O PPI mostrou-se mais susceptível à degradação que o PEBD e este, mais degradado que o PEAD para um mesmo tempo de envelhecimento, conforme descrito por GAL,T.J²⁸ e Henman, T.J²⁹

Nas Tabelas 13 e 14 são mostrados os resultados dos índices de carbonila para PPI, PEBD e PEAD, sem e com sistema de estabilização, respectivamente, e submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em QUV.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Tabela 13 - Valores do Índice de Carbonila para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização e submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em QUV.

Índice de carbonila			
Material sem estabilizantes envelhecido em QUV			
Horas	PPi	PEBD	PEAD
0	0,000	0,000	0,000
72	0,0476 ± 0,0297	0,0220 ± 0,0092	0,0000
120	0,0688 ± 0,0961	0,0289 ± 0,0017	0,0035 ± 0,0037
144	0,0704 ± -	0,0307 ± 0,0076	0,0077 ± 0,0086
192	0,380 ± 0,117	0,069 ± 0,027	0,017 ± 0,002
576	1,386 ± 0,239	0,179 ± 0,071	0,057 ± 0,011
1065	2,175 ± 0,303	0,589 ± 0,274	0,174 ± 0,063
1344	2,258 ± 0,052	0,664 ± 0,152	0,239 ± 0,057
2496	2,825 ± 0,295	1,126 ± 0,353	0,278 ± 0,067

Tabela 14 - Valores do Índice de Carbonila para PPI, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização e submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em QUV.

Índice de carbonila			
Material com estabilizantes envelhecido em QUV			
Hora s	PPI	PEBD	PEAD
0	0,000	0,000	0,000
192	0,042 ± 0,014	0,053 ± 0,001	0,010 ± 0,053
576	0,088 ± 0,007	0,117 ± 0,155	0,020 ± 0,016
1344	0,018 ± 0,010	0,389 ± 0,010	0,026 ± 0,007
2496	0,145 ± 0,038	0,179 ± 0,005	0,029 ± 0,005
4032	0,527 ± 0,150	0,745 ± 0,017	0,072 ± 0,009

As Figuras 28 e 29 ilustram os resultados apresentados nas Tabelas 13 e 14, respectivamente.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Índice de Carbonila

Materiais sem estabilizantes envelhecidos em QUV

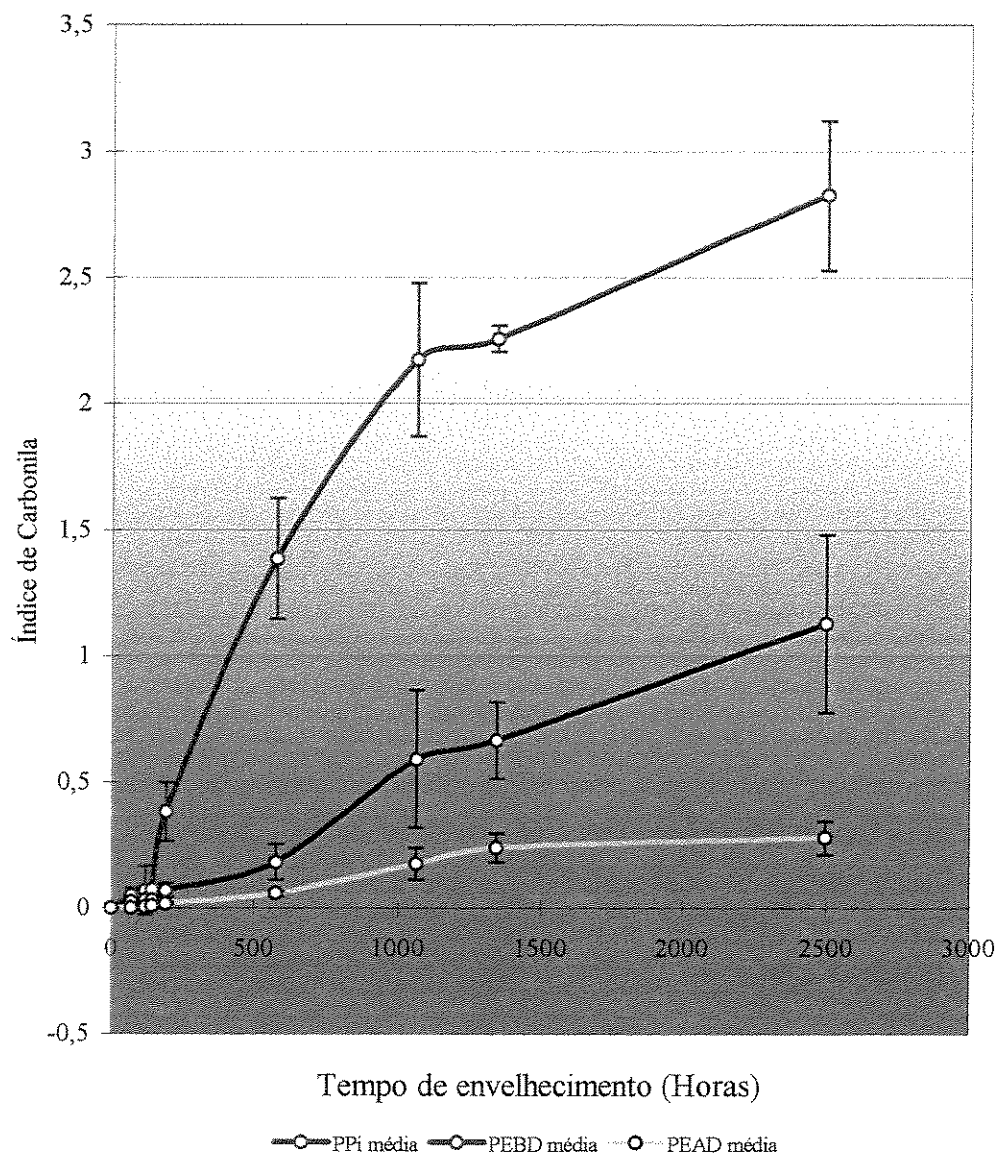


Figura 28 - Valores do Índice de Carbonila para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em QUV.

UNICAMP

BIBLIOTECA CENTRAL

SEÇÃO CIRCULANTE

Índice de Carbonila

Materiais com estabilizantes envelhecidos em QUV

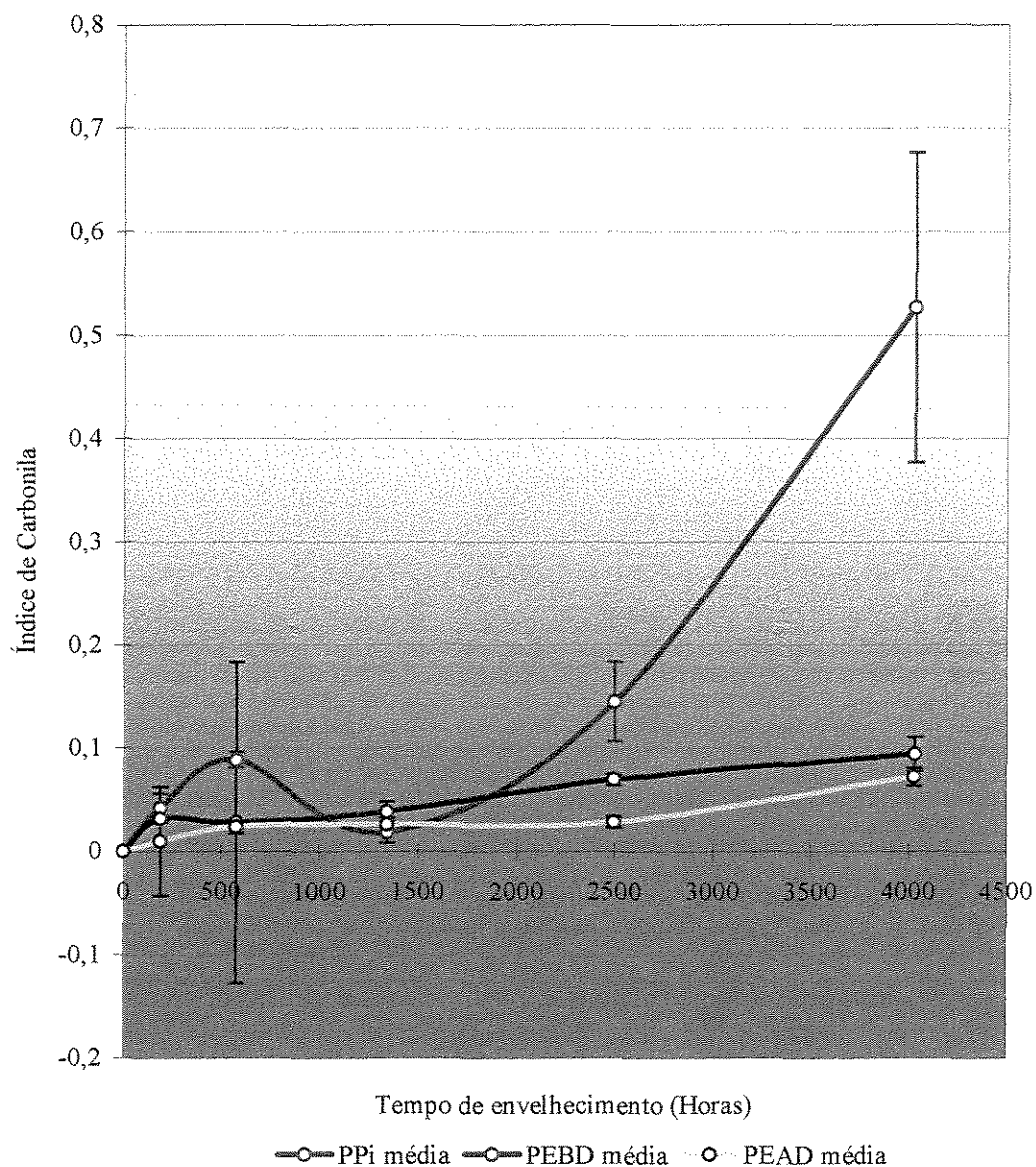


Figura 29 - Valores do Índice de Carbonila para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em QUV.

A Figura 29 mostra um comportamento diferenciado para o PPI envelhecido em QUV nas primeiras 576 horas. Neste ponto, pode-se notar uma elevação do Índice de Carbonila. Apesar do erro associado ser pequeno para este ponto (576 horas), não existe outra explicação para o fenômeno, além de uma flutuação localizada nos valores experimentais, provavelmente devida ao método.

Os resultados obtidos de índice de carbonila (IC) das amostras submetidas a ensaios de envelhecimento, mostram um comportamento crescente com o tempo de exposição, tanto para o QUV como para o WOM. No início do processo há uma velocidade inicial de crescimento maior que no final. Os dados do PPI sem estabilizante, envelhecido no QUV (apresentados na Tabela 13), exemplificam esta observação, pois entre 192 e 576 horas de exposição há uma variação do IC de $2,63 \times 10^{-3}$ por hora e entre 1344 e 2496 varia somente $1,42 \times 10^{-3}$ por hora. Este comportamento do índice de carbonila pode ser observado para os demais materiais e também para o envelhecimento no WOM, corroborando a expectativa de que haja uma fase inicial de intensa degradação superficial, onde o limitante é a quantidade de energia absorvida pelo material e passando para uma etapa posterior, onde a camada degradada já é mais extensa e o processo de difusão de oxigênio e outras espécies passam a influenciar nas reações de degradação, reduzindo a formação de compostos carbonílicos na superfície.¹¹

Este comportamento é válido para os três tipos de material e independe da fonte luminosa utilizada.

Analisando as Figuras 26, 27, 28 e 29 pode-se perceber que o PPI apresenta para um mesmo tempo de envelhecimento, independentemente do equipamento de envelhecimento utilizado ou existência de um sistema de estabilização, um IC maior que o dos polietilenos. Entre estes últimos, o PEAD é o que apresenta menores valores de IC, quando comparados em um mesmo tempo de envelhecimento. Estes resultados são coerentes, pois o PPI é o material mais susceptível a degradação, por ter o maior número de carbonos terciários na macromolécula. Entre os polietilenos, PEAD é o mais resistente, por ter menor quantidade de ramificações na macromolécula. Como a oxidação de um polímero¹² é uma reação entre

um gás (O_2) e um sólido (polímero), a taxa de difusão do gás no sólido tem importante papel neste processo e para efeito de comparação pode-se citar que a taxa de difusão no PEAD é de $1,6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ contra a no PEBD que é de $5,4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, portanto, este último é mais susceptível à degradação.

Podem ser observados alguns desvios elevados para os valores médios de IC dos gráficos de IC apresentados. Concorrem para este fato, dificuldades inerentes à metodologia utilizada, tais como a análise ser superficial e a concentração de compostos carbonílicos continuar se modificando, mesmo após cessada a exposição à fonte luminosa. A redução do número de resultados em cada valor médio, causada por estes fatores, resultou no aumento do fator multiplicativo de Student que é usado no cálculo do desvio.

4.3 Ensaios Mecânicos das amostras envelhecidas

Os resultados obtidos através dos ensaios sob tração ilustram as modificações nas propriedades mecânicas do Polipropileno isotático (PPI), do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e do Polietileno de Alta Densidade (PEAD), com e sem sistema de estabilização e quando submetidos aos envelhecimentos artificiais acelerados em Weather-Ometer (WOM) e QUV. As propriedades estudadas foram o Alongamento na Ruptura e a Resistência à Tração, conforme descrito no item 3.6.1.

4.3.1 Alongamento na Ruptura

Nas Tabelas 15 e 16 são mostrados os resultados obtidos para alongamento na ruptura e seus respectivos desvios-padrão para PPI, PEBD e PEAD com e sem estabilizantes ao longo dos envelhecimentos artificiais acelerados realizados no WOM.

Tabela 15 - Valores do Alongamento na Ruptura para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização e quando submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em Weather-Ometer (WOM).

Alongamento na Ruptura (%)			
Material sem estabilizantes envelhecido em WOM			
Horas	PPi	PEBD	PEAD
0	25,5 ± 0,5	94,6 ± 3,5	71,9 ± 5,9
144	22,0 ± 2,4	88,6 ± 3,2	58,5 ± 9,7
192	21,2 ± 2,5	84,3 ± 2,7	62,0 ± 2,9
360	12,8 ± 2,3	73,1 ± 1,8	41,0 ± 7,0
576	2,7 ± 0,6	64,0 ± 3,4	31,4 ± 2,5
960	4,3 ± 0,0	45,0 ± 6,0	9,2 ± 3,3
1098	4,3 ± 0,0	21,0 ± 3,9	8,7 ± 3,1
1344	4,4 ± 0,5	18,0 ± 1,0	5,2 ± 3,3

Tabela 16 - Valores do Alongamento na Ruptura para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização e quando submetidos ao envelhecimento acelerado em Weather-Ometer (WOM).

Alongamento na Ruptura (%)			
Material com estabilizantes envelhecido em WOM			
Hora s	PPi	PEBD	PEAD
0	24,2 ± 1,5	101,3 ± 3,5	144,5 ± 20,0
192	20,1 ± 2,5	96,3 ± 5,1	60,3 ± 5,5
576	16,5 ± 13,5	96,0 ± 2,0	61,5 ± 9,5
960	16,7 ± 1,4	94,3 ± 6,8	59,7 ± 7,8
1344	18,1 ± 3,4	94,6 ± 6,9	67,7 ± 7,9
2496	16,4 ± 4,0	92,6 ± 2,9	60,4 ± 10,3
3264	19,9 ± 4,7	92,0 ± 6,9	74,8 ± 6,4
4032	18,6 ± 2,9	95,3 ± 11,5	81,5 ± 58,4

As Figuras 30 e 31 ilustram os resultados apresentados nas Tabelas 15 e 16, respectivamente.

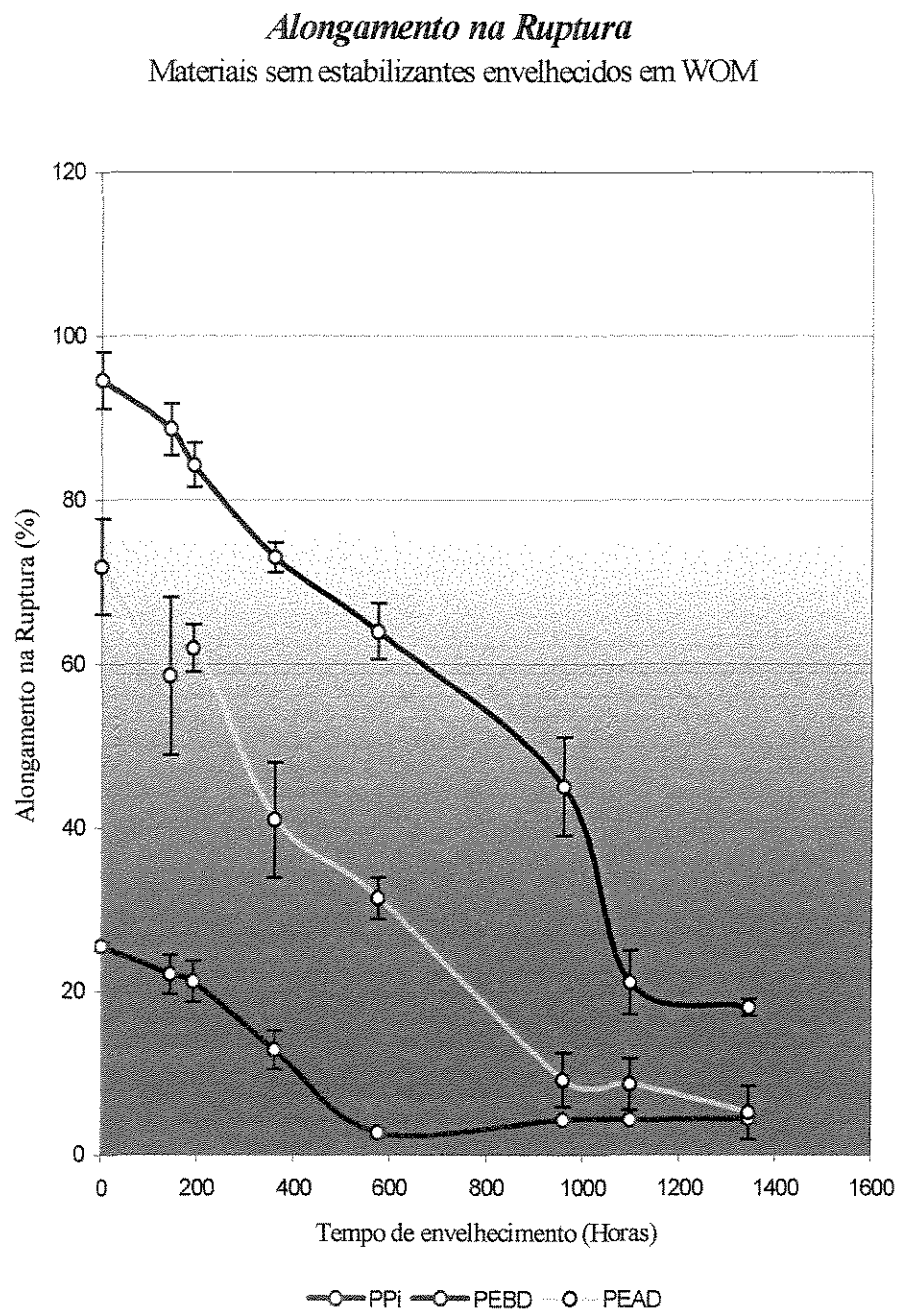


Figura 30 - Valores de Alongamento na Ruptura para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em WOM.

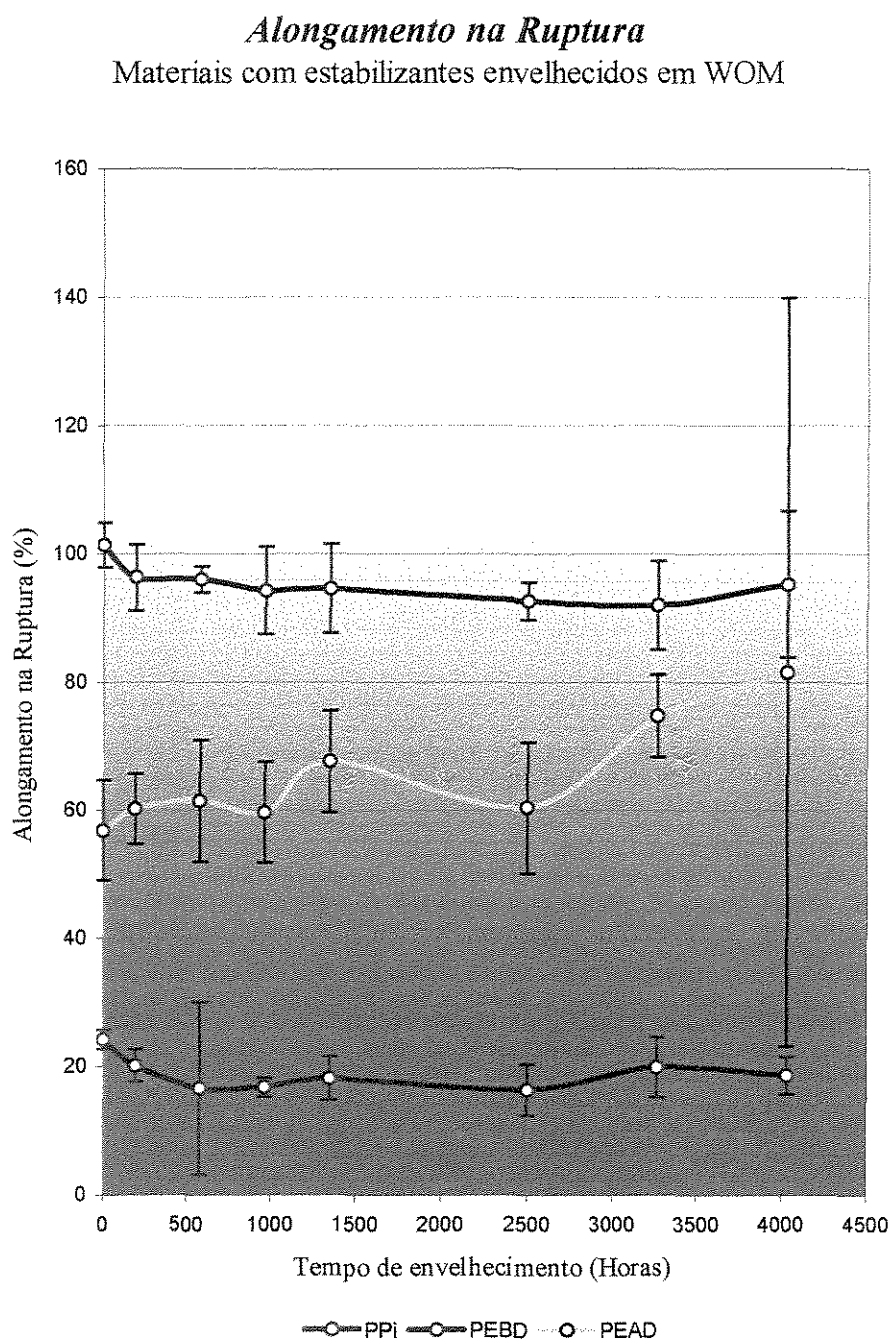


Figura 31 - Valores de Alongamento na Ruptura para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em WOM.

Os alongamentos na ruptura para os materiais sem estabilizantes envelhecidos em WOM, representados na Figura 30, mostram esta propriedade decrescendo com o tempo de envelhecimento e tendendo a exibir um comportamento constante no final do período. Por outro lado, a Figura 31 mostra que o alongamento na ruptura para os materiais estabilizados não apresenta decréscimo perceptível da propriedade ao longo do tempo de envelhecimento, indicando que o sistema de estabilização utilizado foi bastante eficiente para resguardar esta propriedade específica, mesmo durante um envelhecimento artificial acelerado em Weather-Ometer de 4032 horas, que é considerado agressivo.

Nas Tabelas 17 e 18, são mostrados os resultados obtidos para alongamento na ruptura para PPi, PEBD e PEAD com e sem estabilizantes ao longo dos envelhecimentos artificiais acelerados realizados no QUV.

Tabela 17 - Valores do Alongamento na Ruptura para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização e quando submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em QUV.

Alongamento na Ruptura (%)			
Material sem estabilizantes envelhecido em QUV			
Horas	PPi	PEBD	PEAD
0	25,5 ± 0,5	94,6 ± 3,5	71,9 ± 5,9
72	22,9 ± 4,3	96,7 ± 5,2	72,6 ± 9,2
120	9,3 ± 6,4	91,5 ± 6,5	63,7 ± 6,7
144	5,7 ± 7,6	91,7 ± 7,5	71,2 ± 34,3
192	4,1 ± 2,2	80,2 ± 4,7	59,7 ± 1,3
576	5,6 ± 0,0	33,2 ± 5,2	18,1 ± 1,0
1065	5,1 ± 0,5	29,2 ± 5,3	17,1 ± 4,5
1344	4,3 ± 1,3	28,6 ± 2,9	13,6 ± 2,3

Tabela 18 - Valores do Alongamento na Ruptura PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização e quando submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em QUV.

Alongamento na Ruptura (%)			
Material com estabilizantes envelhecido em QUV			
Hora s	PPi	PEBD	PEAD
0	24,2 ± 1,5	101,3 ± 3,5	144,5 ± 20,0
192	22,1 ± 4,3	92,9 ± 4,5	167,6 ± 16,8
576	19,6 ± 2,5	93,3 ± 3,4	128,7 ± 7,3
1344	18,5 ± 5,7	91,0 ± 4,8	104,2 ± 46,2
2496	19,7 ± 4,2	91,9 ± 5,0	90,8 ± 53,8
4032	20,6 ± 1,4	92,7 ± 9,4	144,8 ± 19,2

As Figuras 32 e 33 ilustram os resultados apresentados nas Tabelas 17 e 18, respectivamente.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Alongamento na Ruptura
Materiais sem estabilizantes envelhecidos em QUV

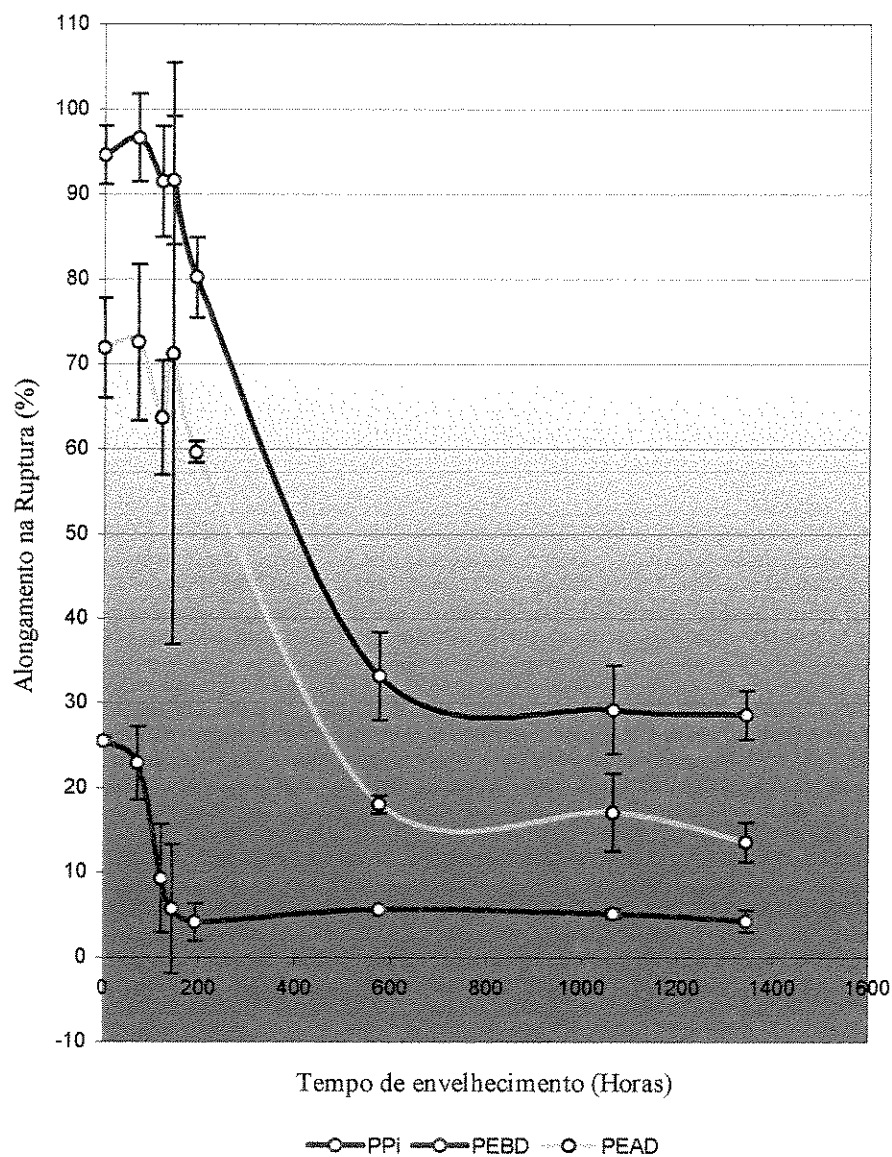


Figura 32 - Valores de Alongamento na Ruptura para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em QUV.

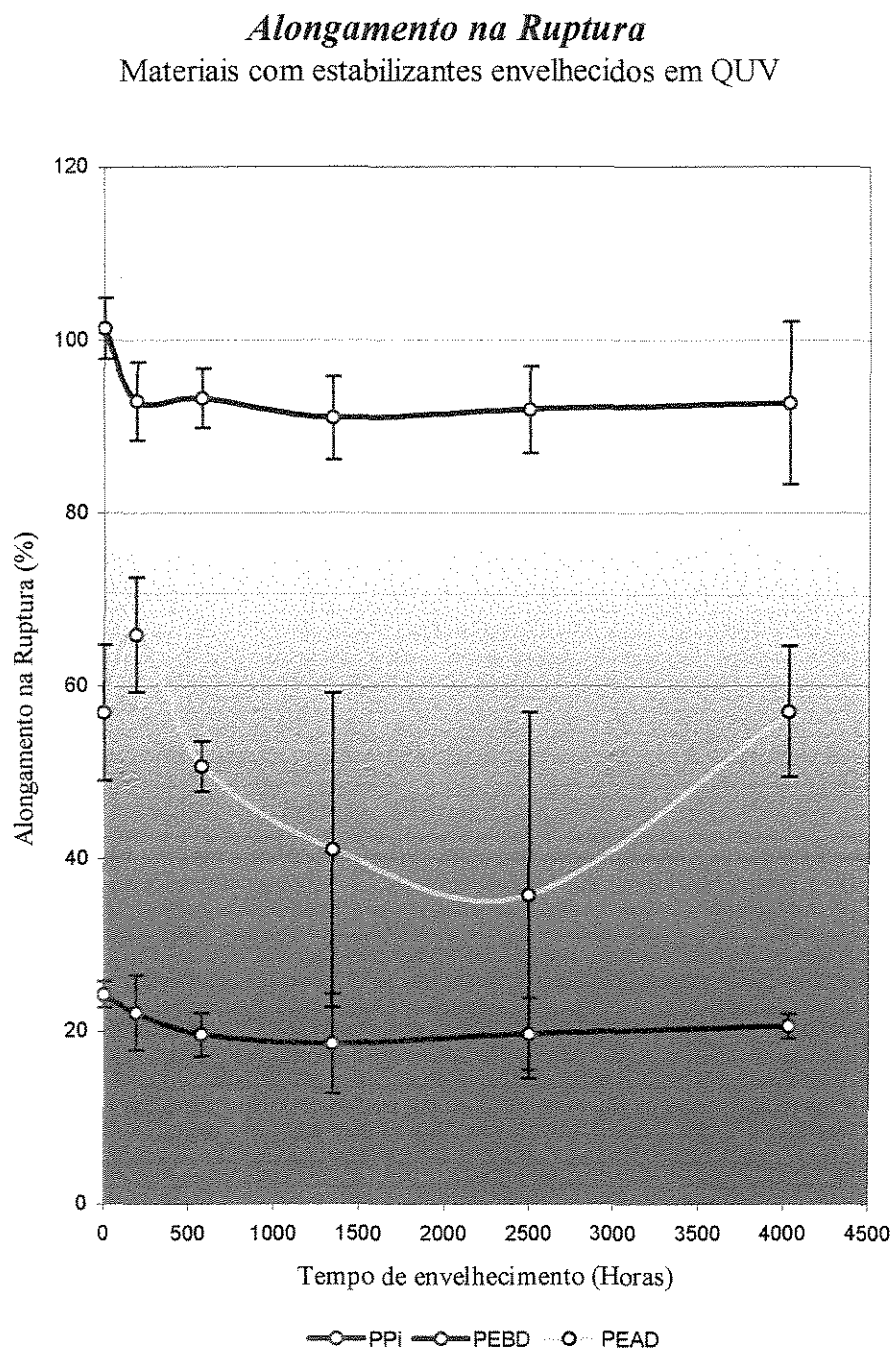


Figura 33 - Valores de Alongamento na Ruptura para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em QUV.

O comportamento dos materiais, com e sem estabilizantes, envelhecidos em QUV foi semelhante ao observado para o envelhecimento em WOM, ou seja, não houve decréscimo notável do Alongamento na Ruptura para os materiais com estabilizantes e os materiais sem estabilizantes sofreram uma rápida perda da propriedade seguida de uma estabilização até o final do período de amostragem.

Para os polietilenos (PEBD e PEAD) sem estabilizantes pode-se observar, em ambos os equipamentos de envelhecimento, um aumento inicial do Alongamento na Ruptura antes de iniciar o período de decréscimo acentuado da propriedade. Isto pode ser atribuído ao fenômeno de reticulação.

Pode-se observar através da Figura 32 que a curva de Alongamento na Ruptura para o PPi envelhecido em QUV e sem estabilizantes decresce suavemente até as 72 horas de envelhecimento, quando então passa por um decréscimo acentuado entre 72 e 144 horas e após este período mantêm-se novamente em um platô. Esta observação concorda com as afirmações de WYPYCH² apresentadas no item 2.3.3.1. O mesmo ocorre para o PEBD e o PEAD, porém o período de rápido decréscimo fica entre 144 e 576 horas. Esta maior susceptibilidade à degradação do PPi pode ser, novamente, explicada pelo fato que este tem um maior número de hidrogênios ligados a carbonos terciários na macromolécula, mais facilmente oxidáveis.

As curvas de Alongamento na Ruptura para materiais com estabilizantes envelhecidos em QUV (Figura 33) mostram um comportamento semelhante ao dos materiais envelhecidos em WOM (Figura 31).

É importante observar que no envelhecimento destes materiais sem estabilizantes, tanto no QUV como no WOM (Figuras 30 e 32), o PEAD apresenta valores de Alongamento na Ruptura inferiores aos do PEBD.

A estrutura cristalina dos polietilenos tem grande influência em sua resistência à degradação. A cristalinidade dos materiais poliméricos muda durante o curso da

degradação. Nos estágios iniciais da fotodegradação, a cisão de cadeias prevalece e o peso molecular dos materiais poliméricos é reduzido. As cadeias menores são mais móveis e por isso capazes de cristalizar mais prontamente. Portanto, a fragilização nos polietilenos é controlada¹⁰ por dois processos associados: redução do peso molecular e aumento da cristalinidade. Existe uma diferença essencial entre o comportamento dos polietilenos reticulados e dos não reticulados. Durante a fotodegradação dos polietilenos não reticulados, a malha é fragilizada, promovendo o desdobramento lamelar. O desdobramento lamelar é mais restrito nas amostras reticuladas e portanto elas praticamente não exibem deslizamento e por isso levam um tempo maior para quebrar do que as amostras não reticuladas. Lembrando que o PEBD tem um grau de reticulação maior do que o PEAD, podemos entender o comportamento observado.

4.3.2 Resistência à Tração

Nas Tabelas 19 e 20 são mostrados os resultados obtidos para Resistência à Tração e seus respectivos desvios-padrão para PPI, PEBD e PEAD com e sem estabilizantes ao longo do envelhecimentos artificiais acelerados de 4032 horas realizados no WOM.

Tabela 19 - Valores da Resistência à Tração para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização e quando submetidos ao envelhecimento acelerado em Weather-Ometer (WOM).

Resistência à Tração (MPa)			
Material sem estabilizantes envelhecido em WOM			
Horas	PPi	PEBD	PEAD
0	32,8 ± 0,5	13,9 ± 0,6	24,4 ± 0,4
144	32,4 ± 0,9	12,9 ± 0,3	26,8 ± 2,2
192	32,6 ± 0,2	13,5 ± 0,7	26,0 ± 1,8
360	32,6 ± 0,5	12,1 ± 0,0	26,3 ± 1,2
576	12,7 ± 1,2	12,0 ± 0,6	26,2 ± 0,8
960	14,6 ± 2,0	11,3 ± 0,9	18,3 ± 3,8
1098	14,9 ± 2,7	9,0 ± 1,6	14,5 ± 5,4
1344	12,9 ± 1,0	7,5 ± 1,2	9,5 ± 4,3

Tabela 20 - Valores da Resistência à Tração para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização e quando submetidos ao envelhecimento acelerado em Weather-Ometer (WOM).

Resistência à Tração (MPa)			
Material com estabilizantes envelhecido em WOM			
Hora s	PPi	PEBD	PEAD
0	32,5 ± 0,1	12,9 ± 0,2	23,5 ± 0,4
192	33,6 ± 0,3	13,3 ± 0,1	26,8 ± 2,1
576	32,3 ± 24,6	13,4 ± 0,2	26,1 ± 2,4
960	34,0 ± 0,7	13,2 ± 0,2	26,8 ± 3,3
1344	34,2 ± 0,5	13,0 ± 0,4	26,5 ± 4,9
2496	34,1 ± 0,9	13,4 ± 0,5	26,3 ± 1,7
3264	34,8 ± 0,4	13,7 ± 0,2	25,8 ± 0,3
4032	34,2 ± 0,5	13,1 ± 2,6	26,1 ± 2,3

O desvio observado em 576 horas para o PPi deve-se ao reduzido número de valores que contribuíram para a média. Devido a problemas experimentais, somente dois pontos foram utilizados, ao invés dos cinco usados normalmente. Para este número de valores experimentais, o fator multiplicativo de Student (confiabilidade de 95%) é de 12,7.

As Figuras 34 e 35 ilustram os resultados apresentados nas Tabelas 19 e 20, respectivamente.

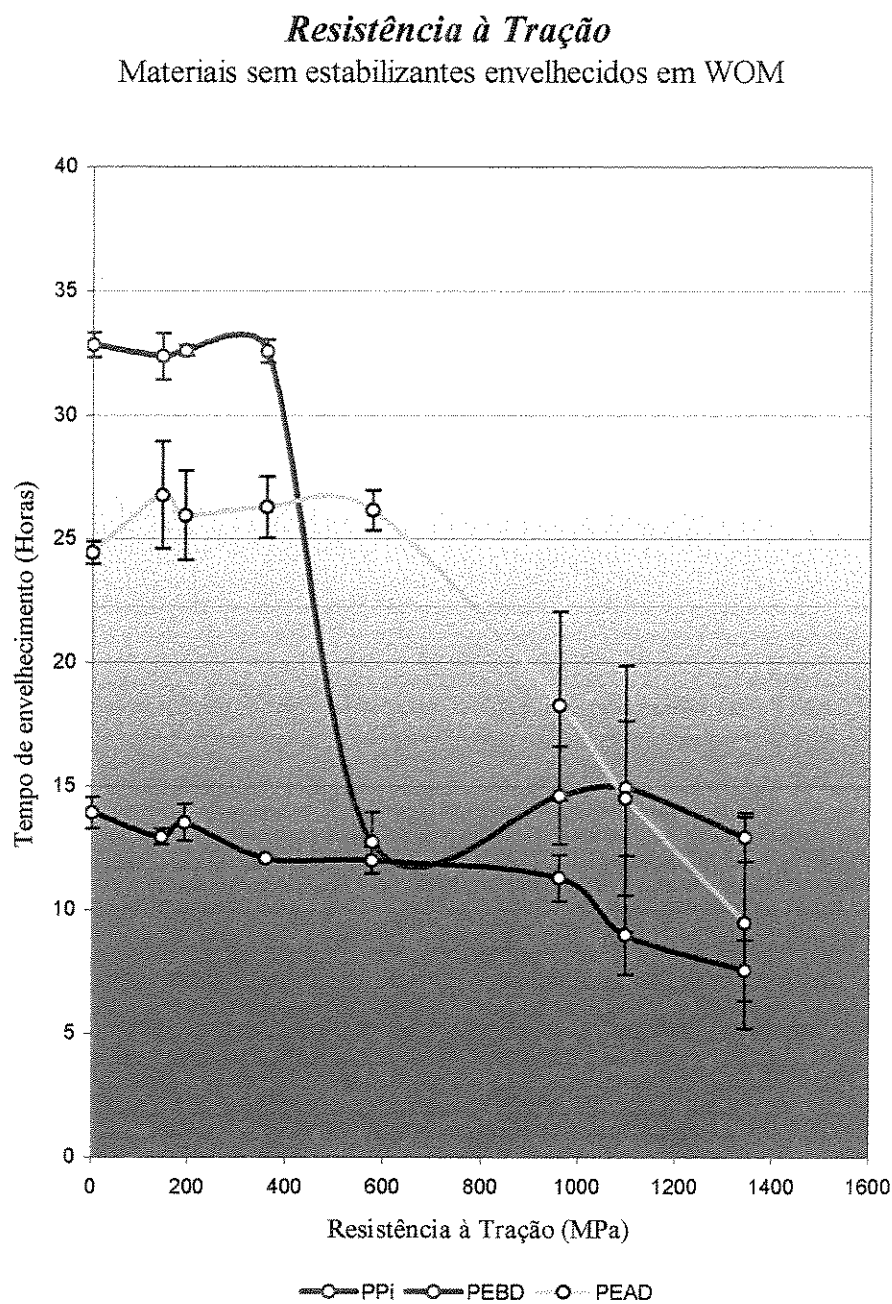


Figura 34 - Valores de Resistência à Tração para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em WOM.

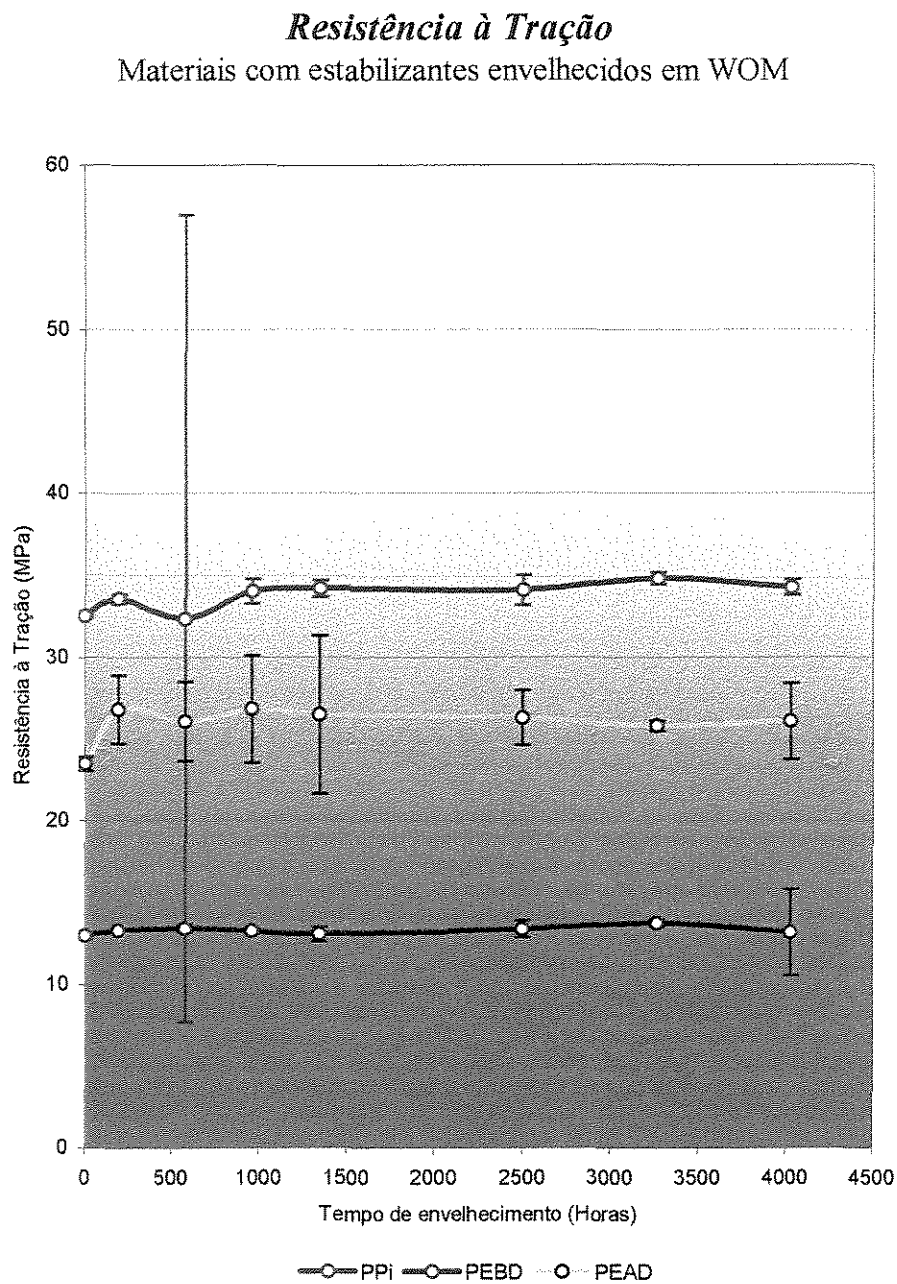


Figura 35 - Valores de Resistência à Tração para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em WOM.

Observa-se que os comportamentos da Resistência à Tração para o PEBD e o PEAD sem estabilizantes envelhecidos em WOM são semelhantes, podendo ser notados 2 períodos decrescentes distintos. Já o PPi tem um comportamento diferenciado, onde há uma fase inicial, na qual a propriedade se mantém, seguida de um rápido decréscimo, uma elevação e por fim outro período de decréscimo. Este comportamento em muito se assemelha ao discutido no item 2.3.3.1.

Os materiais com estabilizantes envelhecidos em WOM não apresentaram alteração significativa na Resistência à Tração.

Nas Tabelas 21 e 22 são mostrados os resultados obtidos para Resistência à Tração e seus respectivos desvios-padrão para PPi, PEBD e PEAD com e sem estabilizantes ao longo do envelhecimentos artificiais acelerados de 4032 horas realizados no QUV.

Tabela 21 - Valores da Resistência à Tração para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização e quando submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em QUV.

Resistência à Tração (MPa)			
Material sem estabilizantes envelhecido em QUV			
Horas	PPi	PEBD	PEAD
0	32,8 ± 0,5	13,9 ± 0,6	24,4 ± 0,4
72	32,7 ± 0,2	13,1 ± 0,5	24,7 ± 0,5
120	28,1 ± 7,8	12,7 ± 0,2	25,0 ± 0,8
144	19,8 ± 10,6	12,8 ± 0,3	24,8 ± 1,4
192	15,3 ± 6,3	12,2 ± 0,4	25,0 ± 0,3
576	21,1 ± 3,1	9,9 ± 0,9	17,7 ± 2,1
1065	16,9 ± 0,9	7,9 ± 0,5	16,6 ± 0,9
1344	12,7 ± 3,2	7,6 ± 0,4	15,0 ± 2,9

Tabela 22 - Valores da Resistência à Tração para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização e quando submetidos ao envelhecimento artificial acelerado em QUV.

Resistência à Tração (MPa)			
Material com estabilizantes envelhecido em QUV			
Hora s	PPi	PEBD	PEAD
0	32,5 ± 0,1	12,9 ± 0,2	23,5 ± 0,4
192	32,1 ± 0,3	12,3 ± 0,2	22,7 ± 0,4
576	32,9 ± 0,3	12,7 ± 0,2	23,5 ± 0,1
1344	33,1 ± 0,8	12,8 ± 0,6	23,8 ± 1,1
2496	33,6 ± 0,5	13,1 ± 0,1	24,7 ± 1,4
4032	33,4 ± 0,7	13,3 ± 0,3	23,8 ± 0,5

As Figuras 36 e 37 ilustram os resultados apresentados nas Tabelas 21 e 22, respectivamente.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

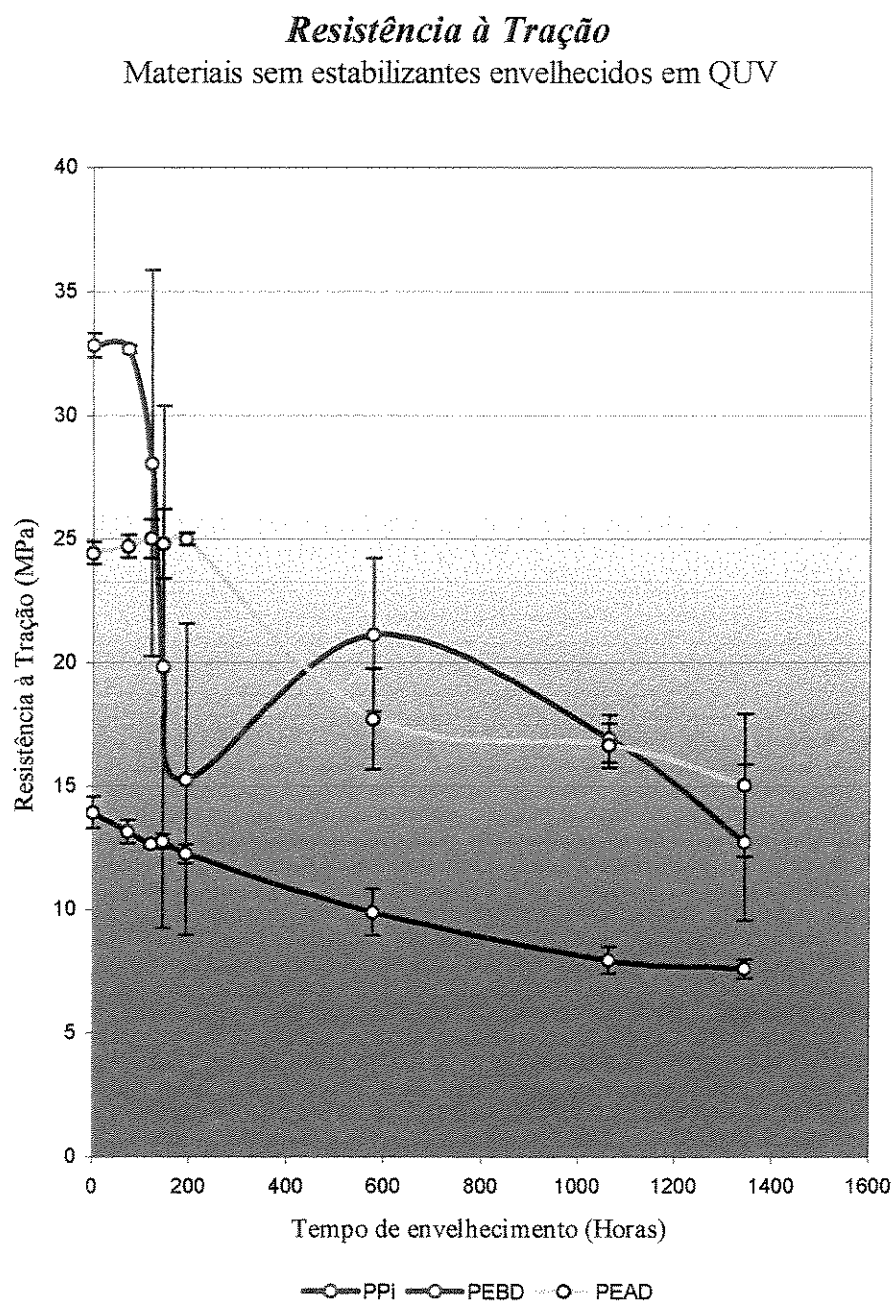


Figura 36 - Valores de Resistência à Tração para PPi, PEBD e PEAD, sem sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em QUV.

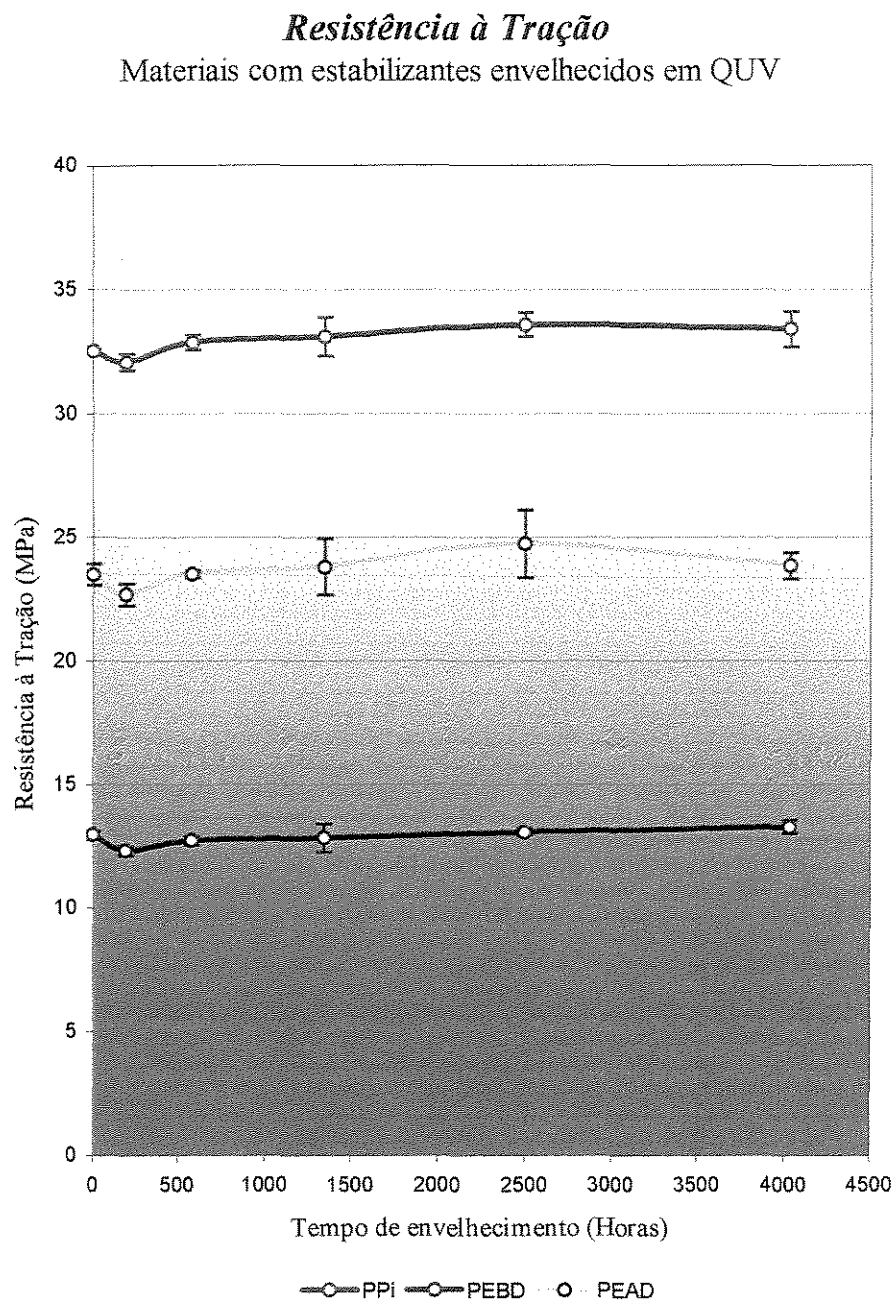


Figura 37 - Valores de Resistência à Tração para PPi, PEBD e PEAD, com sistema de estabilização em função do tempo de envelhecimento artificial acelerado em QUV.

Pode-se observar através das Figuras 36 e 37 que as curvas de Resistência à Tração para os materiais envelhecidos em QUV mostram comportamento semelhante ao dos materiais envelhecidos em WOM (Figuras 34 e 35).

4.4 Microscopia óptica das amostras envelhecidas

Os resultados da análise superficial dos corpos-de-prova de tração, obtidos por microscopia óptica, estão apresentados nas Tabelas 23 e 24, na forma do tempo mínimo de envelhecimento para o aparecimento de trincas para os diferentes materiais, após o envelhecimento artificial acelerado em Weather-Ometer e QUV, respectivamente.

Tabela 23 - Tempo mínimo para observação de trincas no PPi, PEBD e PEAD sem estabilizantes e envelhecidos em Weather-Ometer.

Aparecimento de Trincas WOM	
Material	Tempo mínimo (horas)
PPi	360
PEBD	576
PEAD	576

Tabela 24 - Tempo mínimo para observação de trincas no PPi, PEBD e PEAD sem estabilizantes e envelhecidos em QUV.

Aparecimento de Trincas QUV	
Material	Tempo mínimo (horas)
PPi	192
PEBD	576
PEAD	576

Pode-se observar que os tempos mínimos para o aparecimento de trincas estão relacionados com a perda acentuada de Alongamento na Ruptura, como pode ser vistos nas Figuras 30 e 32.

Os resultados de microscopia estão ilustrados pela Figura 38, apresentando o PPi não envelhecidos e as Figuras 39, 40 e 41, onde são apresentadas as fotomicrografias para o PPi, PEBD e PEAD, respectivamente, envelhecidos em WOM.

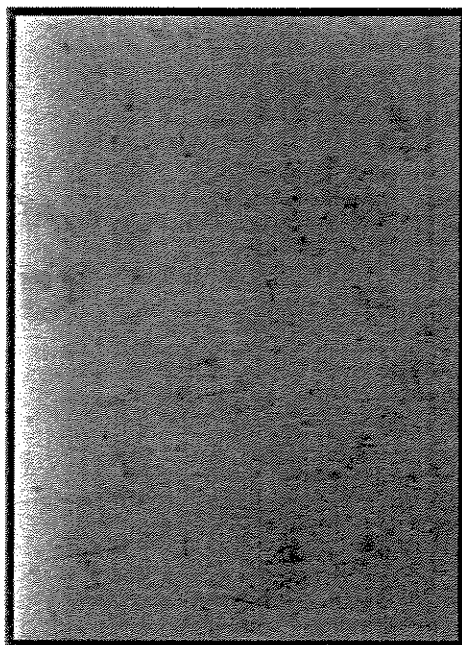


Figura 38 - Fotomicrografia com aumento de 50 vezes, obtida por microscopia óptica do PPi sem estabilizantes não envelhecido.

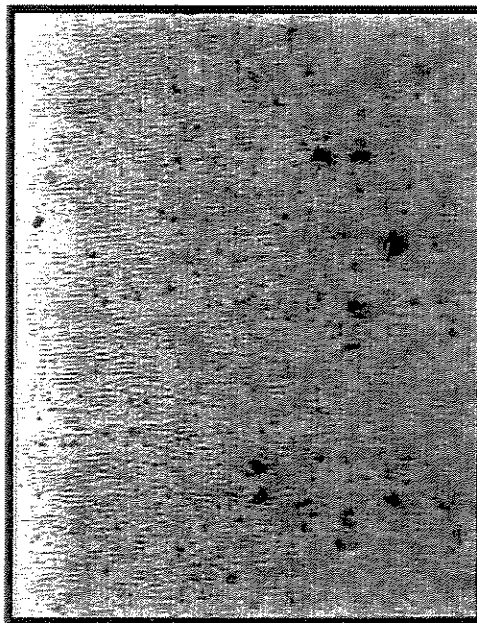


Figura 39 - Fotomicrografia com aumento de 50 vezes, obtida por microscopia óptica do PPi sem estabilizantes submetido ao envelhecimento em WOM por um período de 360 horas.

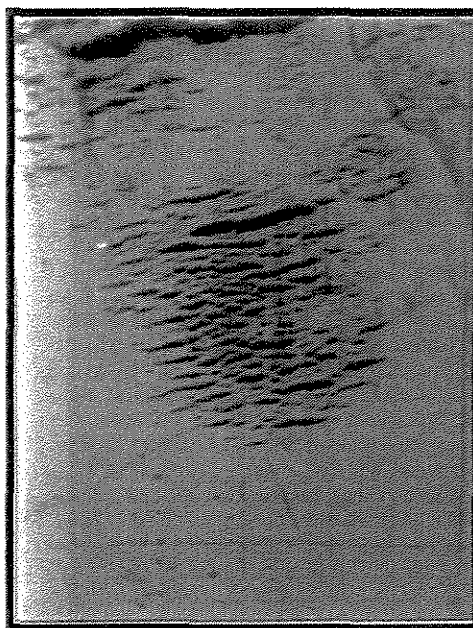


Figura 40 - Fotomicrografia com aumento de 500 vezes, obtida por microscopia óptica do PEBD sem estabilizantes submetido ao envelhecimento em WOM por um período de 576 horas.

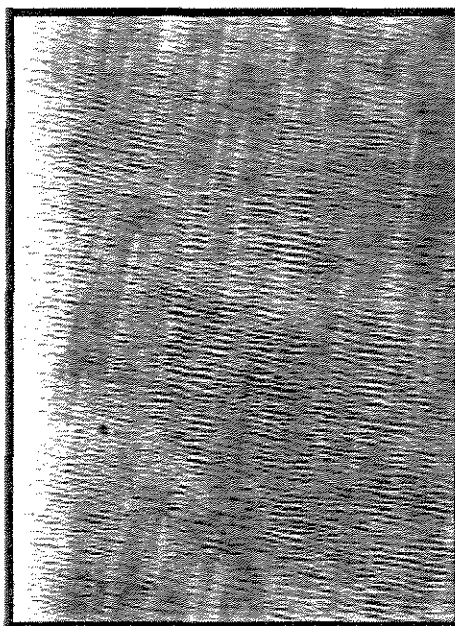


Figura 41 - Fotomicrografia com aumento de 50 vezes, obtida por microscopia óptica do PEAD sem estabilizantes submetido ao envelhecimento em WOM por um período de 576 horas.

As Figuras 42, 43 e 44 ilustram os resultados, obtidos por microscopia, da análise superficial dos corpos-de-prova de tração envelhecidos em QUV.

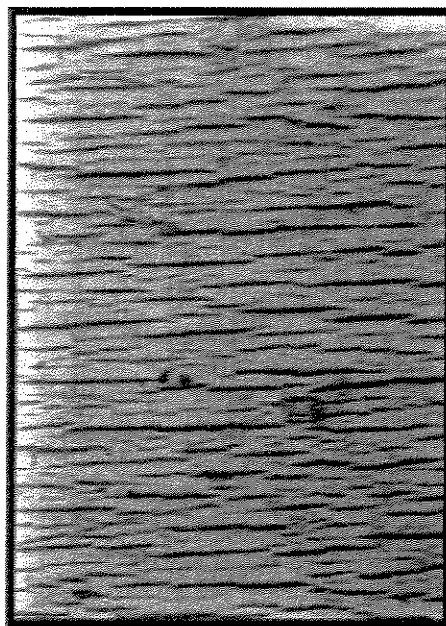


Figura 42 - Fotomicrografia com aumento de 500 vezes, obtida por microscopia óptica do PPi sem estabilizantes submetido ao envelhecimento em QUV por um período de 192 horas.

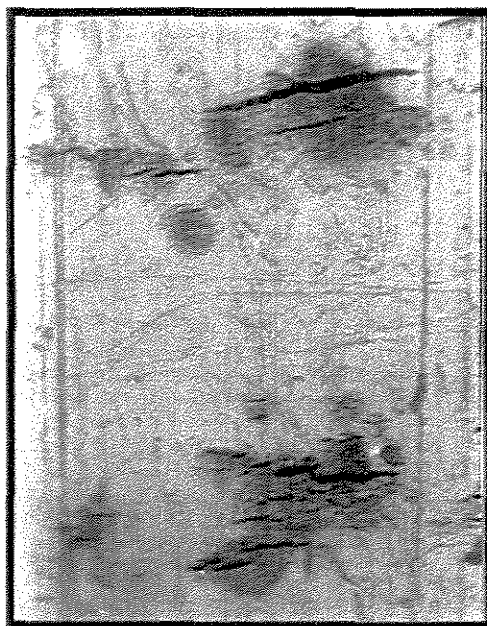


Figura 43 - Fotomicrografia com aumento de 100 vezes, obtida por microscopia óptica do PEBD sem estabilizantes submetido ao envelhecimento em QUV por um período de 576 horas.



Figura 44 - Fotomicrografia com aumento de 200 vezes, obtida por microscopia óptica do PEAD sem estabilizantes submetido ao envelhecimento em QUV por um período de 576 horas.

A Figura 45 ilustra a intensa degradação superficial do PPi sem estabilizantes envelhecido em QUV por 576 horas

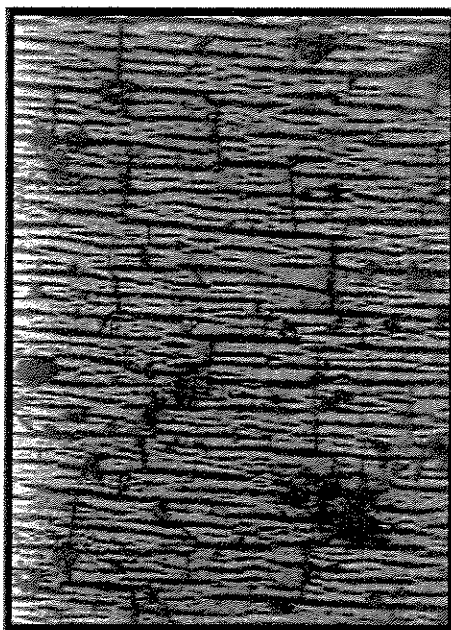


Figura 45 - Fotomicrografia com aumento de 50 vezes, obtida por microscopia óptica do PPi sem estabilizantes submetido ao envelhecimento em QUV por um período de 576 horas.

Os resultados apresentados para aparecimento de trincas têm como limitação o tempo entre amostragens. O momento exato do aparecimento de trincas não pôde ser determinado, devido ao caráter pontual da amostragem. No entanto a referência usada (tempo mínimo para o aparecimento de trincas) indica o intervalo de amostragens dentro do qual ocorreram as primeiras trincas.

As fotomicrografias foram apresentadas em diversos graus de aumento devido à necessidade de ilustrar as trincas o mais próximo possível do seu momento de aparecimento inicial.

Estes resultados de microscopia óptica mostraram uma maior agressividade do envelhecimento no QUV, isto porque o tempo mínimo para aparecimento de trincas, para o PPi sem estabilizantes envelhecido em WOM, foi de 360 horas, enquanto que para o mesmo material envelhecido em QUV, ocorreu em 192 horas.

No caso dos polietilenos de baixa e de alta densidade, não foi constatada diferença nos tempos mínimos para o aparecimento de trincas. Isto pode indicar que as diferenças estruturais e morfológicas, resultantes do envelhecimento em diferentes equipamentos, não foram significantes, para evidenciar o aparecimento das trincas em diferentes momentos .

As amostras de materiais poliméricos com estabilizantes não foram ilustradas, pois o mesmo comportamento foi observado.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

4.5 Correlações

4.5.1 Índice de Carbonila

Entre os equipamentos de envelhecimento artificial acelerado, QUV e WOM, para um mesmo material, quando fixado um determinado índice de carbonila e calculado o valor correspondente em horas, podemos obter uma correlação entre eles. Tendo fixado um valor de Índice de Carbonila para cada material, o correspondente em horas foi obtido por uma simples regressão linear entre os pontos conhecidos. Fixando o Índice de Carbonila, o tipo de material e também a presença ou não estabilizantes, pode-se observar a influência do tipo de equipamento no envelhecimento artificial acelerado. A Tabela 25 apresenta estes dados calculados com base no material sem estabilizante e apresenta a relação entre horas de envelhecimento.

Tabela 25 - Comparação entre equipamentos de envelhecimento artificial acelerado na forma de horas de envelhecimento para atingir determinado IC.

Material e Índice de Carbonila (IC) fixo	WOM Tempo de envelhecimento (horas)	QUV Tempo de envelhecimento (horas)	Relação de horas WOM/QUV
PPi sem Estabilizante - IC=1,0	842	428	2,0
PPi sem Estabilizante - IC=1,5	1271	645	2,0
PEBD sem Estabilizante - IC=0,1	480	320	1,5
PEBD sem Estabilizante - IC=0,5	1027	958	1,1
PEAD sem Estabilizante - IC=0,02	384	192	2,0
PEAD sem Estabilizante - IC=0,05	576	480	1,2

Pode-se observar através dos valores individuais que o WOM induz a um processo de degradação mais lento que o QUV.

Para o PPi, a relação obtida para tempo de envelhecimento entre os equipamentos é de duas vezes. Para os polietilenos a relação é menor, mas ainda indicativa de que as condições do QUV são mais agressivas.

O mesmo comportamento ocorre para os materiais com estabilizante, porém com menores variações relativas entre equipamentos.

As diferenças entre as relações obtidas pelos dados da Tabela 25, podem ser explicadas pela diferença na intensidade de energia de determinados comprimentos de onda das fontes luminosas dos dois equipamentos e dos comprimentos de onda para quebra de ligações químicas e suas respectivas energias de dissociação.

Analisando a influência de estabilizantes nos envelhecimentos artificiais acelerados, tanto para o envelhecimento no WOM como no QUV, pode-se observar pelas Tabelas 13 e 15 que para os materiais sem estabilizantes, o índice de carbonila atinge valores elevados dentro do período de 576 horas. Neste período de envelhecimento foi analisada a relação entre valores de IC dos materiais com e sem estabilizante e para os dois equipamentos de envelhecimento artificial acelerado. Os resultados mostrados na Tabela 26 evidenciam a redução no processo de degradação obtida com o uso de estabilizantes.

Tabela 26 - Influência do sistema de estabilização no envelhecimento artificial acelerado do PPi, PEBD e PEAD no Índice de Carbonila (IC).

Tempo fixo de envelhecimento 576 horas		Índice de Carbonila (IC)		
		Material sem estabilizantes	Material com estabilizantes	Relação IC sem/IC com
	PPi	1,386	0,088	15,7
QUV	PEBD	0,179	0,027	6,5
	PEAD	0,057	0,020	2,8
	PPi	0,746	0,105	7,1
WOM	PEBD	0,123	0,017	7,1
	PEAD	0,055	0,025	2,1

A degradação sofrida pelo PPi sem estabilizante envelhecido no QUV foi 15,7 vezes maior do que se estivesse estabilizado. O PPi sem estabilizante, entre os três materiais, é sem dúvida o que sofre maior degradação. No entanto, os polietilenos também apresentam relações entre material estabilizado e não estabilizado na ordem de 6 a 7 vezes para o PEBD e de 2 a 3 vezes para o PEAD.

Pode-se notar que a relação da Tabela 26 para os polietilenos não varia significativamente entre equipamentos (WOM e QUV), porém há uma grande variação no caso do PPi. Como já discutido anteriormente, o efeito associado do espectro de ativação do PPi com a diferença na intensidade de energia de determinados comprimentos de onda das fontes luminosas dos dois equipamentos é responsável pelo comportamento observado.

4.5.2 Alongamento na Ruptura

Para comparar as diferenças dos resultados obtidos para propriedades mecânicas entre os equipamentos, foi feita uma normalização dos dados de Alongamento na Ruptura

apresentados no item 4.3.1. Os valores iniciais das propriedades mecânicas foram considerados como sendo 100% e a partir deles foram convertidos os demais pontos de cada curva. O tempo de meia-vida foi calculado por interpolação para obter o valor da propriedade a 50% de seu valor inicial. Os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 27.

Tabela 27 - Valores de meia-vida para as Propriedades mecânicas do PPi, PEBD e PEAD sem estabilizantes envelhecidos em QUV e WOM.

Tempo de meia-vida das propriedades mecânicas (horas)				
Propriedade	Material	QUV	WOM	RELAÇÃO WOM/QUV
	PPi	108	360	3,3
Alongamento na Ruptura	PEBD	461	914	2,0
	PEAD	441	473	1,1
	PPi	180	536	3,0
Resistência à Tração	PEBD	1837	1443	0,8
	PEAD	1829	1210	0,7

A Figura 46 ilustra as diferenças entre o Alongamento na Ruptura normalizado do PPi sem estabilizantes quando envelhecido no QUV e no WOM.

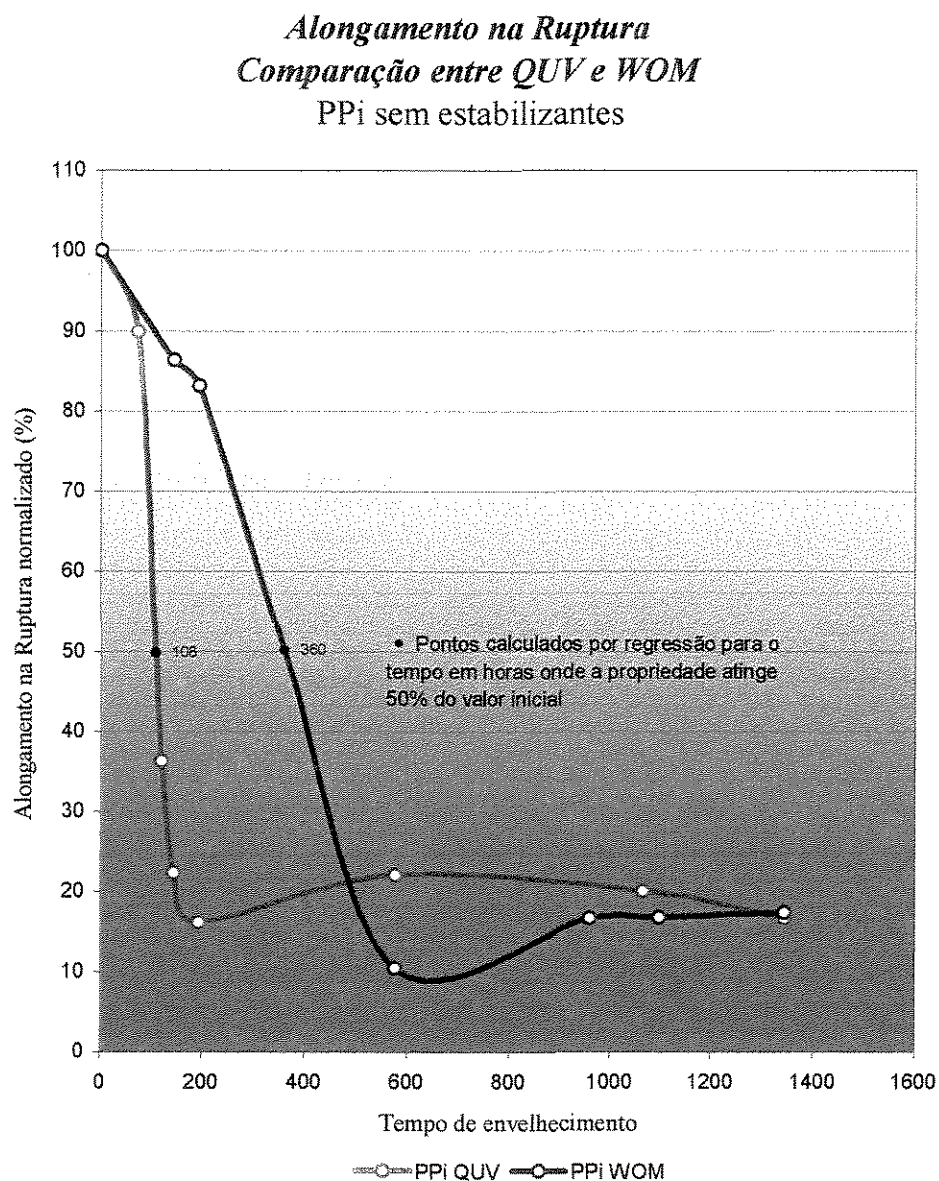


Figura 46 - Comparação entre o Alongamento na Ruptura obtido no QUV e no WOM para o PPi sem estabilizantes.

Observa-se pelas curvas da Figura 46 que o Alongamento na Ruptura do PPi sem estabilizantes envelhecido em QUV reduz-se mais rapidamente que para o mesmo material

envelhecido em WOM. O QUV opera com uma lâmpada FS-40 cuja característica é ter intensidades de radiação muito maiores que a lâmpada de arco Xenônio do WOM nos comprimentos de onda abaixo de 330 nm., conforme pode ser visto na Figura 6. Aliado-se a isto, está o fato de que o PPi tem em sua estrutura, grande quantidade de hidrogênios ligados a carbonos terciários, ou seja ligações C-C, que como pode ser visto na Tabela 1, tem seu comprimento de onda limite em 346,1 nm. Em outras palavras, qualquer comprimento de onda abaixo de 346,1 nm causará a cisão da ligação C-C. Associando-se estas duas condições é possível entender o comportamento do PPi ilustrado na Figura 46.

As Figuras 47 e 48 ilustram o comportamento do Alongamento na Ruptura normalizado dos polietilenos sem estabilizantes quando envelhecido em QUV e WOM.

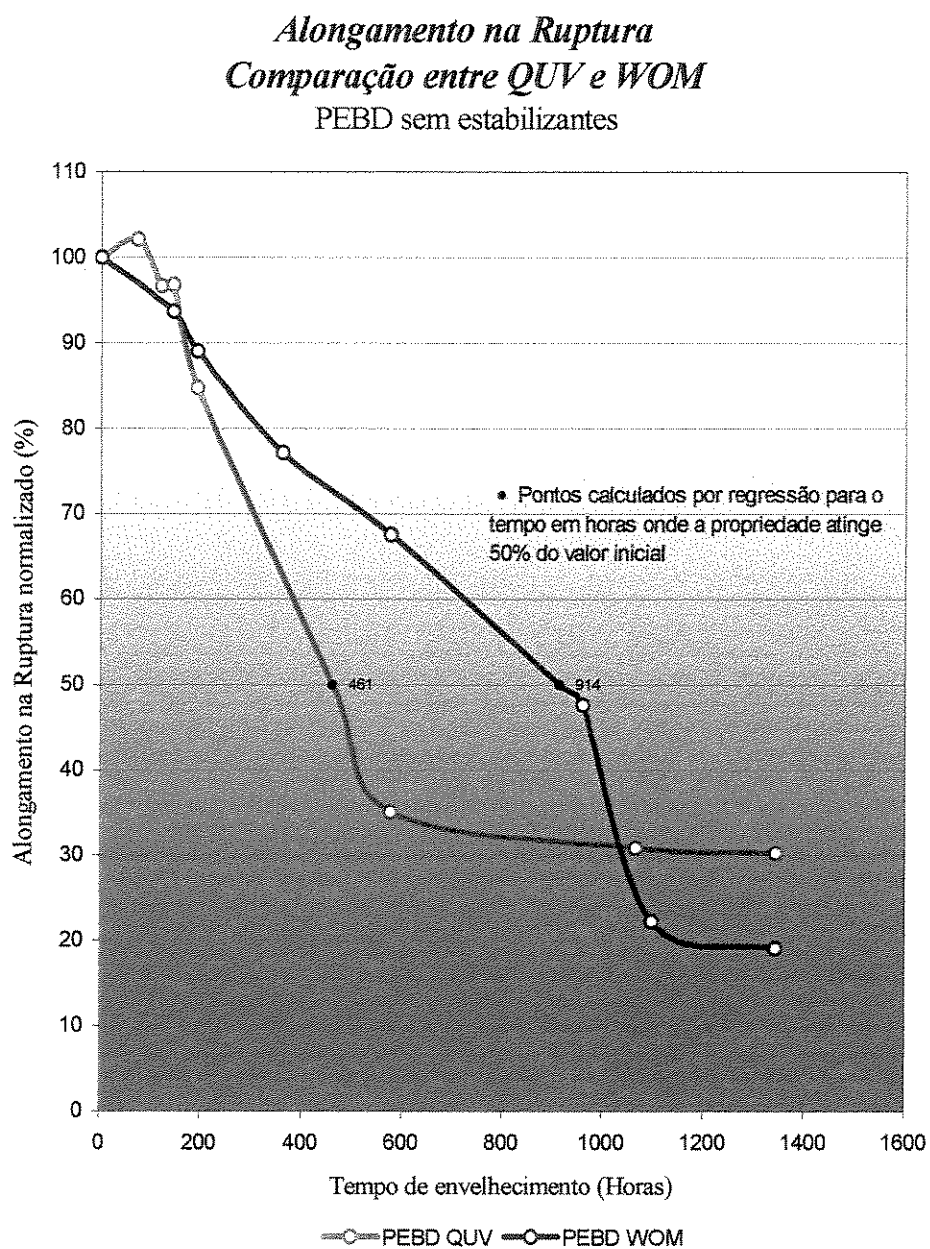


Figura 47 - Comparação entre o Alongamento na Ruptura obtido no QUV e no WOM para o PEBD sem estabilizantes.

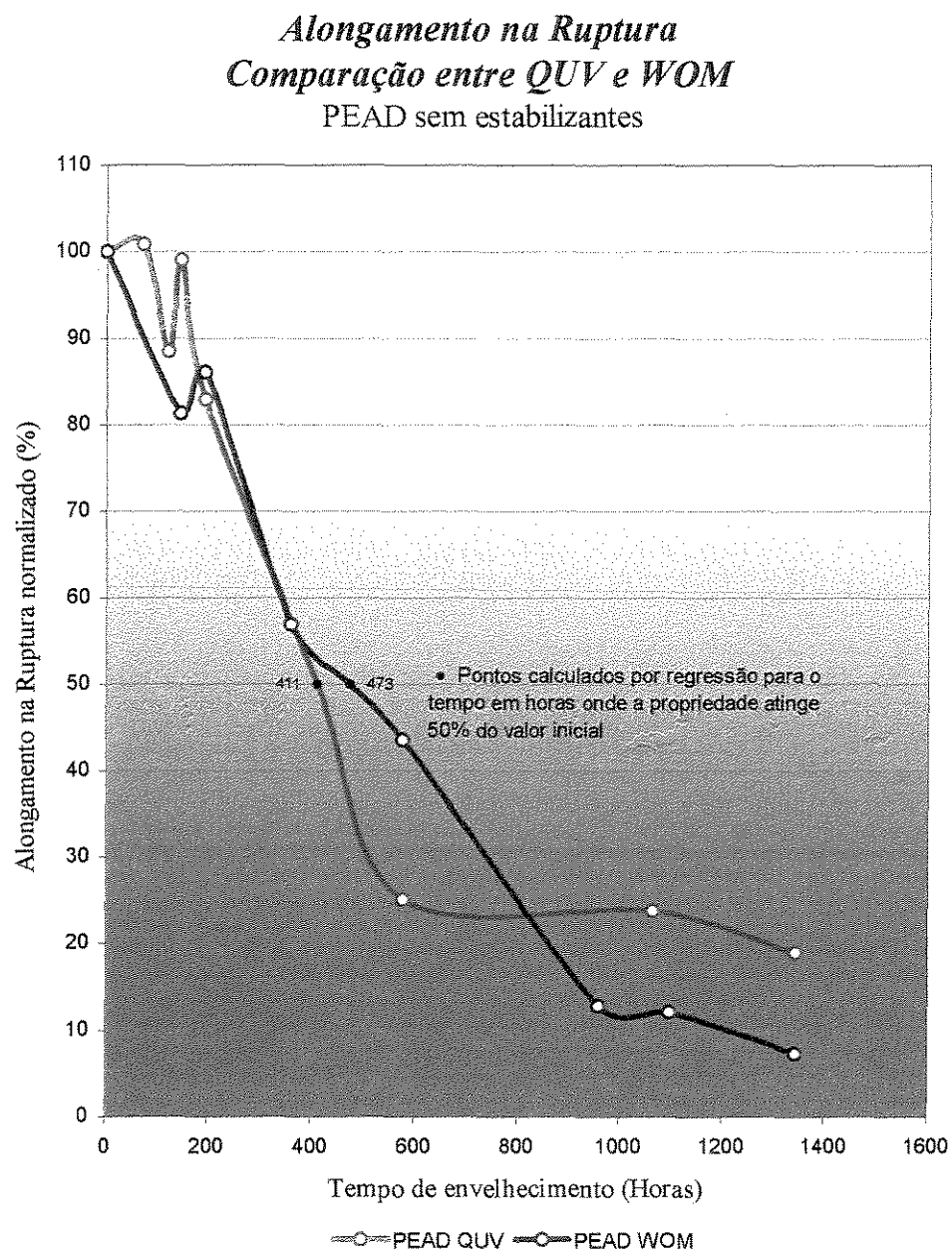


Figura 48 - Comparação entre o Alongamento na Ruptura obtido no QUV e no WOM para o PEAD sem estabilizantes.

Nas Figuras 47 e 48, observa-se que no início do envelhecimento existe um aumento do Alongamento na Ruptura, atribuído à reticulação dos materiais. Este fenômeno é comum nos processos de degradação e resulta da recombinação de extremidades oxidadas da cadeia polimérica.

Os polietilenos, como pode ser observado, também têm uma redução mais rápida do Alongamento na Ruptura quando envelhecidos em QUV.

4.6 Conclusões

Através dessa dissertação de mestrado foi possível chegar às seguintes conclusões:

- O acompanhamento da degradação dos materiais poliméricos, através de Espectrometria no Infravermelho (FT-IR) por Reflexão Atenuada (ATR), mostrou-se adequado. A variação de rugosidade da superfície das amostras ao longo do processo de envelhecimento foi um obstáculo encontrado que pôde ser contornado com a adequada padronização do contato do cristal do microscópio com a superfície da amostra;
- O tempo de indução oxidativa (OIT) obtido por Calorimetria Exploratória Diferencial não se mostrou um parâmetro adequado para acompanhamento do envelhecimento de 4032 horas, haja visto que os valores dos materiais sem estabilizantes decaem rapidamente logo nas primeiras retiradas, ficando sem significado as demais medidas;
- A Microscopia Óptica confirmou os resultados dos Ensaios sob Tração, que representam as propriedades macroscópicas dos materiais poliméricos, associando o tempo mínimo para o aparecimento de trincas com o tempo de meia-vida das propriedades mecânicas. No entanto, uma sistemática de retirada de corpo-de-prova com uma maior frequência poderia ter revelado o exato momento de aparecimento de trincas e possibilitar uma correlação melhor com os ensaios mecânicos;
- O comportamento dos materiais com estabilizantes, observado através dos Ensaios Mecânicos, demonstrou que o sistema de estabilização utilizado foi bastante eficiente, mesmo para condições extremamente agressivas como as encontradas nos equipamentos de envelhecimento artificial e por um período longo (4032 horas);
- O Índice de Carbonila mostrou-se um parâmetro extremamente sensível ao processo de degradação, sendo possível notar sua variação mesmo nas primeiras retiradas de amostra, sendo, portanto, um excelente parâmetro para acompanhamento do processo de degradação no nível microscópico (molecular);

- O QUV mostrou-se mais agressivo que o WOM, como era esperado, devido à diferença na intensidade de comprimentos de onda na faixa relativa o comprimento de onda de ativação dos materiais estudados;
- A correlação obtida, através dos Índices de Carbonila, para o PPi no QUV e no WOM, mostra que, para este método, o QUV é duas vezes mais agressivo que o WOM;
- A degradação dos polietilenos foi menos influenciada pelo tipo de equipamento do que para o PPi, devido ao comprimento de onda de ativação deste último ser mais susceptível às diferenças espectrais existentes entre as fontes luminosas;
- Independentemente do equipamento de envelhecimento utilizado, o PPi mostrou-se mais susceptível à degradação do que os polietilenos, e entre estes, o PEAD é o mais resistente;
- O tempo de meia-vida dos materiais estudados calculado a partir do Alongamento na Ruptura, mostra que o PPi degrada três vezes mais rápido no QUV do que no WOM, enquanto que o PEBD somente duas vezes e o PEAD não varia significativamente;
- Os fenômenos macroscópicos de Alongamento na Ruptura e Resistência à Tração não podem ser diretamente associados aos resultados de Índice de carbonila que refletem mudanças no nível microscópico, como mostram as diferentes correlações obtidas entre os métodos.

4.7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, podemos citar :

- Trabalhar com formulações contendo concentrações de estabilizantes, inferiores àquelas utilizadas neste trabalho, para facilitar a observação dos fenômenos no nível macroscópico, tal como a Resistência à Tração que mostrou-se invariante para os materiais estabilizados durante este trabalho;

-
- Estudar outros materiais e utilizar a resistência ao Impacto como parâmetro de acompanhamento
 - Utilizar Calorimetria Exploratória Diferencial para investigar, como as diferenças existentes entre as fontes luminosas afetam a cristalinidade dos materiais, ao longo do processo de envelhecimento e correlacionar estes dados com os obtidos por Ensaios Mecânicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ OPP Petroquímica S.A. **Catálogo de Produtos**. Disponível na rede mundial de computadores.
<http://www.opp.com.br:8080/resin.htm>. 10/10/97.
- ² Disponível na rede mundial de computadores em outubro de 1999.
<http://www.scientificamerican.com/0597/issue/ewenbox1.html>.
- ³ GEUSKENS, G. Degradation and stabilization of hydrocarbon polymers. Fundamental aspects and practical applications. In: **Anais do I CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS**, 1991, São Paulo. p.272-275.
- ⁴ WHITE, J.R., Turnbull, A. Review. Weathering of Polymers: Mechanisms of Degradation and Stabilization, Testing Strategies and Modelling. **Journal of Materials Science**, 1994. v.29, p.584-613.
- ⁵ WILES, D.M., CARLSSON, D.J. New Aspects of the Photo-oxidation and Photostabilization of Polyolefins. In: Allen, N.S., Rabek, J.F. **New Trends in the Photochemistry of Polymers**. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1985. p.147-158.
- ⁶ GEORGE, G. A. Weathering of polymers. **Materials Forum**, Austrália, v.9, p.145-161. 1995.
- ⁷ CAMPEOTTO, A., FERGUSON, G.M., JEFFERSON, A. Weathering of Engineering Thermoplastics. **Materials Forum**, v.16, n.3, p.267-275. 1992.
- ⁸ COMMEREUC, S. et alli. Photo and thermal decomposition of iPP hydroperoxides. **Polymer Degradation and Stability**, Ireland, v.57, p.175-182, 1997.
- ⁹ WILES, D.M., CARLSSON, D.J. Stop photodegradation. **Chimia**, v.11, n.3, p.158-161, Mar,1981.
- ¹⁰ WYPYCH, G. Handbook of Material Weathering. **Chemtech Publishing**. Canada, 1990
- ¹¹ VERDU, J. Effect of ageing on Mechanical Properties of Polymeric Materials. **International Polymer and Science Technology**. v.10, n.1, p. 64-71, 1993.
- ¹² ZWEIFEL, H. Degradation of Polymers by Photooxidation. **Chimia**, v.47, n.10, p.390-395, Oct,1993.
- ¹³ GIROIS, S., et al. Oxidation thickness profiles during photooxidation of non-stabilized polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v.56, p.169-177, 1977.
- ¹⁴ HENNIGER, F., PEDRAZZETTI, E. Aspects of Polyolefin Stabilization. In: **Anais do 1o Simpósio Latinoamericano de Polímeros**. Porlamar, Venezuela, 1988

-
- ¹⁵ HENNIGER, F., GUGUMUS, F., PEDRAZZETTI, E. Processing, Heat and Light Stabilization of polyolefins In: Anais.. **Third Technical Seminar for Polymers**, Salvador- Brazil, 12 de Setembro de 1984
- ¹⁶ MALIK, J., TUAN, D.Q., SPIRK, E. Lifetime prediction for HALS-stabilized LDPE and PP. **Polymer Degradation and Stability**, v.47, n.1, p.1-8. 1995.
- ¹⁷ GUGUMUS, F. The performance of light stabilizers in accelerated and natural weathering. **Polymer Degradation and Stability**, v.50, n.1, p.101-116. 1995.
- ¹⁸ BILLMEYER, F.W.J. **Textbook of Polymer Science**. New York: John Wiley & Sons. 2ed.
- ¹⁹ ROSA, D.S. Correlação entre envelhecimentos acelerado e natural do Polipropileno isotático (PPI) **Tese de Doutorado** 1996
- ²⁰ ROSA, D.S. Modificação de polietileno de baixa densidade, polipropileno isotático e suas blends, por radiação gama **Tese de Mestrado**, 1996
- ²¹ SPECTRA-TECH INC. "Introduction to Attenuated Total Reflection (ATR) Spectroscopy", Stamford, 1997.
- ²² SPECTRA-TECH INC. "InspectIR - User's Manual". Stamford, 1997
- ²³ SPECTRA-TECH INC. "Contact Alert - User's Manual", Stamford, 1997.
- ²⁴ **ABPOL** Caracterização de materiais Poliméricos - Parte I - Ensaios Mecânicos sob Tração, São Carlos, 1991
- ²⁵ CALLISTER, W.D. Jnr. "Materials Science and Engineering. Na Introduction". 4ª edição. **John Wiley and Sons**. Nova York, 1940.
- ²⁶ NUNES, E. C. D. Estudo de termooxidação e da Fotooxidação em Polietileno de Baixa Densidade contendo Negro de Fumo e Estabilizantes Químico. **Tese de Mestrado**. São Carlos, UFSCar, 1994.
- ²⁷ XINGZHOU, H. Wavelength Sensitivity of Photo-oxidation of Polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**. Ireland, v.55, p.131-134, 1997.
- ²⁸ GAL, ° et alii. Mechanical and Thermal Properties of Gamma Irradiated iPP-LDPE blends. **Radiat. Phys. Chem.**. Great Britain, v.28, p.269-272, 1986.

²⁹ HENMAN, T.J. Characterization of Oxidized Polyolefins by Reaction with Sulfur Dioxide. IN:

GRASSIE, N.. DEVELOPMENTS IN POLYMER DEGRADATION-6. London. Elsevier Applied Science. 1985, p.107-144.