

**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Físico-Química**

Dissertação de Mestrado

**Estudo da Degradação Térmica e Fotoquímica das
Blendas PPO/HIPS**

**Clodoaldo Saron
Orientadora: Maria Isabel Felisberti**

Agencia Financiadora: FAPESP

**Campinas - SP
10/04/2001**



Dedico este trabalho a minha esposa
Margareth Lopes Galvão Saron,
com quem gostaria de sempre
compartilhar os momentos importantes e
felizes da minha vida, como este.

Agradecimentos

- À Maria Isabel Felisberti por ter me orientado neste trabalho e por participar de maneira decisiva na aquisição dos conhecimentos sobre a ciência de polímeros que obtive durante este período.
- À Elisabete Maria Saraiva Sanchez por ter participado de todas as etapas do projeto, apoiando de diversas formas na realização dos experimentos e interpretação dos resultados.
- Aos amigos do laboratório I102 e I113 pela excelente convivência que proporcionou um clima ideal para a realização do trabalho e pelas sugestões que foram incorporadas nesta tese.
- Aos profissionais das oficinas mecânica, elétrica e de manutenção do Instituto de Química que executaram a construção do equipamento de envelhecimento fotoquímico em especial ao Sr. Gilmar Adriano Moreira, responsável pela construção e ao Sr. João Pereira de Lima pela instalação do sistema elétrico.
- À equipe do Departamento de térmica e fluídos da Faculdade de Engenharia Mecânica pelo apoio (Caio, Zanaga, Jeferson e Gama).
- Aos professores, técnicas de laboratório e demais funcionários do Instituto de Química que deram suportes técnico e intelectual necessários para a realização dos experimentos.
- À minha esposa Margareth Lopes Galvão Saron por estar ao meu lado, apoiando meu trabalho.
- À Fapesp pelo suporte financeiro.
- À todos os que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Resumo

O estudo da degradação de polímeros é imprescindível para que se possa avaliar o desempenho desses materiais quando submetidos a determinadas condições de uso.

Existem muitos trabalhos abordando a degradação de polímeros puros. Porém, muitas blendas utilizadas em escala comercial permanecem pouco estudadas. Como exemplo, pode ser citada a blenda PPO/HIPS, comercializada como Noryl®, com aplicações no setor automobilístico e de eletrodomésticos, cujos fenômenos relacionados a sua degradação ainda não foram completamente desvendados.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho das blendas PPO/HIPS em diferentes composições (40/60, 50/50 e 60/40) e dos componentes puros (PPO e HIPS) frente à degradação térmica e fotoquímica.

Na realização dos experimentos, as amostras foram submetidas ao envelhecimento térmico e fotoquímico e posteriormente analisadas por diversas técnicas de ensaios mecânicos e de análise química. Para a realização dos ensaios de envelhecimento fotoquímico foi necessário a construção de um Simulador Ambiental de acordo com as especificações da norma ASTM G53, que mostrou-se muito eficaz em sua função.

Concluiu-se que a blenda com composição de 60% de PPO e 40% de HIPS é a mais susceptível à degradação. Nas condições em que os experimentos foram conduzidos, o envelhecimento fotoquímico foi mais agressivo para este tipo de material do que o térmico.

A degradação da superfície é responsável pela perda de propriedades mecânicas do material e contrariando expectativas da literatura, a fase de polibutadieno do HIPS, praticamente não é degradada.

Abstract

The study of polymers degradation is essential in the evaluation of these materials performance when submitted to determined applications.

Several works concerning to degradation of pure polymer can be find in literature. However, the degradation process of the most of the commercial blends is not yet very well known. An example is PPO/HIPS, commercialized under the trade mark Noryl®. This blend is widely applied in the automobilist and home appliance fields and several phenomena related to its degradation have not yet been understood.

The aim of this work is to evaluate the performance of the pure polymers (PPO and HIPS) and their blends in different composition (40/60, 50/50 and 60/40) after the materials the material, have suffered degradation.

For achieving that, the samples were submitted to thermal and photochemical aging and were then analyzed by different mechanical test and chemical techniques.

The equipment used for the photochemical aging was built according to ASTM Standard G53, which for the proposed study was very suitable and efficient.

The blend containing 60% of PPO and 40% of HIPS is more sensitive to degradation and under the experimental conditions used, the photochemical aging was more aggressive for this kind of blend than the thermal one.

The superficial degradation in the surface of the is responsible to their drop of the mechanical properties. Contrary to expectation, the polybutadiene phase of the HIPS was practically not degraded.

Curriculum Vitae

Clodoaldo Saron

Brasileiro, casado, data de nascimento: 28/07/1974

Formação

- Mestrado em química
Conclusão: Abril/2001
Universidade Estadual de Campinas – Campinas SP
Título da dissertação: "Estudo da degradação térmica e fotoquímica das blendas PPO/HIPS
Orientadora: Maria Isabel Felisberti
- Bacharelado e Licenciatura em Química
Conclusão: Outubro/1998
Universidade Federal de Viçosa – Viçosa MG
- Técnico em Agropecuária
Conclusão: Dezembro/1991
Colégio Técnico Agrícola – Votuporanga SP

Atividades Acadêmicas

Iniciação Científica

Universidade Federal de Viçosa

Título: Correlações entre a concentração de hidrocarbonetos da superfície de folhas de variedades de couve com a resistência ao ataque de insetos sugadores.

Participação em congressos durante o mestrado com apresentação de trabalhos

14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT

Título: Construção de um Simulador Ambiental para Envelhecimento Acelerado de Polímeros.

Título: Degradação térmica e fotoquímica das blendas PPO/HIPS.

Índice Geral

Apresentação.....	1
Capítulo I – Degradação de Polímeros.....	3
1- Introdução.....	3
2- Degradação do Poliestireno (PS).....	8
3- Degradação do poliestireno de alto impacto (HIPS).....	11
4- Degradação do Poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPO ou PPE)..	12
5- Degradação de Blendas.....	13
6- Degradação das blendas PPO/HIPS.....	14
Capítulo II – Envelhecimento de Polímeros.....	17
1- Introdução.....	17
2- Envelhecimento por intemperismo Natural.....	17
3- Envelhecimento Fotoquímico artificial.....	20
4- Envelhecimento Térmico.....	25
Capítulo III – Técnicas de Acompanhamento da Degradação.....	29
1- Introdução.....	29
2- Ensaios mecânicos.....	29
2.1- Ensaios de Tração.....	30
2.2- Ensaios de Flexão.....	30
2.3- Ensaios de Resistência ao Impacto.....	30
3- Análise Térmica.....	31
3.1- Termogravimetria (TGA).....	31
3.2- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	31
4- Métodos Espectroscópicos de Análise.....	32
4.1- Infravermelho.....	33
4.2- Índice de Amarelecimento.....	33
4.3- Espectroscopia Raman.....	34

4.4- Fluorescência de Ultravioleta.....	36
Capítulo IV- Descrição Experimental.....	37
1- Materiais.....	37
2- Envelhecimento Térmico.....	38
3- Envelhecimento fotoquímico.....	39
4- Ensaios mecânicos.....	41
4.1- Ensaios de Tração.....	41
4.2- Ensaios de Flexão.....	41
4.3- Ensaios de Impacto.....	42
5- Análise Térmica.....	42
5.1- Termogravimetria.....	42
5.2- Calorimetria Diferencial de Varredura.....	42
6- Métodos Espectroscópicos de Análise.....	43
6.1- Infravermelho.....	43
6.2- Índice de Amarelecimento.....	43
6.3- Espectroscopia Raman.....	43
6.4- Fluorescência de Ultravioleta.....	44
Capítulo V – Resultados de Discussões.....	45
1- Caracterização dos Materiais de Partida.....	45
1.1- Termogravimetria.....	48
1.2- Calorimetria Diferencial de Varredura.....	51
2- Envelhecimento térmico e fotoquímico.....	53
2.1- Ensaios Mecânicos.....	54
2.1.1- Ensaios de Resistência ao Impacto.....	54
2.1.2- Ensaios de Tração.....	59
2.1.2.1- Alongamento na Ruptura.....	59
2.1.2.2- Resistência à Tração.....	63
2.1.2.3- Módulo de Elasticidade.....	65
2.1.3- Ensaios de Flexão.....	67
2.1.3.1- Módulo de Elasticidade.....	67

2.2- <i>Análise Térmica</i>	69
2.2.1- <i>Calorimetria Diferencial de Varredura</i>	69
2.3- <i>Métodos Espectroscópicos de Análise</i>	73
2.3.1- <i>Infravermelho</i>	73
2.3.2- <i>Índice de Amarelecimento</i>	77
2.3.3- <i>Espectroscopia Raman</i>	79
2.3.4- <i>Fluorescência de Ultravioleta</i>	81
3- <i>Propriedades Mecânicas e Extensão da Degradação</i>	82
Conclusões.....	87
Referências.....	89
Adendo.....	93
1- <i>Introdução</i>	93
2- <i>Materiais</i>	94
3- <i>Construção</i>	97

Apresentação

O consumo atual de materiais poliméricos, tais como termoplásticos, termofixos, borrachas, blendas, compósitos, é enorme e a tendência é de crescer ainda mais. Em 2000, somente de poliolefinas, houve uma expectativa de ter sido produzida cerca de 60 milhões de toneladas no mundo. A utilização em grande escala destes materiais traz consequências imediatas à sociedade, seja pela melhoria da qualidade de vida gerada pelo uso, ou pelos problemas que surgem quando é feito o descarte. Para viabilizar ainda mais a sua utilização e minimizar problemas gerados pelo seu descarte é imprescindível que se desenvolva pesquisas nesta área (Vogl, 1998).

Um polímero ideal seria aquele que tivesse excelentes propriedades químicas e físicas, não apresentando qualquer alteração de suas propriedades durante o uso e, quando descartado, se degradasse em produtos inertes, não provocando qualquer dano ao meio ambiente. Conciliar estas propriedades é bastante difícil. Uma alternativa é produzir materiais com excelente desempenho frente à degradação, possibilitando com isto, uma vida útil maior, de forma que quando descartados ainda apresentem propriedades que lhes permita a reciclagem. Uma outra forma é a utilização de materiais biodegradáveis ou de fácil degradação ambiental que quando descartados, rapidamente se decompõe em produtos inertes.

O estudo da degradação de polímeros tem como objetivos avaliar o desempenho dos materiais poliméricos frente a determinadas situações similares às encontradas durante sua aplicação prática e desvendar mecanismos de degradação que servem de base para uma possível estabilização do material ou para avaliar os impactos ocasionados pelos resíduos gerados durante o processo de degradação. Através do estudo da degradação de um determinado material é possível determinar as aplicações para o mesmo e as condições para reciclagem.

De um modo geral, as pesquisas sobre degradação de polímeros concentram-se em polímeros puros. Porém, há uma tendência crescente em se estudar blendas e compósitos poliméricos, sendo que muitos fenômenos relacionados à degradação destes materiais, com importantes aplicações

comerciais, ainda não foram revelados. Como exemplo, a blenda de poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPO ou PPE) e poliestireno de alto impacto (HIPS), comercializada com o nome Noryl®, a qual apresenta importantes aplicações no setor automobilístico e de eletro-eletrônicos, tem sido pouco estudada em relação à degradação.

O presente trabalho concentrou-se em avaliar o desempenho das blendas PPO/HIPS em diferentes composições (60/40, 50/50 e 40/60) e dos respectivos polímeros puros sob condições de envelhecimento térmico e fotoquímico e desvendar alguns fenômenos relacionados à sua degradação. Neste trabalho são descritos, ainda, mecanismos e aspectos relevantes sobre a degradação de polímeros e técnicas de envelhecimento acelerado de polímeros.

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos:

- Capítulo I: descreve os mecanismos e fenômenos gerais relacionados com a degradação de polímeros e blendas poliméricas e a degradação do PPO e HIPS.
- Capítulo II: aborda as técnicas de envelhecimento acelerado mais utilizadas em estudos de degradação de polímeros, dando ênfase ao envelhecimento térmico e fotoquímico.
- Capítulo III: descreve os tipos de técnicas adotadas para o acompanhamento da degradação de polímeros e que foram utilizadas neste trabalho.
- Capítulo IV: descreve a metodologia empregada para o envelhecimento acelerado, caracterização e acompanhamento da degradação das amostras.
- Capítulo V: reserva-se à apresentação, discussão dos resultados dos ensaios de envelhecimento das blendas PPO/HIPS e conclusões do trabalho.

Como parte integrante deste trabalho encontra-se ainda um adendo descrevendo os detalhes da construção de um simulador ambiental projetado por nosso grupo de pesquisa e montado nas dependências do IQ-UNICAMP para a realização dos ensaios de envelhecimento fotoquímico.

Capítulo I

Degradação de polímeros

1- Introdução

Encontram-se na literatura várias definições para a degradação de polímeros. Porém, pode-se dizer, que todas estão de comum acordo com a seguinte: “A degradação de materiais poliméricos pode ser compreendida como qualquer mudança química ou física sofrida pelo material e que resulta em alterações de suas propriedades” (Agnelli, 2000).

As alterações de propriedades podem ser oriundas de diversos processos degradativos, que estão relacionados com o tipo de aplicação e ambientes em que o material é submetido durante sua vida útil. Desta forma, podemos classificar a degradação em basicamente cinco tipos: termomecânica, termooxidativa, fotooxidativa, catalítica e por intemperismo natural (Pospíšil *et al*, 1999).

A degradação termomecânica ocorre em situações em que o material é submetido a esforços mecânicos a altas temperaturas em atmosfera deficiente em oxigênio. O primeiro passo da degradação termomecânica normalmente ocorre com a formação de um radical livre na cadeia polimérica (macroradical). Em polímeros, como o poliestireno ou o polipropileno, para os quais o macroradical formado é mais estável, o próximo passo da reação resulta na cisão da cadeia polimérica. Já para polímeros lineares, cujos macroradicais formados são menos estáveis, ocorrem reações com outras cadeias, resultando em ramificações e em reticulações (White e Turnbull, 1994).

No caso da degradação termooxidativa, os principais produtos formados são álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e peróxidos. Este tipo de degradação ocorre em situações de abundância de oxigênio e energia térmica para ativar a reação. A temperatura determina a velocidade do processo, sendo que mesmo em temperatura ambiente a degradação ocorre, apesar de requerer um tempo maior. O passo de iniciação é marcado pela formação de radicais livres que reagem com o oxigênio presente, formando peróxidos. Estes podem originar

compostos de oxidação como cetonas e ácidos ou radicais peroxílicos, que promovem reações em cadeia, aumentando cada vez mais a velocidade da degradação (McNeill *et al.*, 1994).

Na degradação fotooxidativa a energia necessária para o processo provém de uma fonte luminosa, principalmente por radiações mais energéticas, como a ultravioleta. Os produtos formados por este tipo de degradação são na maioria os mesmos da termooxidativa, porém a velocidade da degradação para este processo, normalmente é bem maior (Mailhot e Gardete, 1992).

A degradação catalítica, por sua vez, ocorre quando um agente químico presente no material catalisa a degradação da matriz polimérica. Este agente pode ser resíduos de catalisadores, impurezas contidas no monômero ou adquiridas durante etapas de processamento ou até mesmo aditivos incorporados ao polímero. Em geral, estes agentes com atividade catalítica atuam como cromóforos, sendo capazes de absorver energia luminosa em regiões que normalmente o polímero não absorve e transferindo esta energia para o polímero na forma de estados excitados. Este tipo de degradação é atuante em praticamente todos os polímeros e explica o fato de que polímeros que não absorvem energia na região do ultravioleta (UVA e UVB), como é o caso do polietileno, também sejam degradados por este tipo de radiação (Factor *et al.*, 1998).

A degradação por intemperismo natural ocorre devido à ação de inúmeros fatores ambientais combinados, como a temperatura, a umidade relativa, a insolação, a poluição, etc. Este sem dúvida, é um dos tipos mais complexos, devido aos inúmeros mecanismos de degradação, que as condições citadas podem proporcionar (Kockot, 1989).

Apesar da variedade de situações que podem levar à degradação dos polímeros, os mecanismos e os produtos resultantes destes processos dependem sobretudo da estrutura química do polímero. No geral, as moléculas orgânicas possuem grupos químicos que são mais vulneráveis ao ataque químico ou ao rompimento de ligações e são estes grupos que sofrem as reações que caracterizam a degradação. A susceptibilidade dos grupos químicos à reação com

uma determinada espécie química depende de cada polímero. Isto esclarece porque alguns polímeros são mais susceptíveis à degradação que outros. No uso cotidiano dos polímeros, os mecanismos de degradação dos polímeros são determinados basicamente por duas situações: a presença e a ausência de oxigênio.

Na ausência de oxigênio, o primeiro passo do processo degradativo ocorre com a formação de um macroradical, gerado a partir da quebra de ligações C-C ou C-H, após a absorção de energia resultante de processos térmicos, mecânicos ou luminosos (esquema 1) (Pospíšil *et al*, 1999).



Onde P = cadeia polimérica

Esquema 1: Formação de macroradicais.

Em polímeros como o poliestireno e o polipropileno, cujo macroradical $P\cdot$ gerado é relativamente estável, a sequência de reações posteriores leva à despolimerização ou a perda de compostos voláteis (Rincon & McNeil, 1993). Já em polímeros, como o polietileno, para o qual macroradical $P\cdot$ é pouco estável, o principal evento que ocorre é a formação de ramificações e reticulações (figura 1) (Pospíšil *et al*, 1999).

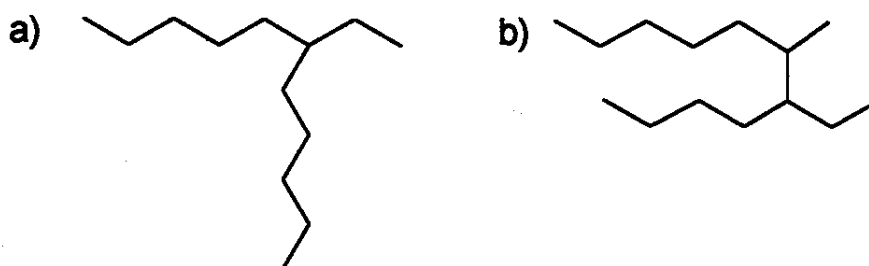
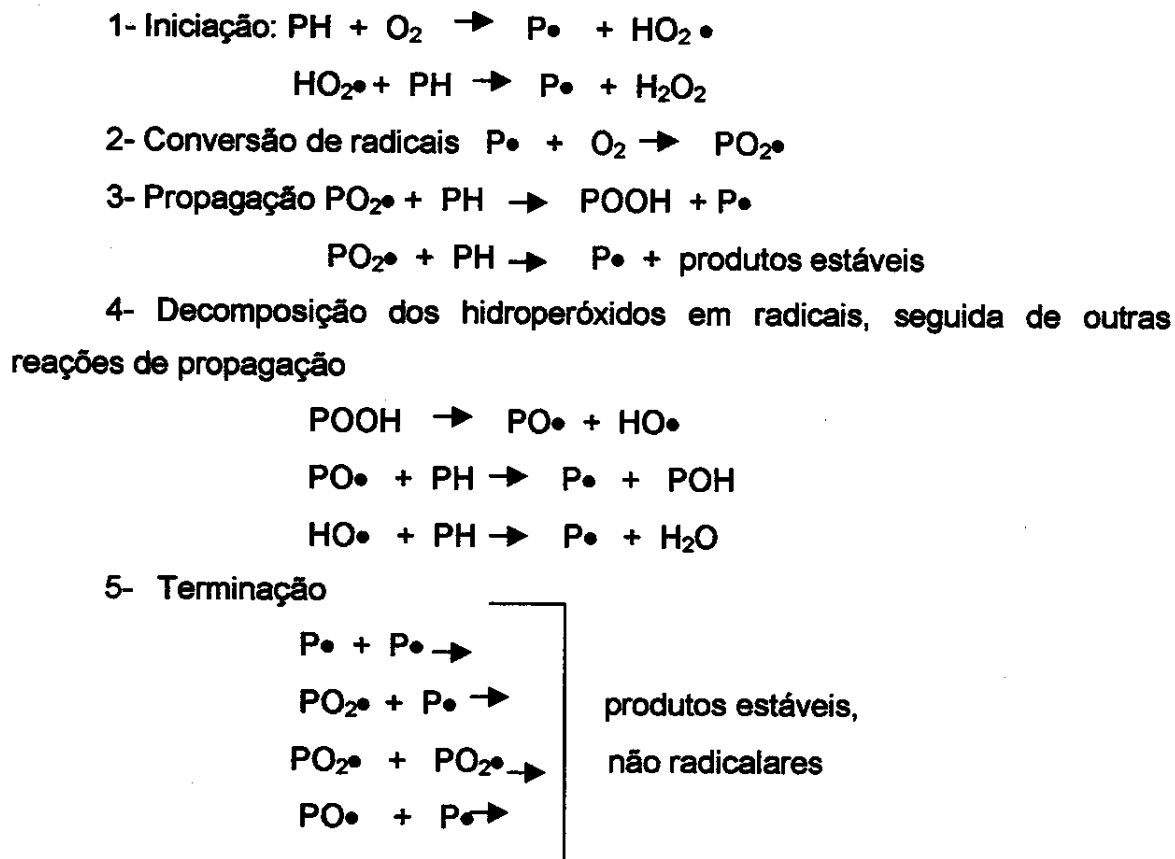


Figura 1: Produtos de reações radicais: a) ramificação, b) reticulação.

Em presença de oxigênio ocorre uma sequência de reações com ciclos auto-catalíticos que uma vez iniciados progridem a uma velocidade cada vez

maior até a completa decomposição do material. O esquema 2 ilustra o mecanismo geral de oxidação dos polímeros (Kelen, 1983).



Esquema 2: Mecanismo de degradação oxidativa de polímeros.

Na primeira etapa o polímero, representado por PH, é atacado diretamente por uma molécula de oxigênio, que a princípio se encontra em um estado excitado de energia, resultando na formação de um radical hidroperoxílico ($\text{HO}_2\cdot$) e em um macroradical $\text{P}\cdot$. O radical hidroperoxílico pode atacar uma nova molécula do polímero resultando na formação de um novo macroradical $\text{P}\cdot$ e peróxido de hidrogênio.

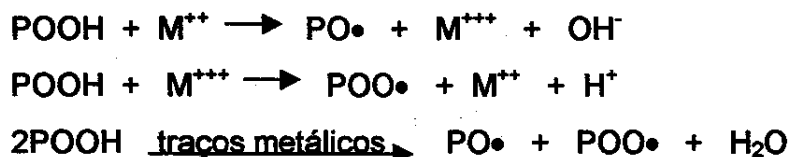
Na segunda etapa os macroradicais formados reagem com uma outra molécula de oxigênio, produzindo um radical peroxílico. Na próxima etapa, este radical peroxílico ataca uma nova cadeia polimérica, podendo gerar um

hidroperóxido e um macroradical ou apenas um macroradical e produtos de oxidação estáveis como álcoois, ácidos carboxílicos, etc.

Os hidroperóxidos formados na etapa de propagação apresentam uma energia de ligação baixa, podendo se romper, o que leva à formação de um radical alcoxílico e um hidroxílico. Estes radicais também são reativos e podem atacar a cadeia polimérica, resultando na formação de macroradicais e produtos estáveis, neste caso, álcoois e água.

A sequência de reações de um macroradical ou de radicais alcoxílicos, peroxílicos e hidroxílicos pode ser interrompida quando estes reagem com um outro radical, levando à formação de produtos de oxidação inertes e não radicalares, como álcoois, cetonas, aldeídos, e ácidos carboxílicos (De Paoli, 1998).

As impurezas no material além de atuarem diretamente na formação de macroradicais $P\bullet$, podem participar da propagação do processo degradativo. Resíduos metálicos podem acelerar a degradação, através de reações de decomposição de hidroperóxidos, conforme ilustrado no esquema 3 (Agnelli, 2000):



Esquema 3: Decomposição de hidroperóxidos catalisada por metais.

O conhecimento dos fatores e dos mecanismos que acarretam a degradação dos polímeros é fundamental para prevenir e propor sistemas de estabilização para estes materiais.

2- Degradação do Poliestireno (PS)

O poliestireno é um polímero que possui características que o tornam muito interessante para a indústria, como boas propriedades mecânicas, baixo custo e boa processabilidade. Devido à sua importância, muitos estudos são realizados com este polímero e os fenômenos envolvendo sua degradação são bem conhecidos.

A presença de anéis aromáticos em carbonos alternados da cadeia principal faz com que a ligação C-H do carbono que contém o anel aromático seja lábil e ao ser rompida gere macrorradicais terciários bastante estáveis. A abstração do átomo de hidrogênio pode ocorrer após absorção de energia térmica ou luminosa de acordo com a reação ilustrada na figura 2 (McNeill e Razumovskii, 1994; Rivaton e Gardette, 1998):

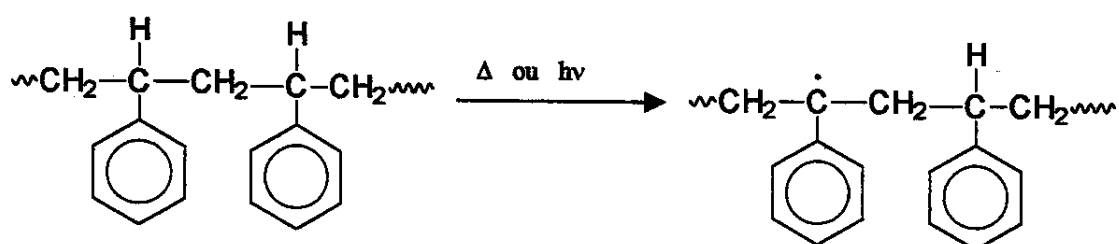


Figura 2: Reação de formação de macrorradicais no poliestireno.

Na ausência de oxigênio a principal reação subsequente é a quebra homolítica de ligações (figura 3):

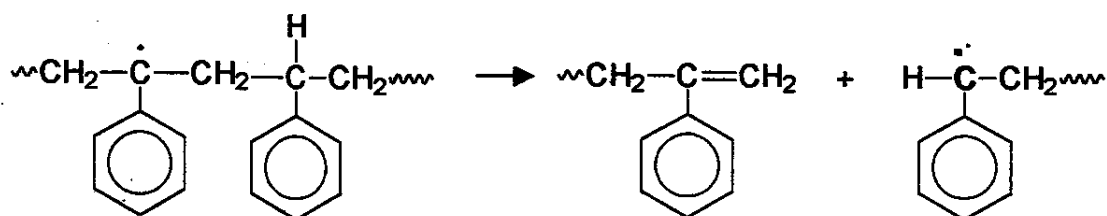


Figura 3: Reação de cisão homolítica de ligação no poliestireno.

A sequência de quebras homolíticas leva à despolimerização, gerando novamente o monômero estireno (figura 4) :

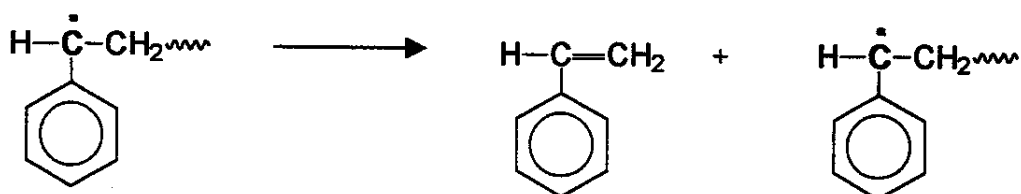


Figura 4: Reação de despolimerização do poliestireno.

Em presença de oxigênio, o macroradical formado após a abstração do átomo de hidrogênio, combina-se com o oxigênio formando um radical peróxi (figura 5) (Mailhot e Gardete, 1992) :

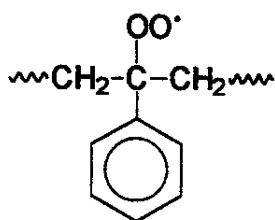


Figura 5: Radical peroxi.

A abstração de um átomo de hidrogênio da cadeia macromolecular pelo radical peroxi forma um grupo hidroperóxido (figura 6):

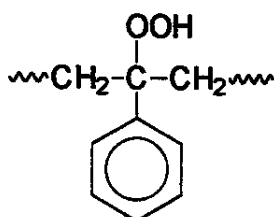


Figura 6: Grupo hidroperóxido.

Estes grupos são detectados pela absorção de infravermelho em torno de 3450 cm⁻¹, que corresponde a aproximadamente ao máximo da banda larga de

grupos OH, incluindo ambos grupos hidroperoxila e hidroxila. A decomposição destes grupos hidroperoxila por fotólise ou termólise leva à formação de um macroradical alcóxi (figura 7).

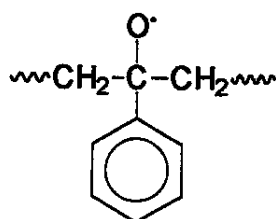


Figura 7: Macroradical alcóxi.

O macroradical alcóxila é capaz de abstrair um hidrogênio da cadeia polimérica, levando à formação de grupos hidroxilas (figura 8).

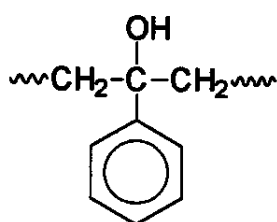


Figura 8: Cadeia de poliestireno com grupo hidroxila.

Estes grupos hidroxilas são detectados pela sua absorção a 3540 cm^{-1} (OH livre) e 3450 cm^{-1} (OH intermolecularmente ligado).

O macroradical alcoxi pode também ocasionar cisões homolíticas tanto da ligação do grupo lateral fenila, como de ligações da cadeia principal gerando cetonas. Estes compostos apresentam máximos de absorção em 1725 e 1690 cm^{-1} , respectivamente (figura 9) (Lemaire e Gardete,1994).



Figura 9: Cadeia de poliestireno com grupos cetonas.

Vários outros compostos de oxidação podem ser gerados, causando mudanças no espectro de absorção do infravermelho, sobretudo nas regiões características de absorção de OH (3400 cm^{-1}) e hidroxilas (1700 cm^{-1}) (Lemaire e Gardete, 1994).

3- Degradação do poliestireno de alto impacto (HIPS)

Para melhorar as propriedades de resistência ao impacto, o estireno pode ser polimerizado em presença de polibutadieno, resultando em um material com um teor de 5 a 10% de fase dispersa de polibutadieno na matriz de poliestireno. Neste processo de polimerização ocorre também reações de enxertia do polibutadieno com o poliestireno. (Prasad e Singh, 1998).

O polibutadieno possui ligações duplas em sua estrutura, formando diferentes tipos de isômeros com estabilidade diferenciada frente à degradação. A princípio, as duplas ligações, representam regiões vulneráveis ao ataque químico (Piton e Rivaton, 1996). É comum atribuir ao polibutadieno a responsabilidade principal sobre a degradação do HIPS. Estas conclusões muitas vezes são feitas com base em resultados de propriedades macroscópicas, como as mecânicas, que não são capazes de distinguir as mudanças microscópicas que deram origem às alterações de propriedades. Em outros casos, estas afirmações são baseadas em propriedades térmicas, como deslocamento da temperatura de transição vítrea. Apesar da análise térmica fornecer informações sobre mudanças na estrutura do material, como formação de reticulações, não pode distinguir a reação que causou esta mudança (Chen *et al.*, 1983).

Algumas conclusões desta natureza também são obtidas a partir de análises utilizando técnicas que conseguem determinar mudanças químicas no material, como a Ressonância Magnética Nuclear. Porém, a utilização de filmes de pequena espessura e em condições de intensa irradiação não podem ser comparadas com dados de corpos de prova espessos irradiados em condições mais próximas à ambiente (Prasad e Singh, 1998).

Técnicas de infravermelho muitas vezes são utilizadas para identificar reações dos grupos C=C em polímeros. Porém, no HIPS a baixa concentração da fase de polibutadieno e a grande concentração de bandas na região de absorção da ligação C=C praticamente inviabilizam o acompanhamento do processo degradativo deste grupo (Mailhot e Gardette, 1995).

4- Degradação do poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPO)

Para o PPO a etapa de iniciação da degradação pode ocorrer através de dois caminhos básicos. No primeiro, devido à absorção de luz ultravioleta ou radiação térmica, ocorre a cisão da cadeia polimérica, formando radicais poli(2,6-dimetilfenoxílicos) (PDMP). No segundo caso, principalmente através da absorção de energia térmica, ocorre a abstração de um hidrogênio de um grupo metila substituinte de um anel aromático do polímero, formando um radical tipo benzílico (figura 10) (Scoptoni, 1997).

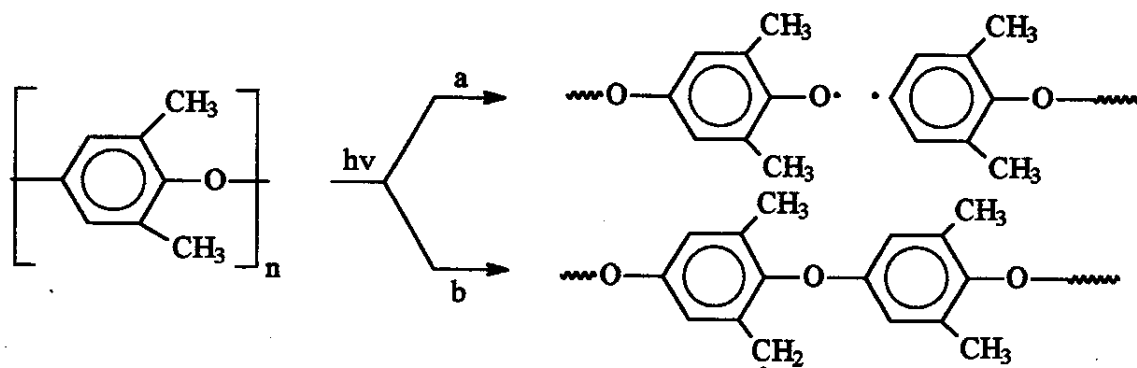


Figura 10: Formação de macroradicais no PPO.

Em ausência de oxigênio ocorre um conjunto complexo de reações, que podem resultar em perda dos substituintes metilas, despolimerização e abertura do anel aromático.

Em presença de oxigênio, os radicais PDMP podem reagir diretamente com este, levando à formação de quinonas (figura 11). Estas quinonas possuem a

propriedade de absorver radiações com comprimento de onda maior que 400 nm, sendo responsáveis pelo aparecimento de uma coloração amarelada no material. Com a propriedade de absorver luz na região do visível, as quinonas facilmente produzem grupos ativados, que são capazes de reagir com outras cadeias do polímero, através de transferência de energia, acelerando a degradação ou se decompondo através de reações com a abertura do anel (Scoconi *et al*, 1996).

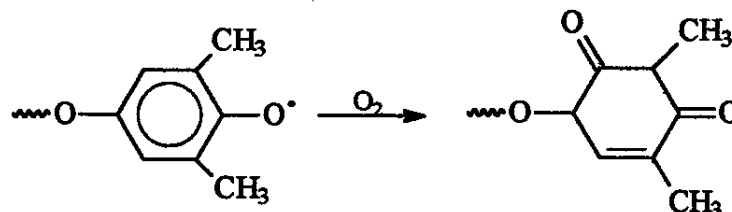


Figura 11: Reação oxidativa dos macroradicais PDMP.

Os radicais benzílicos, também podem reagir com o oxigênio. Porém, neste caso, os principais compostos formados são ésteres aromáticos e ácido benzóico, que são na maioria, produtos estáveis (figura 12).

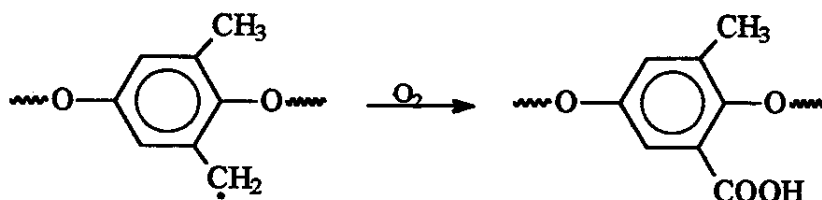


Figura 12: Reação oxidativa dos radicais benzílicos.

5- Degradação de blendas

Em se tratando de blendas poliméricas, o comportamento de degradação é bastante complexo e, normalmente, diferente do comportamento individual dos componentes isolados, sendo dificilmente previsto sem experimentos. Este fato é em parte explicado pela existência de co-reações na interface dos polímeros,

controlados pela morfologia das blendas (Pospíšil *et al*, 1999). Vale ressaltar que a maioria das blendas existentes comercialmente são heterogêneas.

Muitos fenômenos envolvidos com a degradação de um dos componentes da blenda podem influenciar diretamente no processo de degradação dos demais componentes. Em alguns casos, compostos de baixa massa molar provenientes da degradação de um dos componentes podem acelerar ou retardar a degradação do segundo componente. Pode haver também a transferência de energia, nos quais estados excitados formados em um dos componentes a partir de absorções térmicas ou luminosas são transferidos para o outro componente da blenda, promovendo a sua degradação.

No caso de blendas miscíveis, a interação entre os componentes é maior, por isso espera-se que a influência no comportamento degradativo de um componente no outro seja maior. Já em blendas em que ocorrem poucas interações entre os componentes, o comportamento de degradação da blenda é praticamente uma adição das características dos componentes puros (Pospíšil *et al*, 1999).

Um efeito importante que pode ocorrer é a diferença na temperatura inicial de degradação térmica de um polímero puro com relação a este mesmo polímero na blenda. Por exemplo, em blendas de poliestireno (PS) com poli(cloreto de vinilideno) (PVDC), poliacrilonitrila (PAN), polibutadieno (PB) e poli(óxido de fenileno) (PPO), a decomposição do componente PS ocorre a temperaturas maiores devido a desativação do macroradical PS através de reações intermoleculares com unidades estruturais do segundo componente. Em blendas de PS com polietileno glicol (PEG), por outro lado, a degradação do PS é acelerada pela reação de cadeias de PS com radicais de cadeia curta, produzidos na decomposição do PEG (Chiantore e Trossareli, 1998).

6- Degradação das blendas PPO/HIPS

Apesar do componente HIPS apresentar fase dispersa de polibutadieno, a blenda PPO/HIPS apresenta comportamento de uma blenda miscível,

apresentando uma única transição vítrea para a matriz, independente da razão entre os componentes. Esta característica revela que a interação entre os componentes PS e PPO desta blenda é alta, influenciando diretamente o mecanismo de degradação deste material (Chiu e Hwung, 1994).

Devido à presença de anéis aromáticos na cadeia polimérica, tanto o PPO como o PS apresentam absorções luminosas na região do ultravioleta e ambos são susceptíveis à fotodegradação na presença de radiações com comprimentos de onda maiores que 300 nm. O PPO apresenta características típicas de um cromóforo, apresentando absorções luminosas acima de 325 nm, região esta em que o PS não absorve. Estas absorções resultam na formação de excímeros, que levam à produção de compostos que contribuem significativamente para a completa degradação da blenda (Scoponi, 1997).

Estudos de fluorescência de ultravioleta revelaram também a existência de transferências de energia na forma de estados excitados do PS para o PPO, sendo que esta transferência se dá devido à distribuição de segmentos de cadeia de PPO ao redor do PS (Kryszewski *et al*, 1982).

Além dos fenômenos de degradação relacionados com as interações entre o PPO e o PS, a presença do polibutadieno no material, torna o sistema ainda mais complexo. Apesar da pequena quantidade deste componente na blenda, seu efeito nas propriedades de resistência ao impacto da blenda é significativo e sua degradação pode representar um fator expressivo e até mesmo determinante para a característica geral de degradação da blenda.

Capítulo II

Envelhecimento de polímeros

1- Introdução

Na maioria dos estudos de degradação de materiais poliméricos, principalmente aqueles que visam avaliar o desempenho ou obter previsões relativas sobre o tempo de vida útil, a utilização de técnicas de envelhecimento de polímeros é praticamente indispensável.

As técnicas de envelhecimento buscam promover o processo degradativo do material de maneira acelerada e padronizada, fornecendo a energia e as condições necessárias para a sua ocorrência, permitindo que se possa analisar os efeitos causados no material à medida que eles ocorrem. A principal vantagem do uso desta técnica é a obtenção de dados em tempos relativamente curtos em comparação com o tempo de vida útil do material.

A utilização de técnicas de envelhecimento para a obtenção de estimativas de tempo de vida útil deve ser feita com muita cautela. Mesmo que as condições de ensaio sejam monitoradas e controladas, é praticamente impossível simular exatamente todas as condições que levam à degradação do material em situações de uso prático. Para tornar as condições experimentais mais próximas das reais, o tipo de envelhecimento utilizado é escolhido de acordo com o ambiente em que o material se encontra durante a determinada aplicação prática que pretende-se simular. Basicamente são três os tipos de envelhecimento frequentemente empregados no estudo de degradação de polímeros: o intemperismo natural, o térmico a longo prazo e o fotoquímico.

2- Envelhecimento por intemperismo natural

No envelhecimento por intemperismo natural o material em teste é exposto diretamente às intempéries ambientais e a degradação ocorre devido à ação de um variado e complexo conjunto de fatores combinados, como insolação, temperatura, umidade do ar, poluição, etc. Devido a esta exposição direta aos

fatores ambientais, é necessário que se faça um rigoroso acompanhamento das condições climáticas locais à medida que o experimento é realizado. Os dados sobre as condições climáticas precisam ser obtidos diariamente e isto pode ser feito através da consulta direta às estações meteorológicas mais próximas (Kockott, 1989).

A época do ano em que o experimento é montado influi significativamente nos resultados dos experimentos, porque as condições de intensidade da radiação solar, temperatura, umidade, etc, variam em função das estações do ano. Uma outra observação a ser feita é com relação à região onde é montado o experimento. Devido à diversidade climática e ambiental existente no planeta, testes feitos em determinada região do globo não podem ser tomados como parâmetro de comparação para outras regiões. Algumas regiões do globo são tomadas como padrão climático, como Kalahari (África do Sul) e Arizona (USA), para intemperismo em clima seco e quente e Flórida (USA), para intemperismo em clima úmido e quente. Uma outra dificuldade encontrada com a utilização desta técnica é o tempo requerido para o experimento, podendo em algumas situações ser bastante elevado, devendo abranger pelo menos um ano típico (Kockott, 1989).

Este tipo de envelhecimento é o que melhor descreve o comportamento degradativo de materiais que são utilizados em aplicações externas ou que são descartados diretamente no meio ambiente.

Segundo a norma a ASTM D1435, os corpos de prova a serem envelhecidas são expostas ao tempo sobre suportes, construídos de material rígido, não corrosível e sem superfícies tratadas. Madeira tratada é aplicada apenas em áreas desérticas. O alumínio é um material que possui todas as exigências da construção. Aço e cobre não são recomendados.

Quanto às dimensões dos suportes, estes são construídos para comportar amostras de variados comprimentos e larguras, sendo que a largura mínima da amostra deve ser de 610 mm. Todo o aparato de exposição, constituído pelos suportes e respectivos acessórios devem ser montados de maneira a permitir que

a amostra seja iluminada pelo Sol em toda sua área de exposição e que ocorra circulação de ar entre as amostras (ASTM D1435) .

Em se tratando do posicionamento dos suportes, estes não podem ser colocadas em locais em que haja sombras de obstruções vizinhas e devem ser posicionados de forma que a superfície das amostras expostas à radiação esteja a um ângulo que os raios solares incidam de maneira mais direta possível de acordo com a latitude local (ASTM D1435).

Para ter resultados significativos e representativos no envelhecimento de polímeros por esta técnica, é recomendado que a duração do experimento esteja na faixa de meses ou até anos (Jakubowics e Möller, 1992).

Uma outra Norma, a ASTM G24 diz respeito à exposição de materiais poliméricos à luz solar filtrada por vidro. Esta norma é a mais indicada para simular situações em que a incidência da radiação solar é indireta, solidez à luz sem outros fatores dos intempéries. Um caso típico é o de materiais poliméricos no interior de automóveis em que a radiação solar passa pelos vidros do automóvel antes de atingir o material.

O aparato de envelhecimento, segundo esta norma, é constituído por um aparato construído de material resistente à corrosão, de cor preta em seu exterior, podendo ter ou não aberturas para a troca de ar com o ambiente externo e coberta por um vidro, colocado de maneira a impedir a entrada de água da chuva (ASTM G24).

As amostras são colocadas no interior da caixa, sob o vidro, com a face do vidro voltada para o Equador, de maneira que haja a maior incidência possível de radiação, sendo a temperatura e a radiância monitoradas constantemente dentro e fora da caixa (ASTM G24).

Além dos métodos sugeridos pelas normas técnicas, muitos outros podem ser utilizados com a finalidade de simular diversas condições ambientais. Um exemplo pode ser dado com poliestireno, exposto à degradação em presença da água do mar. Neste experimento, um conjunto de amostras foi colocado em um tanque contendo água do mar que era continuamente renovada por um sistema de

bombas, sendo coletadas amostras a intervalos de tempo regulares para avaliar a progressão dos fenômenos degradativos no material (Andrady e Pegram, 1991).

3- Envelhecimento Fotoquímico Artificial

O envelhecimento fotoquímico Artificial procura simular de maneira acelerada, situações que provocam a degradação dos polímeros, cuja causa principal do processo é a incidência de radiação luminosa. Vale ressaltar que em processos considerados de natureza fotoquímica, outros fatores, como os térmicos, normalmente no uso cotidiano também estão vinculados e vice-versa, como é o caso de materiais expostos ao ambiente. Desta forma, o experimento muitas vezes é realizado em temperaturas acima da ambiente, fazendo com que neste caso este tipo de envelhecimento possa ser considerado como uma versão artificial e acelerada do envelhecimento natural.

Na natureza a maior fonte de energia luminosa é o Sol, porém nem toda a radiação emitida por nossa Estrela tem o poder de causar danos representativos aos materiais. Apenas as radiações mais energéticas, na região do ultravioleta, são capazes de iniciar o processo degradativo.

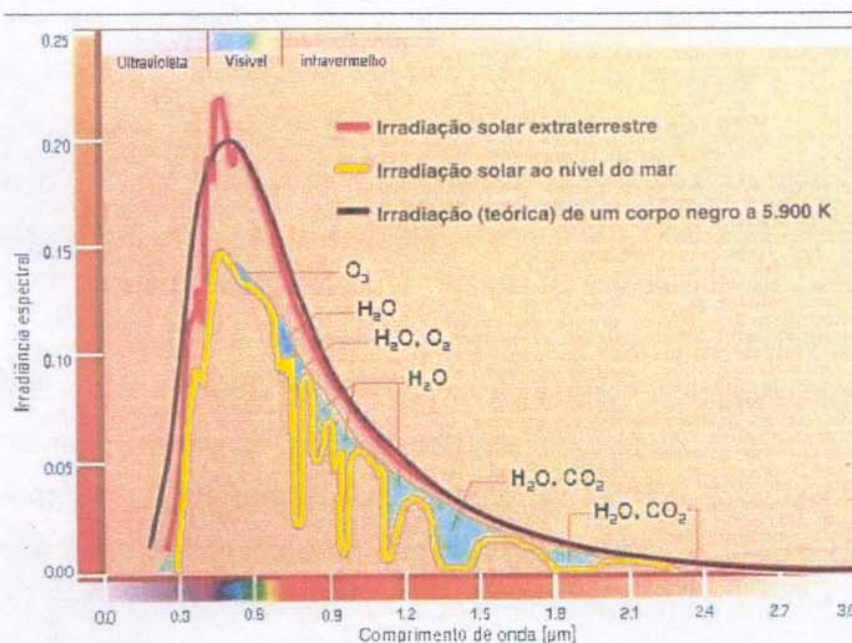


Figura 13: Comparação de espectros (Sol- A Química da Vida e do Cotidiano, "internet").

Grande parte da radiação ultravioleta emitida pelo Sol é absorvida pela camada de Ozônio presente na atmosfera, porém uma pequena e nociva quantidade chega até nós, a qual é dividida em radiações UV-A, compreendidas na faixa de comprimento de onda de 315 a 400 nm e UV-B, situadas na região entre 280 e 315 nm. Existem também a radiação UV-C, com comprimento de onda abaixo de 280 nm, porém sua baixa intensidade, não apresenta significância nos experimentos (Madronich, *et al.* 1998).

No envelhecimento fotoquímico, uma variedade de lâmpadas pode ser usada como fonte de UV. A aplicação particular é que determina qual lâmpada é mais adequada ao experimento. Diferenças em potência ou espectro da lâmpada podem causar variações significativas nos resultados. Comprimentos de onda curtos na região do UV-B (280-315 nm) produzem rápida degradação em polímeros e por mecanismos que podem não ocorrer quando os materiais são expostos à luz solar.

A lâmpada de xenônio é a que melhor reproduz o espectro solar, sendo bastante usada em experimentos de envelhecimento fotoquímico, principalmente aqueles que pretendem avaliar além dos efeitos do ultravioleta, também o da luz visível sobre o material. Para envelhecimentos com apenas radiação ultravioleta, as lâmpadas mais utilizadas são as de vapor de mercúrio. Estas lâmpadas possuem um revestimento feito de compostos de fósforo na região interior do tubo de vidro que é capaz de absorver a radiação emitida pelo mercúrio em regiões com baixo comprimento de onda (254 nm) e emitir em diversas distribuições espectrais na região do ultravioleta, de acordo com a lâmpada (ASTM G53).

Alguns tipos de vidros são recomendados em experimentos com UV-A, por atuarem como filtros no espectro de luz solar (figura 14). Os vidros de uma maneira geral, são transparentes às radiações acima de 370 nm. O efeito de filtração ocorre de maneira mais pronunciada com comprimentos de ondas menores, sendo que a UV-B é a mais afetada. Radiações com comprimentos abaixo de 310 nm são praticamente retidas (figura 15). Por este motivo, experimentos com UV-B não devem ser conduzidos, utilizando vidro. A radiação

UV-B também não deve ser utilizada para simular a degradação de materiais que estão submetidos à luz solar filtrada por vidros (ASTM G53).

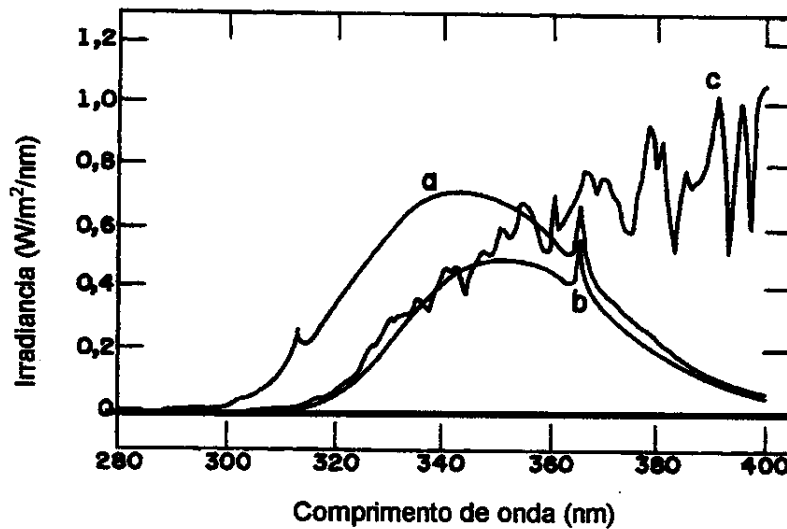


Figura 14: Comparação de espectros: a) Lâmpada UVA não filtrada, b) UVA filtrada com vidro e c) luz solar filtrada com vidro.

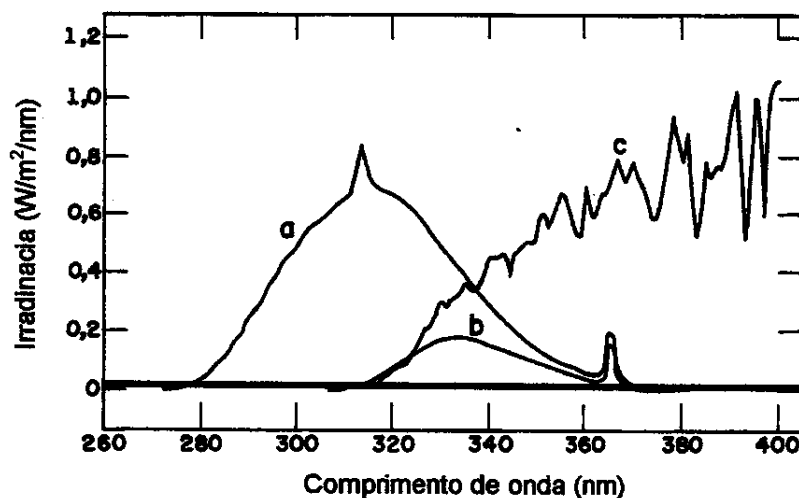


Figura 15: Comparação de espectros: a) lâmpada UVB não filtrada, b) UVB filtrada com vidro e c) luz solar filtrada com vidro.

No desenrolar do experimento alguns detalhes devem ser levados em consideração, como por exemplo, o tempo de vida útil das lâmpadas. As lâmpadas de descarga gasosa, de modo geral, apresentam uma progressiva queda de radiação com o uso contínuo. Para contornar este problema é necessário que

sejam feitos aumentos contínuos da voltagem ou reposição programada das lâmpadas a fim de minimizar mudanças na intensidade da radiação incidente na amostra. Aconselha-se caso não se tenha uma programação de voltagem, a rotação das lâmpadas UV após 450 h de uso, conforme mostrado na figura 16. A rotação das lâmpadas deve levar em conta o tempo de vida útil das mesmas, que está entre 1600 a 1800h. A maior mudança na intensidade ocorre nas 20 primeiras horas de uso, por isso estas primeiras horas não devem ser consideradas (ASTM G53).

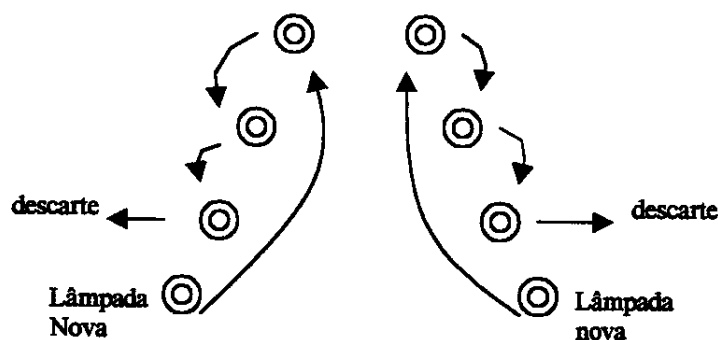


Figura 16: Esquema de rotação de lâmpadas.

Em equipamentos que utilizam lâmpadas de xenônio, a norma ASTM G26 recomenda que se faça uma programação de Potência em função do tempo de experimento, de acordo com a tabela 1:

Tabela 1: Programação de potência para as lâmpadas de xenônio de 3000 W.

Tempo (horas)	Potência (W)
0 a 20	1600
20 a 200	1800
200 a 400	2000
400 a 600	2250
600 a 800	2500
800 a 1000	2600
1000 a 1200	2800
1200 a 1500	3000

Nos equipamentos de envelhecimento fotoquímico, o controle de certas condições como a umidade, a temperatura e o tempo de exposição à radiação, devem ser levados em consideração. Alguns aparatos extras podem ser associados aos sistema de lâmpadas. A norma ASTM G53, por exemplo, trata de um sistema de lâmpadas associado a um aparato capaz de manter o ambiente saturado com vapor d'água. O uso deste aparato tem a intenção de simular a deterioração causada pela água da chuva ou orvalho. Apesar do equipamento considerar efeitos da radiação solar e umidade, não simula porém, fenômenos ambientais localizados como poluição atmosférica, ataque biológico e exposição a água salgada.

O vapor d'água é gerado pelo aquecimento do reservatório de água situado na parte inferior da montagem e contendo no mínimo uma lâmina de água com 25 mm de profundidade. O lado de trás das amostras deve estar submetido a um efeito de resfriamento, causado pelo ar a temperatura ambiente, resultando na condensação da água na superfície da amostra. Deve haver também uma troca de ar do interior com o ar externo. Durante o experimento a temperatura no interior do aparato deve apresentar uma variação de no máximo ± 3 °C, podendo ser controlada pelo fornecimento de calor do reservatório de água. O aparato deve estar localizado em uma área onde a temperatura permaneça entre 20 a 30 °C (ASTM G53).

Em outros equipamentos, como os que utilizam lâmpadas de xenônio, o controle da umidade nas amostras é feito através de um sistema que borrija água nas amostras em intervalos preestabelecidos (ASTM G26).

Alguns pontos devem ser levados em consideração quando for feita a avaliação dos resultados obtidos no processo de envelhecimento fotoquímico como por exemplo: modelo e distribuição espectral da lâmpada utilizada, ciclo de tempo e temperatura de exposição de UV e de condensação, rotação das amostras, etc.

O envelhecimento fotoquímico permite que se faça, com a devida cautela e determinadas considerações, estimativas do tempo de vida útil para os materiais.

O tempo de vida é calculado com base na vida média, que é o tempo correspondente à perda de 50% de propriedade de interesse do material.

No caso de experimentos realizados com lâmpadas de xenônio, cuja radiação emitida é bastante similar à emitida pelo Sol, a estimativa é feita considerando a intensidade de radiação incidente na amostra durante o experimento em comparação com a intensidade de radiação média incidida pelo Sol na região onde o experimento é conduzido (SAE J1960).

Para lâmpadas com espectro característico UVA, a estimativa pode ser feita comparando-se a intensidade de radiação UVA incidente na amostra com a intensidade de radiação UVA incidida pelo Sol. O UVA corresponde em cerca de 5 a 6% da radiação total emitida pelo Sol. Estimativas feitas com UVB não apresentam bons resultados. No cálculo da estimativa devem ser considerados os períodos de claro e escuro do experimento (períodos do repouso) (Blumthaler *et al*, 1997).

4- Envelhecimento Térmico

O envelhecimento térmico procurar simular, de maneira acelerada, situações de envelhecimento de polímeros, cujo principal fator responsável é de origem térmica.

A aplicabilidade deste tipo de envelhecimento é grande, se pensarmos que durante toda a história do material ele passa por processos térmicos que vão desde o processamento até a determinadas condições de uso em ambientes a altas temperaturas.

A temperatura em que o material é submetido e o tempo de exposição são variáveis determinantes do experimento. Tempos curtos de exposição a elevadas temperaturas geralmente servem para encurtar o período de indução da degradação oxidativa dos polímeros, durante o qual ocorre a depreciação de antioxidantes e estabilizantes. Propriedades físicas, tais como a tensão de ruptura, a resistência ao impacto e o módulo de elasticidade devem mudar durante este período de indução. Entretanto, estas mudanças não são geralmente devidas à

diminuição da massa molar, mas são meramente uma resposta dos efeitos da temperatura, tal como aumento de cristalinidade, perda de compostos voláteis ou relaxações de tensões mecânicas (White e Turnbull, 1994).

Geralmente, a exposição a temperaturas elevadas conduz à perda de voláteis, como por exemplo vapor d'água, solventes ou plastificantes, à modificação extensão da cura dos termofixos, aumento da cristalinidade, podendo causar algumas mudanças nas propriedades dos plásticos ou de agentes corantes (White e Turnbull, 1994).

Segundo a Norma ASTM D5510, os equipamentos utilizados para o envelhecimento térmico são estufas que podem ser de dois tipos :

- Convecção-gravidade: Sendo recomendada para amostras tendo uma espessura nominal não maior que 0,25 mm.
- Circulação forçada de ar: Recomendada para corpos de prova com espessura nominal superior a 0,25 mm.

Nos dois tipos, os suportes das amostras devem permitir a melhor circulação de ar possível ao redor das mesmas (ASTM D5510).

A temperatura em que as amostras são submetidas, depende da estabilidade térmica do material. Para polímeros amorfos, é comum utilizar temperaturas de 10 a 20 °C abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g). É interessante que antes de iniciar o experimento, sejam feitos testes para a escolha de uma temperatura em que as amostras não sofram nenhuma mudança significativa em seu formato (Robertson e Wilkes, 1998).

Programações de temperatura também podem ser usadas no envelhecimento térmico, sendo que neste caso utiliza-se temperaturas mais brandas no início do experimento com um aumento gradual ao passar do tempo. Este procedimento baseia-se no fato de que no início do processo de degradação as mudanças nas propriedades dos materiais são mais marcantes, por isso com o uso de temperaturas mais brandas no início do processo é possível analisar o efeito da degradação com mais efetividade (ASTM D5510).

O envelhecimento térmico também permite a realização de estimativas de tempo de vida média. Da mesma forma que no envelhecimento fotoquímico

algumas considerações devem ser feitas: na faixa de temperaturas em que o experimento é realizado e que a estimativa é feita, a degradação do polímero deve ocorrer apenas por uma reação predominante ou seja reação de primeira ordem, que determine a velocidade da reação. O material também não deve apresentar mudanças morfológicas, como cristalização ou fusão, e transições vítreas que possam alterar o mecanismo e velocidade do processo degradativo (George, 1995). Os cálculos são realizados com base na equação de Arrhenius (Machado, *et al.*, 1996):

$$k = D \exp(-E/RT) \quad (1)$$

onde:

k = constante de velocidade da reação

E = energia de ativação da reação em J/mol (assumida ser constante)

R = constante dos gases de Boltzmann (J/mol/K)

T = temperatura absoluta em Kelvin (K)

D = fator de frequência, assumida ser constante

Assume-se que a vida média do material (L) é inversamente proporcional à velocidade de reação química k. Assim:

$$\log(L) = \text{constant} + ((E/RT) / 2,303) \quad (2)$$

A equação 2 pode ser escrita na forma algébrica da equação 3, que representa a equação de uma reta:

$$M(X) = A + BX \quad (3)$$

Onde:

M(X) = log(L) = log de vida média

X = 1/T

A = uma constante

B = E/(2.303R) = coeficiente angular da reta.

Pode-se notar que o logaritmo da vida média do material, ou seja do tempo médio em que há 50% de perda de uma determinada propriedade do material escolhida para avaliação, apresenta uma dependência linear com o inverso da temperatura.

Em termos experimentais, para a finalidade de estimativa de tempo de vida, o material deve ser submetido ao envelhecimento térmico em pelo menos três temperaturas diferentes simultaneamente e que em tempos programados sejam coletados conjuntos de amostras e feita a medição da propriedade de interesse. No final do experimento, os dados referentes a cada temperatura são representados de forma gráfica, de \log do tempo em que foi coletado cada conjunto de amostras pela porcentagem de perda de propriedade que ocorreu em cada um destes tempos. A partir deste gráfico obtém-se um outro gráfico de $\log L \times 1/T$ que permite determinar estimativas de tempo de vida para materiais em diversas temperaturas (ANSI/IEEE, Std 101-1987).

Capítulo III

Principais técnicas para o acompanhamento da degradação

1- Introdução

Para avaliar os efeitos da degradação sobre os polímeros, é necessária a realização de análises ou de ensaios padronizados de acordo com a propriedade de interesse do material a ser avaliada. Em muitos casos, os resultados são analisados de maneira comparativa, buscando distinguir qual polímero ou composto polimérico apresenta a menor variação na propriedade de interesse. No presente trabalho, para avaliar os efeitos da composição percentual no comportamento da degradação das blendas PPO/HIPS foi necessário o preparo de três blendas com composições distintas (40/60, 50/50 e 60/40) e comparar o desempenho destas entre si e com os componentes puros (PPO e HIPS). Pelo fato de este tipo de material ter vasta aplicação, várias propriedades que normalmente são afetadas pela degradação ou que estão diretamente relacionadas aos processos degradativos como as mecânicas, as térmicas e as ópticas foram avaliadas por diversas técnicas de natureza física e química.

2- Ensaios mecânicos

Os ensaios mecânicos têm como objetivo determinar, a partir de procedimentos normatizados, o valor de certas propriedades mecânicas do material que são exigidas durante o seu uso prático. Pequenas alterações de natureza física ou química, provocadas por processos degradativos, normalmente afetam estas propriedades de maneira pronunciada. Desta forma, a avaliação das propriedades mecânicas consistem em uma maneira sensível para o acompanhamento da degradação do material e com importância prática relevante, pois estas propriedades muitas vezes definem a aplicação do material.

2.1- Ensaios de Tração (ASTM 638)

No ensaio de tração, o material em forma de corpos de prova é tracionado a uma taxa de deformação constante, no sentido longitudinal. Neste ensaio vários parâmetros que descrevem o comportamento mecânico podem ser obtidos, como a tensão no momento da ruptura, a deformação na ruptura, etc. Além do mais, o ensaio de tração fornece importantes informações sobre as propriedades viscoelásticas do material, como o módulo de elasticidade, a tenacidade, etc. Dentre estas propriedades, o alongamento na ruptura é uma das propriedades que mais varia com tempo de envelhecimento.

2.2- Ensaios de Flexão (ABNT 7447)

A rigidez de polímeros frente à flexão é uma propriedade de muita importância para materiais usados em engenharia ou em aplicações estruturais. Muitas vezes, esta exigência só é cumprida quando o material é reforçado com a incorporação de fibras ou através da mistura com outros polímeros, através de técnicas de blendagem. Para avaliar esta propriedade é necessário a realização de ensaios de flexão (Hunt e James, 1997).

Os ensaios de flexão são feitos, utilizando corpos de prova na forma de barras retangulares. Durante o ensaio, o corpo de prova é apoiado em suas extremidades longitudinais por suportes fixos, e na região central um suporte móvel aplica uma deformação à taxa constante, que provoca a flexão do mesmo. A força registrada na célula de carga é representada na forma gráfica em função da deformação ocorrida no corpo de prova.

2.3- Ensaios de impacto (ASTM D256- IZOD com entalhe)

Dentre os ensaios mecânicos, o de impacto é o que requer a instrumentação mais simples e o mais fácil de ser operado. O teste consiste em submeter o material na forma de corpo de prova a um choque mecânico, registrando-se a energia utilizada para sua quebra. Além de ser facilmente

medida, a resistência ao impacto, em determinadas situações, é a propriedade mais solicitada para muitas aplicações (Curbishley, 1988).

Durante o processo de degradação dos polímeros a resistência ao impacto tende a assumir valores menores à medida que o processo avança.

3- Análise Térmica

As técnicas de análise térmica avaliam os efeitos que a energia térmica causa na amostra em função da temperatura. Com estas técnicas é possível obter informações úteis sobre temperatura, termodinâmica e cinética de reações (Speyer, 1994).

No caso de envelhecimento de polímeros, as técnicas de análise térmica podem acompanhar mudanças físicas ocorridas à medida que o envelhecimento progride.

3.1- Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica de uso comum no estudo da decomposição térmica de materiais. A técnica baseia-se em aquecer uma certa porção do material, partindo normalmente da temperatura ambiente, chegando a temperaturas bastante elevadas, onde ocorre a decomposição completa do material. Durante o aquecimento, a massa vai sendo medida continuamente, fornecendo um sinal que corresponde à variação da massa em função da temperatura.

Com este tipo de análise é possível conhecer a estabilidade térmica do material e verificar reações químicas ou modificações físicas que ocorrem durante o aquecimento (Shyichuk e White, 2000).

3.2- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na calorimetria diferencial de varredura, a amostra a ser analisada é submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento, sendo registrado o fluxo de calor absorvido ou liberado pela amostra durante este processo.

Com esta técnica é possível identificar transformações endotérmicas ou exotérmicas que ocorrem no material em determinadas temperaturas. As principais transformações físicas identificadas para polímeros por este método são: transições vítreas, fusões e cristalizações. Além destas transições, mudanças de entalpia, resultantes do envelhecimento do material também podem ser acompanhadas (Hunt e James, 1997).

A calorimetria diferencial de varredura também pode ser utilizada na determinação do tempo de indução oxidativa (OIT), que é o tempo em que a amostra, sob condições de temperatura elevada e presença de atmosfera oxidante, leva para iniciar o processo de oxidação. Neste método a amostra permanece a uma temperatura constante, em torno de 200 °C, por 5 minutos em atmosfera inerte (nitrogênio ou argônio), e então é feita a troca de gás para uma atmosfera oxidante (oxigênio ou ar sintético). O intervalo de tempo entre a troca de gás e o sinal indicando o início da reação exotérmica de oxidação é denominado OIT. Esta técnica é muito utilizada para avaliar o desempenho comparativo de material frente à degradação de maneira rápida (ASTM D3895).

4- Métodos Espectroscópicos de Análise

Os métodos espectroscópicos de análise constituem-se em um conjunto de técnicas que permitem obter informações sobre a amostra em estudo, a partir das interações existentes entre a luz e a matéria. As diferenças básicas entre as técnicas espectroscópicas referem-se a região espectral em que luz utilizada pertence e o tipo de efeito analisado pela técnica (Skoog e Leary, 1992).

De um modo geral, os diferentes tipos de espectroscopias revelam características químicas da amostra e são utilizados em experimentos de identificação de grupos químicos, interações químicas na amostra, análises quantitativas, etc. Na área de degradação de polímeros, os métodos espectroscópicos de análise são utilizados, sobretudo na identificação de produtos de oxidação e avaliação de propriedades ópticas, como mudança de cor.

4.1- Infravermelho

Em estudos de degradação de polímeros, a espectroscopia de infravermelho é muito empregada para desvendar mecanismos de degradação e para acompanhar a formação e alteração de grupos químicos. Em processos de degradação oxidativa, os principais grupos químicos formados são carbonilas e carboxilas. As carbonilas possuem uma absorção característica na região próxima a 1700 cm^{-1} , destacando-se no espectro de infravermelho. Desta forma, à medida que a degradação no material progride, a intensidade de absorções na região próxima a 1700 cm^{-1} aumenta, em virtude do surgimento de grupos carbonilas, que servem de parâmetro de avaliação do grau de degradação (Wilson *et al.*, 1980).

O acompanhamento da degradação através do aumento de intensidade da banda de carbonila não pode ser aplicado para polímeros que intrinsecamente possuam carbonilas em sua estrutura. Uma outra limitação da espectroscopia de infravermelho é que em muitas vezes a detecção de um fenômeno degradativo ocorre quando a degradação do material já se encontra em nível avançado, onde as propriedades mecânicas apresentam-se bastante alteradas.

Algumas medidas podem ser tomadas para minimizar estes efeitos. Uma forma é fazer a análise de uma região do material onde a degradação é mais efetiva. A superfície do material, devido a maior exposição, tanto a radiações fotodegradativas, como a oxigênio, sofre os efeitos da degradação com maior intensidade, sendo a região onde o espectro de infravermelho deve ser obtido. As técnicas de infravermelho por reflexão são bastante difundidas para o estudo da degradação, pois permite uma análise rápida, podendo a análise ser feita diretamente do corpo de prova sem a destruição da amostra.

4.2- Índice de Amarelecimento

À medida que os polímeros vão degradando, na maioria dos casos observa-se um amarelecimento do material. Este amarelecimento é resultante de

absorções luminosas de grupos químicos na região do espectro visível, que são resultantes de processos oxidativos. No caso específico do PPO, a degradação leva à formação de quinonas que possuem forte absorção na região do espectro visível.

A norma ASTM D 1925 refere-se ao cálculo do índice de amarelecimento para plásticos, através da comparação de emissões luminosas da amostra com parâmetros de um padrão de referência (óxido de magnésio), utilizado para calibrar o equipamento.

No experimento, a amostra é irradiada com um feixe de luz na região do visível e são registradas as reflectâncias correspondentes às cores âmbar, verde e azul. A partir da intensidade de cada uma destas cores são obtidos, por meio de equações, parâmetros relativos que servem de base para o cálculo do índice de amarelecimento, pela seguinte equação:

$$YI = [100 (1,28 X_{CIE} - 1,06 Z_{CIE}) / Y_{CIE}] \quad (4)$$

Onde: YI = índice de amarelecimento

X_{CIE} = parâmetro relativo ao âmbar

Z_{CIE} = parâmetro relativo ao verde

Y_{CIE} = parâmetro relativo ao azul

Além de fornecer um parâmetro quantitativo da mudança de coloração que os processos degradativos causam no material, o índice de amarelecimento pode ser utilizado para determinar indiretamente variações de outras propriedades do material, como as mecânicas, através de correlações espectroscópicas.

4.3- Espectroscopia Raman

Nesta técnica, a substância a ser estudada é fortemente iluminada por uma luz monocromática e a luz espalhada é detectada e registrada em forma de um espectrograma, o qual consiste de uma linha intensa (a linha excitante), da mesma

frequência da luz incidente, junto de duas outras linhas dispostas de maneira simétrica à luz incidente, uma de frequência menor e outra de frequência maior. Estas linhas têm origem da interação de energia entre o quanta de luz e a molécula da substância em estudo. As linhas que aparecem muito próximo da linha excitante são correlacionadas com mudanças nos estados de energia rotacional das moléculas sem mudanças nos estados de energia vibracional e formam o espectro rotacional Raman. As linhas mais distantes são normalmente bandas não resolvidas e são associadas com mudanças simultâneas em estados de energia vibracionais e rotacionais (Wilson *et al.*, 1980).

A técnica de espectroscopia Raman se mostra muito sensível na detecção de grupos químicos com ligações duplas entre átomos de carbono. Esta característica pode ser usada no acompanhamento de reações de degradação de polímeros que levam à formação ou desaparecimento de duplas ligações entre átomos de carbono. Um exemplo é a degradação do poli(cloreto de vinila) (PVC). Este polímero é composto por uma cadeia carbônica linear com átomos de cloro ligados na cadeia em átomos de carbono intercalados. A degradação deste material conduz a liberação de ácido clorídrico, processo conhecido como desidrocloração, com a subsequente formação de duplas ligações conjugadas (polienos) na cadeia carbônica. Menos que 0.0001% de dehidrocloração pode ser detectada pelo efeito ressonância Raman (RR). O espectro de espalhamento RR do PVC degradado possui duas intensas bandas ao redor de 1100 e 1500 cm^{-1} , devido ao estiramento dos grupos $=\text{C}-\text{C}=$ e $-(\text{C}=\text{C})_n$ respectivamente (Dong, 1997).

A sensibilidade desta técnica em detectar duplas ligações, torna-se muito importante no estudo de materiais que possuem pequenas parcelas de fases elastoméricas na sua composição, como é o caso do poliestireno de alto impacto que possui cerca 5 a 10% de polibutadieno em sua composição. Neste trabalho a espectroscopia Raman foi utilizada para acompanhar possíveis diminuições da quantidade de duplas ligações em função do tempo de envelhecimento fotoquímico.

4.4 - Fluorescência de ultravioleta

O fenômeno de fluorescência pode ocorrer em sistemas gasosos, líquidos e sólidos quando o material é irradiado em uma frequência capaz de promover elétrons do estado fundamental para um estado excitado. Após 10^{-8} a 10^{-5} segundos o elétron volta a seu estado inicial emitindo radiação com mesmo comprimento de onda da luz excitante em todas as direções. Espécies moleculares também exibem fluorescência, sendo que as bandas correspondentes encontram-se em comprimentos de onda maiores que o da luz incidente (Skoog e Leary, 1992; Allen *et al.*, 2000).

Estudos feitos através de técnicas de fluorescência de ultravioleta em blendas de PS/PPO com até 15% de PPO, mostraram a existência de transferência de energia entre os componentes da blenda PPO/PS (Kryszewski, *et al.*, 1982).

Capítulo IV

Experimental

1- Materiais

Todo o material utilizado neste trabalho foi fornecido pela GE Plastics South America. As amostras de HIPS e as blendas PPO/HIPS na proporção 40/60, 50/50 e 60/40 foram fornecidas na forma de corpos de prova de tração, gravatas com dimensões de 150 x 13 x 3,2 mm (ASTM D638), e de impacto com dimensões de 125 x 13 x 3,2 mm (ASTM D256), confeccionados por injeção. Devido a impossibilidade de injeção do polímero PPO, foi possível apenas a obtenção de corpos de prova de impacto e flexão, por moldagem por compressão a 260 °C e pressão de 10 atm em uma prensa Marconi a partir da resina em pó, utilizando-se moldes apropriados. Todas as amostras foram feitas sem a incorporação de estabilizantes

Os materiais de partida foram caracterizados, segundo as suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e espectroscópicas.

Para efeito de simplificação de expressões e de nomenclaturas em gráficos e tabelas, as blendas de poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) e poliestireno de alto impacto (PPO/HIPS) foram identificadas com siglas de acordo sua composição, como apresentado na tabela 2.

Tabela 2: Identificação das amostras.

% de PPO	% de HIPS	Identificação
100	0	PPO
60	40	PPO60
50	50	PPO50
40	60	PPO40
0	100	HIPS

2- Envelhecimento Térmico

A temperatura utilizada no ensaio, foi determinada a partir de testes preliminares com o HIPS, que demonstrou que as amostras sofrem deformação física a temperaturas acima de 75 °C. As blendas e o PPO apresentam T_g a temperaturas superiores à matriz do HIPS e, portanto, apresentam estabilidade dimensional a 75 °C. Desta forma, a temperatura de 75 °C foi a escolhida para os ensaios.

O envelhecimento térmico foi realizado em uma estufa com circulação forçada de ar, da marca Tecnal, modelo TE-394/1, seguindo as recomendações da norma ASTM D5510. Para manter a homogeneidade de temperatura nas amostras, estas foram afixadas na parte superior da câmara por um fio de algodão, como mostra a figura 17b.

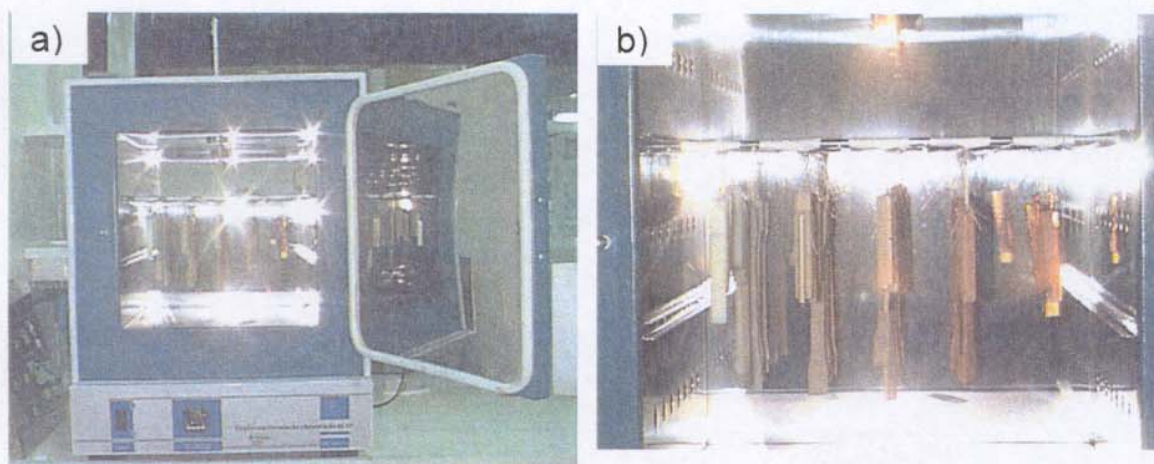


Figura 17: Estufa de envelhecimento térmico - a) vista global, b) detalhe interno da câmara.

Conjuntos de seis amostras de tração, impacto e flexão foram recolhidas a diferentes tempos de exposição e caracterizados segundo as suas propriedades térmicas, mecânicas e espectroscópicas.

3- Envelhecimento fotoquímico

Para a execução dos ensaios de envelhecimento fotoquímico, foi necessário a construção de um equipamento, o qual foi projetado segundo as recomendações da norma ASTM G-53 e a execução foi realizada nas oficinas mecânica e elétrica do IQ-UNICAMP (figura 18).

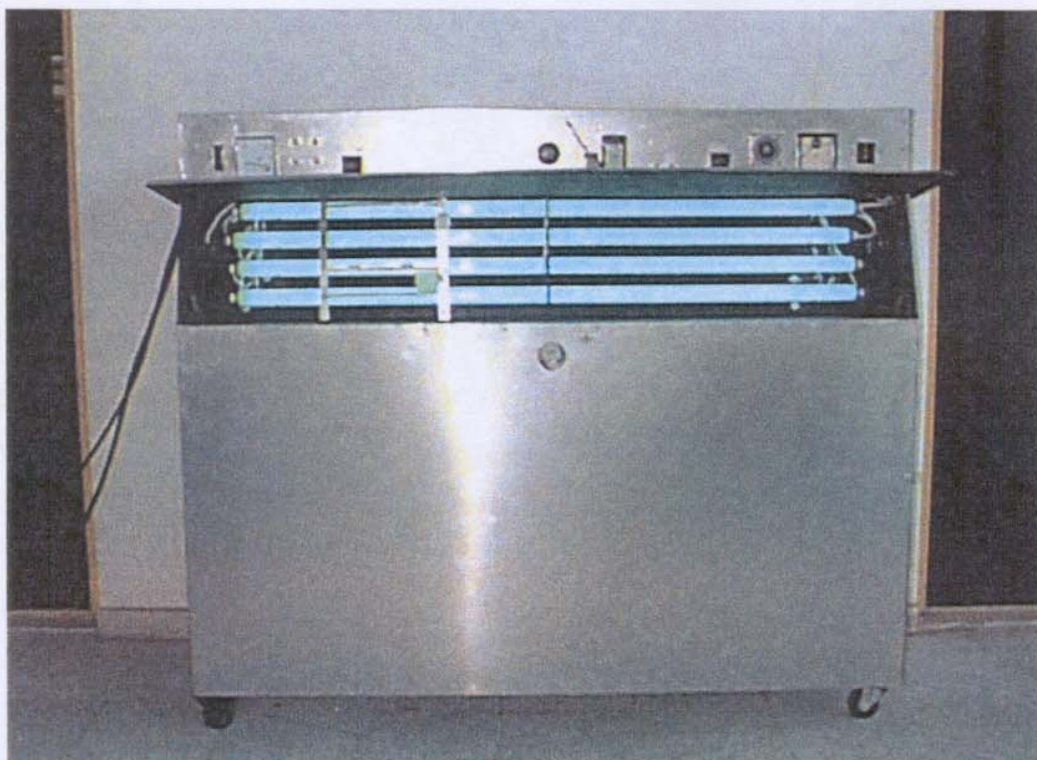


Figura 18: Simulador ambiental (envelhecimento fotoquímico).

As lâmpadas utilizadas como fonte de radiação são do fabricante Philips, modelo CLEO Performance 80W-R, com potência de 80W e distribuição espectral predominantemente na região do UVA (315 – 400 nm).

A radiação UVA que incide sobre as amostras durante o experimento corresponde em torno de 14 vezes a radiação UVA média que incide na região de Campinas durante o ano. Este cálculo foi feito a partir de dados de radiação total

fornecidos pelo CEPAGRI-UNICAMP, considerando que a radiação UVA corresponde em média a 6% da irradiância total. Isto permite que se possa ter uma idéia sobre o fator de aceleração do envelhecimento do equipamento, ou seja, a quantidade de tempo necessária de exposição da amostra no equipamento para que seja correspondente a um determinado tempo de exposição em condições de uso prático (Blumthaler *et al*, 1997).

A descrição completa do equipamento, bem como das características das lâmpadas encontram-se no adendo.

A razão da escolha deste tipo de lâmpada foi a proximidade de sua distribuição espectral com a distribuição do Sol na região do ultravioleta em uma intensidade relativamente maior. Isto permite que o processo de degradação no material ocorra de maneira acelerada, porém por mecanismos mais próximos possíveis daqueles promovidos pelo Sol, o que permite uma melhor estimativa de tempo de vida útil do material. A metodologia adotada para minimizar os efeitos de depreciação das lâmpadas foi o sistema de rotação, como descrito no capítulo II, (página 22).

Para propiciar uma maior uniformidade na irradiação e para facilitar as operações de manuseio, as amostras foram afixadas em suportes removíveis da região de exposição da câmara e a cada 24 horas foi feita a rotação dos suportes. A forma de exposição das amostras é ilustrada no Adendo (figura 61, página 97).

Neste tipo de envelhecimento pretendeu-se avaliar principalmente os efeitos degradativos ocasionados sobretudo pela radiação ultravioleta, obtendo-se assim, parâmetros comparativos para a degradação térmica. As condições de envelhecimento a que as amostras foram submetidas seguiu o seguinte ciclo: irradiação 24 horas/dia à temperatura na faixa de 25 a 35°C, controlada pelo sistema de ventilação, com ciclo de condensação de 2 horas/dia a uma temperatura de 40 °C no banho d'água e 50 °C na região das amostras. Durante o ciclo de condensação os exaustores ficaram desligados.

4 – Ensaios mecânicos

4.1- Ensaios de tração

As dimensões do corpo de prova (figura 19) e condições de ensaios são estipuladas pela norma técnica utilizada, neste caso a ASTM D638.

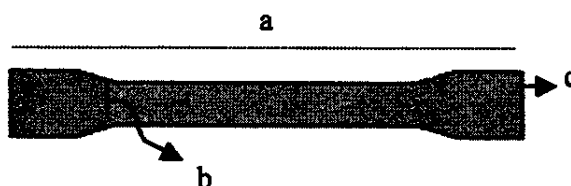


Figura 19: Corpo de prova de tração : a) 150 mm, b) 13 mm e c) espessura: 3,2 mm.

A execução dos ensaios de tração foi feita em um equipamento EMIC LA 2000, com célula de carga de 5000 N, a uma taxa de tração de 4,5 mm/min. Os dados experimentais foram adquiridos e tratados utilizando o software Mtest versão 3.0, instalado em um microcomputador acoplado ao equipamento. Para cada medida utilizou-se seis amostras.

4.2- Ensaios de flexão

As dimensões do corpo de prova (figura 20) e condições de ensaio seguiram as recomendações da norma ABNT 7447.



Figura 20: Corpo de prova de flexão (a) 125 mm, b) 13 mm e c) espessura: 3,2 mm).

A execução dos ensaios foi feita a uma velocidade de 3 mm/min em um equipamento EMIC LA 2000, com célula de carga de 5000 N. A partir dos dados

de força/deformação foram calculados o módulo elástico de flexão e tensão de flexão. Para cada medida utilizou-se seis amostras.

4.3- Ensaio de impacto

Para a realização dos ensaios de impacto as amostras foram entalhadas antes de serem envelhecidas. As dimensões dos corpos de prova são as mesmas dos utilizados para flexão. A execução do ensaio seguiu as orientações da norma ASTM D 256, método IZOD. As medidas de resistência ao impacto foram feitas em um equipamento EMIC AIC1, à temperatura ambiente. Para cada medida utilizou-se cinco amostras.

5- Análise térmica

5.1- Termogravimetria

Dois tipos de atmosferas são comumente utilizadas no experimento: atmosfera inerte, utilizando argônio ou nitrogênio como gás de purga e atmosfera oxidante, utilizando ar sintético (25% de O₂ e 75% de N₂). As análises termogravimétricas das blendas e dos componentes PPO e HIPS foram realizadas utilizando estes dois tipos de atmosferas com uma fluxo correspondente a 50mL/min, realizadas em um TGA 2950 da TA Instruments. A programação de temperatura correspondeu a uma rampa de 10 °C/ min, iniciando a temperatura ambiente até 900 °C.

5.2- Calorimetria diferencial de varredura

As análise de DSC foram feitas da superfície dos corpos de prova e realizadas em um equipamento DSC 2910 TA Instruments, utilizando duas rampas de aquecimento e uma de resfriamento na taxa de 20 °C/min e isotermas de 5 minutos ao final de cada rampa.

6- Métodos espectroscópicos de análise

6.1- Infravermelho

As análises de FT-IR foram feitas da superfície dos corpos de prova através da raspagem destes com uma lima de ferro até uma profundidade aproximada de 5 μm . O pó obtido foi diluído em KBr e analisado em um espectrômetro de infravermelho Bonem, modelo B100, fazendo-se 16 varreduras na resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros obtidos das amostras são normalizados pela intensidade de bandas expressivas do espectro e que a princípio não sofrem alterações de intensidade com o envelhecimento do material. Para o HIPS utilizou-se a banda centrada em 696 cm^{-1} , correspondente a absorções do anel aromático. Para as demais amostras, os espectros foram normalizadas com base na banda centrada em 1186 cm^{-1} , correspondente à ligação C-O do PPO. O cálculo do índice de carbonila foi feito à partir da razão da área da banda centrada em 1700 cm^{-1} pela área da banda centrada em 1186 cm^{-1} para as blendas e o PPO e 696 cm^{-1} para o HIPS.

6.2- Índice de amarelecimento

Para as análises de índice de amarelecimento foi utilizado o equipamento Macbeth Color-eye, nas condições de grau 10, iluminante C, Reflexão, programa Comcor MS1500 Plus e equação CIELAB (ASTM D 1925).

6.3- Espectroscopia Raman

As análises foram realizadas em um espectrômetro Raman da marca Bomen, modelo FT DA8 e detector InGaAs, laser de 1064 nm, sendo utilizadas 64 varreduras por amostra.

6.4- Fluorescência de ultravioleta

As análises de fluorescência foram feitas para verificar o fenômeno de transferência de energia das blendas que, no presente trabalho, apresentam quantidades de PPO de até 60%.

Para verificar a região de absorção dos polímeros e definir o comprimento de onda da luz excitante foram realizadas medidas de absorção de luz em um equipamento Hewlett Packard 8452 A. Para estas medidas utilizou-se filmes de aproximadamente 20 μm , obtidos de cortes longitudinais dos corpos de prova de impacto com o auxílio de um micrótomo Leica RM 2155 . As análises de fluorescência foram feitas diretamente dos corpos de prova de impacto em um AMINCO, modelo SPF-500 CTM, incidindo luz com comprimento de onda de 280 nm.

Capítulo V

Resultados e discussões

1 – Caracterização dos materiais de partida

Nas figuras de 21a a 21d é mostrada a dependência das propriedades mecânicas de impacto e tração com a fração em massa de PPO (W_{PPO}). Os valores destas propriedades correspondentes a cada amostra encontram-se na tabela 3.

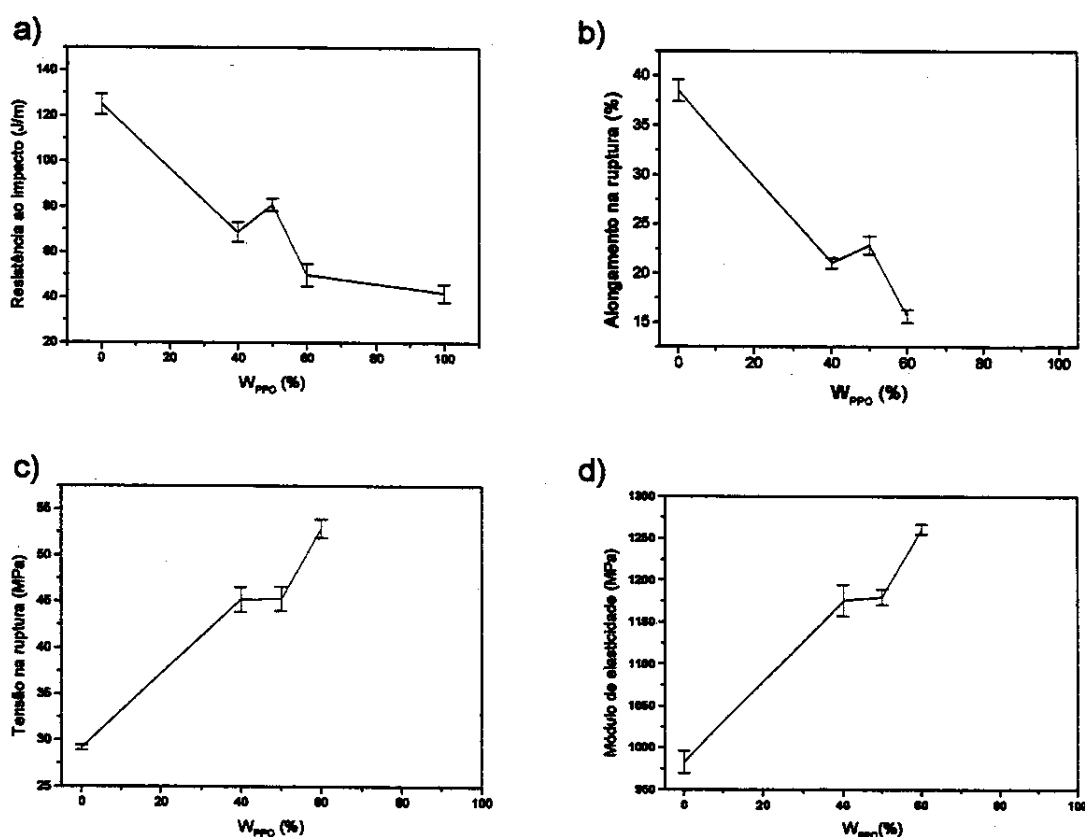


Figura 21: Propriedades das amostras de partida em função da composição – a) resistência ao impacto, b) alongamento na ruptura, c) resistência à tração, d) módulo de elasticidade em tração.

Nas figuras de 22a a 22d são mostrados os resultados da caracterização inicial em função da composição, obtidos nos ensaios de flexão, índice de amarelecimento e das análises termogravimétricas.

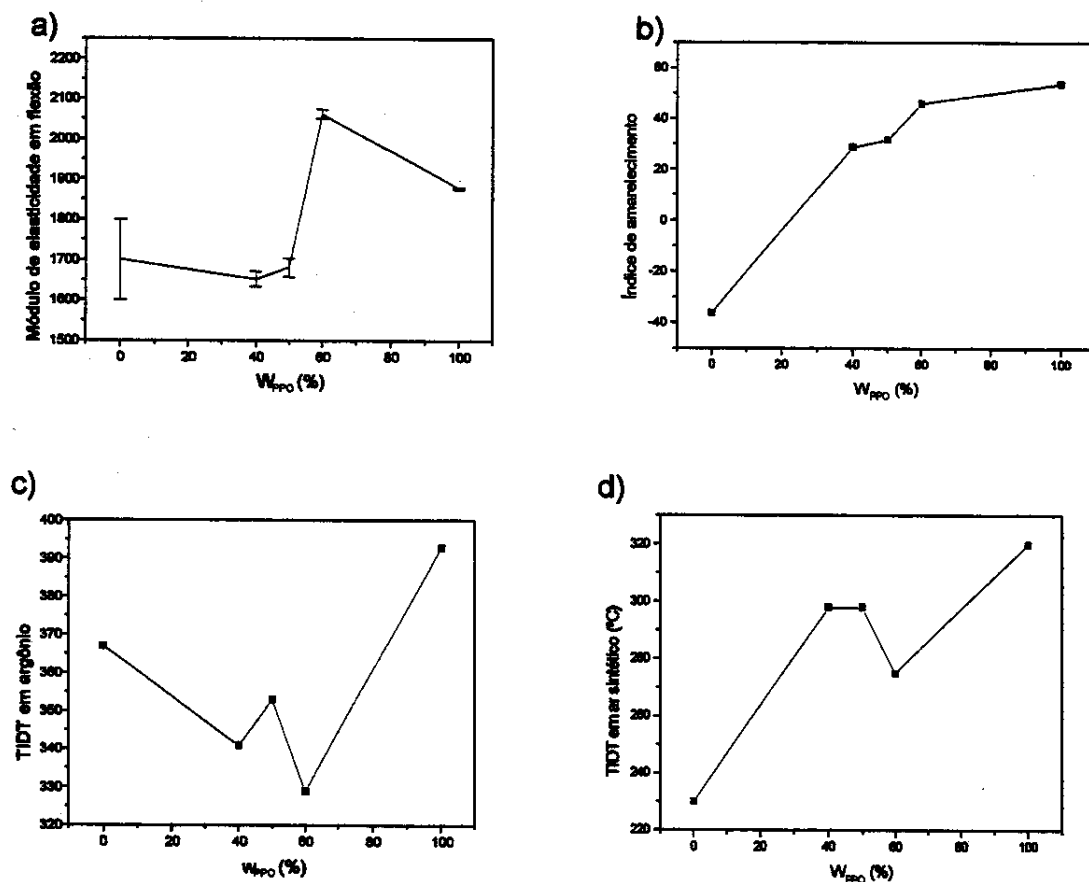


Figura 22: Propriedades das amostras de partida em função da composição – a) módulo de elasticidade de flexão, b) índice de amarelecimento, c) temperatura inicial de decomposição térmica em atmosfera inerte e d) temperatura de decomposição térmica em ar sintético.

Nas figuras 21a e 21b observa-se que as propriedades de resistência ao impacto e alongamento na ruptura tendem a diminuir com o aumento do conteúdo de PPO na amostra. Já a tensão na ruptura e o módulo de elasticidade (figuras 21c e 21d, respectivamente) aumentam com o teor de PPO. Este comportamento é resultado da introdução de cadeias de PPO, mais rígidas, na blenda.

Tabela 3: Propriedades físicas, químicas e mecânicas.

Propriedades	Amostras				
	HIPS	PPO40	PPO50	PPO60	PPO
Resistência Impacto (J/m)	125 ± 4	69 ± 4	81 ± 3	50 ± 5	42 ± 4
Along. Ruptura (%)	39 ± 1	21 ± 1	23 ± 1	15,7 ± 0,7	—
Resist. Tração (MPa)	29,2 ± 0,1	45,2 ± 0,5	45,3 ± 0,5	52,9 ± 0,4	—
Mod. Elast. Tração (MPa)	983 ± 5	1176 ± 7	1180 ± 4	1261 ± 3	—
Mod. Elast. Flexão (MPa)	1700 ± 100	1653 ± 19	1681 ± 23	2063 ± 12	1878 ± 3
T _g (°C)	104	139	143	164	220
Índice de amarelecimento	-36,11	28,91	31,70	46,05	53,89
TIDT* em Argônio	367	341	353	329	393
TIDT* em ar sintético	230	298	298	275	320

* = Temperatura inicial de decomposição térmica, obtida a partir de análises termogravimétricas.

As propriedades mecânicas, sobretudo os módulos de elasticidade de tração e flexão, diferem dos valores comerciais encontrados para este material (Guia de Propriedades GE Plastics). Estas diferenças ocorrem porque os ensaios mecânicos foram realizados em condições, como velocidade do ensaio, que permitissem avaliar as propriedades mecânicas tanto antes como depois do material ser envelhecido.

O módulo em flexão, figura 22a, praticamente não varia para as blendas contendo 40 e 50% em massa de PPO e para o HIPS, sendo cerca de 10% inferior ao módulo do PPO. A blenda com 60% de PPO apresenta o maior valor de módulo de flexão, comparativamente às demais blendas e polímeros de partida.

O índice de amarelecimento aumenta proporcionalmente com o teor de PPO, em virtude deste último apresentar cor amarela.

A temperatura inicial de decomposição térmica em atmosfera inerte é de 367 °C e 393 °C, para o HIPS e PPO, respectivamente. Isto indica que o PPO é mais estável termicamente que o HIPS. Entretanto, as blendas PPO/HIPS apresentam menor estabilidade térmica que os seus componentes puros,

indicando que as interações entre o PS e o PPO afetam o mecanismo de degradação térmica.

Em atmosfera oxidante, a estabilidade térmica aumenta com o teor de PPO. Este resultado sugere que o PPO estabiliza o HIPS frente à degradação termo-oxidativa. Excetuando as propriedades de módulo de flexão e TIDT em ar sintético, para todas as outras observou-se um desvio de comportamento para a blenda contendo 50% em massa de PPO.

A hipótese de que este desvio seja devido a erros na formulação das blends é descartada pelo fato de que nos resultados de índice de amarelecimento ocorre um desvio menor (figura 22b). Por ser uma medida espectroscópica, o índice de amarelecimento antes do envelhecimento deve ser proporcional ao conteúdo do polímero com cor amarela mais intensa, neste caso o PPO.

O comportamento diferenciado da blenda PPO50 sugere que na proporção de 50/50 possa haver diferenças de natureza microscópicas ou de interação entre os componentes que afetam propriedades macroscópicas como as mecânicas. Este mesmo comportamento é observado por (Tjong e Ke, 1996), que atribuem as diferenças como sendo resultante da dissipação de energia nos processos de formação de bandas de cisalhamento e cavitação da fase de polibutadieno.

A maior estabilidade térmica pode representar uma menor degradação durante o processamento que poderia causar uma diferenciação nas propriedades mecânicas do material.

1.1- Termogravimetria

As curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera inerte e oxidante são apresentadas na figura 23.

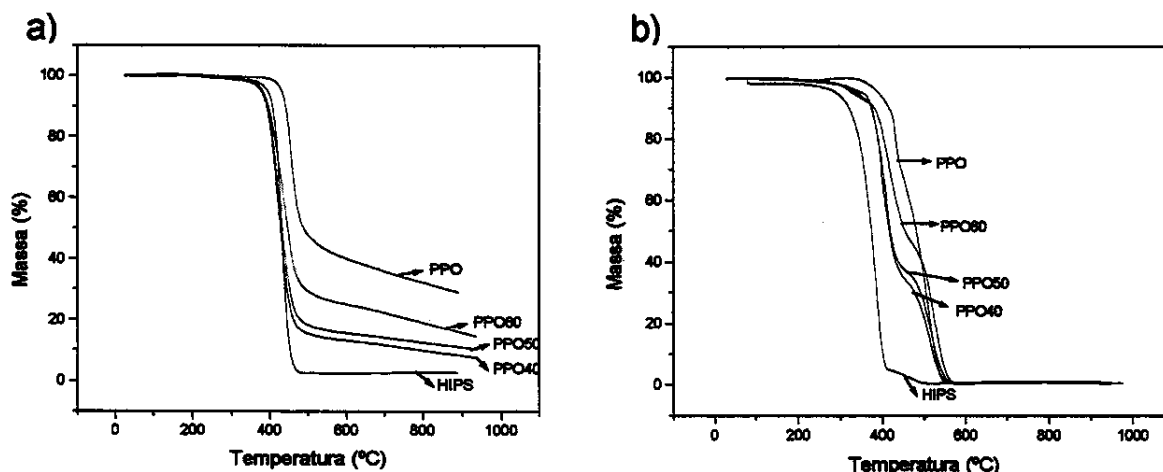


Figura 23: Análise termogravimétrica – a) atmosfera inerte e b) atmosfera oxidante.

Na figura 23a é possível observar que a amostra HIPS quando submetida ao aquecimento em atmosfera inerte se decompõe totalmente em produtos voláteis, pois nenhuma massa residual é verificada no final da análise. Este resultado está de acordo com o que foi discutido no capítulo I sobre a degradação do poliestireno via despolimerização, que resulta na formação do monômero estireno e outros compostos voláteis. Com relação às demais amostras, a formação de resíduos, na análise em atmosfera inerte, é proporcional ao conteúdo de PPO na amostra.

A formação de resíduos indica que a decomposição por despolimerização é menos relevante. No caso do PPO a decomposição térmica pode levar à abertura do anel, uma vez que as substituições no anel benzênico favorecem este mecanismo. Reações de reticulação envolvendo os grupos metilas também podem ocorrer.

Em atmosfera oxidante, para todas as amostras não se verifica a formação de resíduos, indicando que em presença de oxigênio, os produtos de oxidação formados são de baixa massa molar e voláteis. Resíduos como carbono grafite em atmosfera oxidante não são verificados, pois este em atmosfera oxidante resulta em gás carbônico.

A avaliação da estabilidade térmica por termogravimetria pode ser feita através da verificação da temperatura em que se inicia o processo de

decomposição da amostra (TIDT), assumida como sendo o ponto de desvio da linearidade correspondente a perda de massa devido a degradação do polímero (Dobkowski e Rudnik, 1997).

Observa-se (figura 23b) que durante o processo de decomposição em atmosfera oxidante ocorrem inflexões na curva correspondente à diminuição de massa em função da temperatura. Estas inflexões marcam os diferentes estágios de decomposição do material. Estes estágios podem ser melhor visualizados derivando-se as curvas termogravimétricas (figura 24).

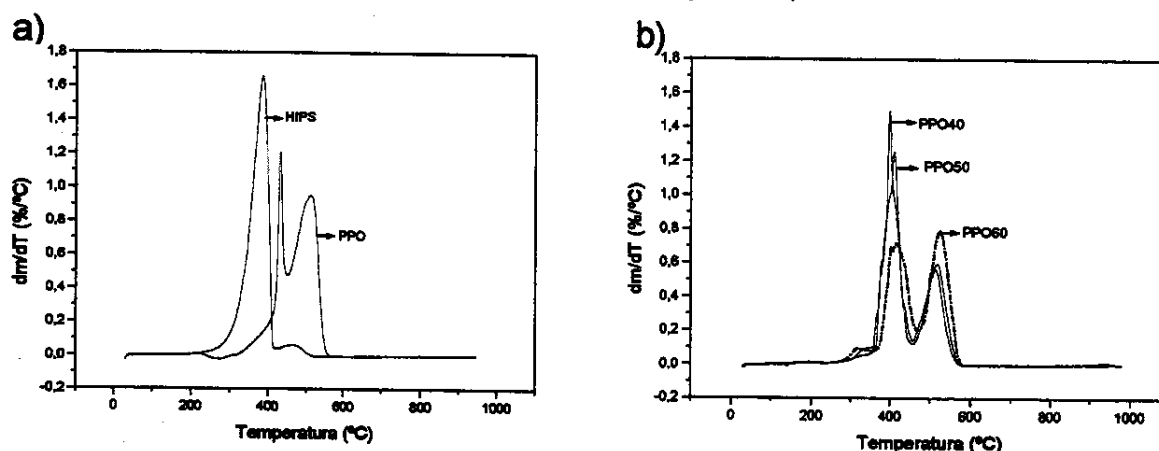


Figura 24: Curvas de dm/dT (atmosfera oxidante) em função da temperatura - a) polímeros PPO e HIPS e b) blendas.

A decomposição do HIPS ocorre em um estágio predominante (figura 24a), evidenciando que é devido principalmente por uma única sequência de reações. Nas condições experimentais utilizadas, a decomposição do HIPS apresenta taxa máxima a 386 °C, temperatura correspondente ao pico da curva dm/dT . Já a amostra PPO apresenta dois estágios principais de decomposição, o primeiro ocorre no intervalo de temperatura de 415 a 450 °C, com taxa máxima a 431 °C, o que significa que este processo é rápido. A perda de massa nesta etapa é em torno de 22 % da massa total do composto e pode estar associada à reação de perda de grupos metilas, uma vez que as metilas equivalem a 25 % da massa total do polímero. O segundo estágio ocorre em uma faixa maior de temperatura (450 a 570 °C), com taxa máxima a 511 °C.

A decomposição das blendas (figura 24b) ocorre em três estágios diferenciados. As blendas PPO40 e PPO50 apresentam um comportamento bastante similar. A diferenciação ocorre principalmente no primeiro estágio de decomposição da blenda PPO50, o qual é bem menos intenso para as outras blendas.

A blenda PPO60 é a que apresenta a menor temperatura de decomposição termooxidativa e os dois últimos estágios de decomposição são bastante similares, diferenciando-se das outras.

1.2- Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Uma forma de avaliar a miscibilidade de uma blenda é através da análise de suas transições vítreas. Quando uma blenda binária apresenta duas transições vítreas em temperaturas idênticas às dos componentes puros, significa que esta blenda é totalmente imiscível (Paul e Newman, 1979).

O fato de haver duas transições vítreas em temperaturas deslocadas com relação aos componentes puros, significa a existência de certa miscibilidade entre os componentes e esta blenda pode ser considerada parcialmente miscível. Nesta situação cada transição vítrea corresponde a uma fase do sistema. Cada fase possui os dois componentes, porém com a predominância de um deles. Assim, cada fase do sistema pode ser considerada como uma blenda miscível, cuja composição é proporcional ao grau de deslocamento da transição vítrea com relação ao componente puro. Por outro lado, blendas que apresentam apenas uma transição vítrea são consideradas miscíveis (Paul e Newman, 1979).

Para as blendas PPO/HIPS as curvas de DSC na faixa de temperatura de -25°C a 250°C são apresentadas na figura 25. A transição vítrea correspondente à fase de polibutadieno não aparece, pois ocorre em temperaturas em torno de -80°C .

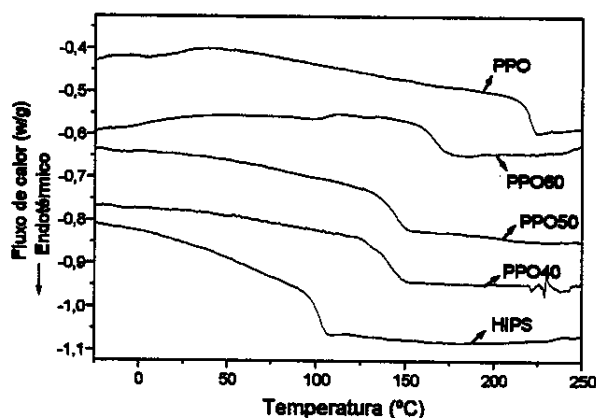


Figura 25: Curvas de DSC à taxa de aquecimento de 20°C/min.

Observa-se que as blendas PPO/HIPS apresentam uma única transição vítrea na faixa de temperatura analisada, intermediária às transições dos componentes puros.

A ocorrência de apenas uma transição vítrea indica que os componentes PS e PPO são miscíveis.

Para blendas miscíveis, a dependência da temperatura de transição vítrea pode ser descrita, pela equação de FOX (5) (Paul e Newman, 1989):

$$1/Tg_b = w_1/Tg_1 + W_2/Tg_2 \quad (5)$$

onde: Tg_b = temperatura de transição vítrea da blenda

Tg_1 = temperatura de transição vítrea do componente 1

Tg_2 = temperatura de transição vítrea do componente 2

W_1 = proporção do componente 1

W_2 = proporção do componente 2

Na tabela 4 e na figura 26 encontram-se as temperaturas de transição vítrea obtidas experimentalmente e calculadas pela equação de FOX para as blendas.

Tabela 4: Transições vítreas das amostras.

Amostras	Valor experimental da Tg (°C)	Valor teórico da Tg (°C)
HIPS	104	104
PPO40	139	132
PPO50	143	141
PPO60	164	152
PPO	220	220

Observa-se que os valores experimentais são muito similares aos teóricos, apresentando valores um pouco maiores para as blendas PPO40 e PPO60. Estes desvios podem ser resultantes de erros durante a formulação das blendas, onde o conteúdo de PPO pode ter sido maior ou até mesmo pelo fato das blendas apresentarem uma pequena fração de fase dispersa de polibutadieno, o que não é previsto pela equação de FOX.

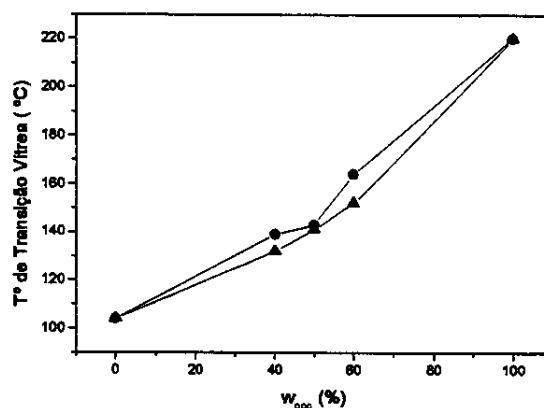


Figura 26: Temperaturas de transição vítrea calculadas, segundo a equação de FOX (■) e obtidas experimentalmente (●).

2- Envelhecimento térmico e fotoquímico

Conjuntos de corpos de prova de HIPS, PPO e suas blendas submetidas ao envelhecimento térmico e fotoquímico foram retirados a diferentes tempos de exposição. A extensão da degradação foi avaliada a partir da determinação de

propriedades mecânicas, físicas e químicas, sendo os resultados apresentados nos próximos tópicos.

2.1- Ensaios mecânicos

2.1.1- Resistência ao impacto

A resistência ao impacto em função do tempo de envelhecimento térmico e fotoquímico é apresentada nas tabelas 5 e 6. Na figura 27 é mostrada a razão entre a resistência ao impacto no tempo t e no tempo zero ($RI(t_n)/RI(t_0)$).

Tabela 5: Resistência ao impacto (J/m) em função do tempo de envelhecimento térmico.

Amostra	Envelhecimento térmico					
	0	48 h	168 h	1397 h	2900 h	6990 h
HIPS	125 ± 4	119 ± 6	115 ± 4	102 ± 3	106 ± 4	49 ± 2
PPO40	69 ± 4	66 ± 4	76 ± 1	62 ± 4	71 ± 1	65 ± 2
PPO50	81 ± 3	82 ± 3	76 ± 6	76 ± 3	75 ± 4	68 ± 3
PPO60	50 ± 5	56 ± 6	43 ± 4	40 ± 4	36 ± 4	22 ± 1
PPO	42 ± 4	44 ± 3	42 ± 3	38 ± 2	33 ± 1	23 ± 2

Tabela 6: Resistência ao impacto (J/m) em função do tempo de envelhecimento fotoquímico.

Amostra	Envelhecimento fotoquímico					
	0	48 h	168 h	672 h	1440 h	2928 h
HIPS	125 ± 4	90 ± 6	81 ± 3	71 ± 4	74 ± 3	45 ± 3
PPO40	69 ± 4	71 ± 5	61 ± 4	51 ± 4	57 ± 2	51 ± 2
PPO50	81 ± 3	77 ± 3	67 ± 2	64 ± 2	62 ± 3	55 ± 1
PPO60	50 ± 5	47 ± 6	26 ± 3	13 ± 1	26 ± 4	20 ± 0
PPO	42 ± 4	49 ± 3	35 ± 2	24 ± 2	34 ± 4	21 ± 2

A representação ($RI(t_n)/RI(t_0)$) permite uma melhor comparação entre os resultados, uma vez que em todas as amostras a variação de propriedade tem como referência o valor inicial, igual a 1.

As primeiras horas de envelhecimento fotoquímico são marcadas por variações intensas de resistência ao impacto (tabela 6 e figura 27b). Após 168 h

de experimento, a variação de propriedades ocorre a uma taxa bem menor, enquanto que no envelhecimento térmico observa-se uma tendência contínua de queda da resistência ao impacto, independente da composição das amostras (figura 27a).

Para tempos similares de exposição, o envelhecimento fotoquímico acarretou em mudanças mais pronunciadas na resistência ao impacto do que o envelhecimento térmico para todas as amostras analisadas. Apesar do envelhecimento fotoquímico mostrar-se mais agressivo, observa-se praticamente a mesma ordem de preservação da resistência ao impacto para os dois casos: PPO40 > PPO50 > PPO > PPO60 > HIPS para o térmico e PPO40 > PPO50 > PPO > HIPS ~ PPO60. O comportamento das blendas PPO40 e PPO50 é bastante similar, enquanto que para a blenda PPO60 observa-se uma intensa perda de resistência ao impacto comparável ao HIPS.

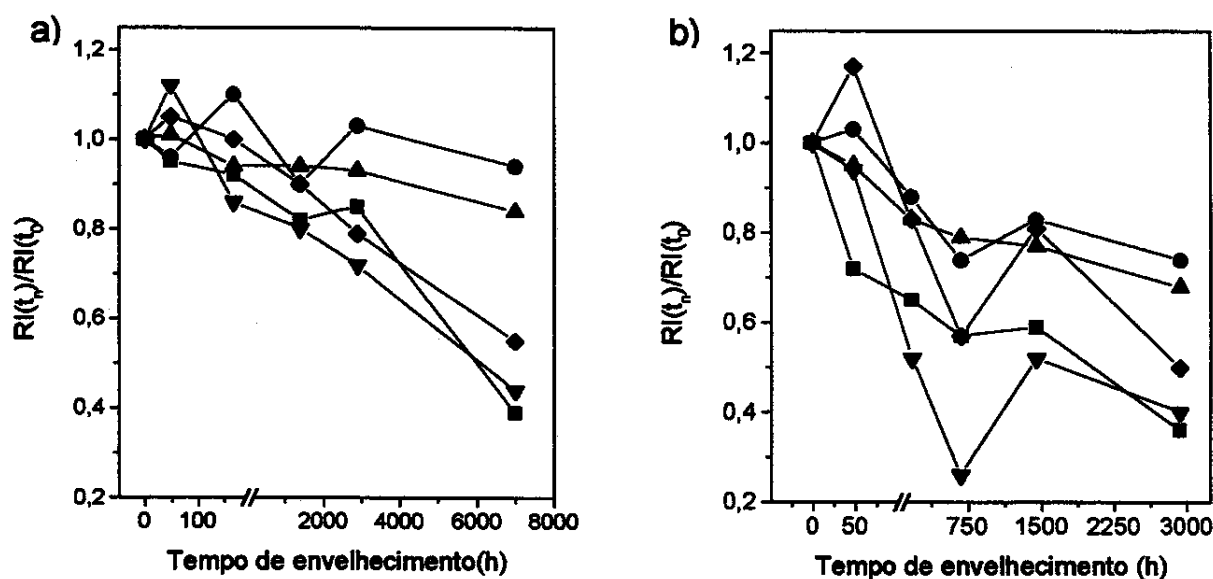


Figura 27: Razão entre a resistência ao impacto no tempo t_n e no tempo zero, $RI(t_n)/RI(t_0)$ para HIPS (■), PPO40 (●), PPO50 (▲), PPO60 (▼) e PPO (◆), em função do tempo de envelhecimento: a) térmico e b) fotoquímico.

Para a amostra HIPS, é comum na literatura atribuir-se a perda brusca de propriedades mecânicas do material nas primeiras horas de envelhecimento à degradação da fase de polibutadieno (Prasad e Singh, 1998). Porém, uma

afirmação desta natureza não pode ser feita com base apenas em ensaios mecânicos. Uma discussão mais aprofundada deste tema é reservada ao item onde utilizou-se a técnica de FT-Raman no estudo do comportamento degradativo da fase de polibutadieno (página 78).

Na figura 28 é mostrada a dependência da razão $RI(t_n)/RI(t_0)$ em função da fração em massa de PPO (w_{PPO} %) para tempos similares de envelhecimento térmico (2900 h) e fotoquímico (2928 h).

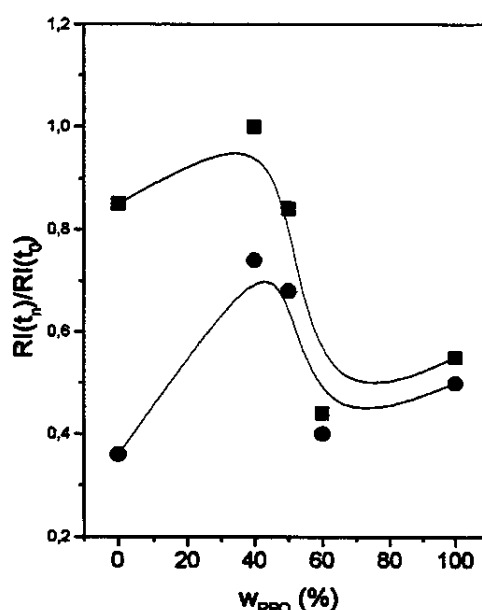


Figura 28: Razão entre a resistência ao impacto no tempo t_n e no tempo zero, $RI(t_n)/RI(t_0)$ em função da composição das amostras para tempos similares em envelhecimento: (■) térmico (2900 h) e (●) fotoquímico (2928 h).

A resistência ao impacto apresenta o mesmo comportamento com a composição das amostras, independentemente do modo de envelhecimento. Comportamento similar foi observado para outros tempos, sugerindo que a modificação de propriedades independe também do tempo de envelhecimento, sendo determinado pela composição da amostra.

Observa-se que mesmo em tempos elevados de envelhecimento, a PPO50 continua apresentando, a maior resistência ao impacto entre as blendas (tabelas 5 e 6).

A comparação dos efeitos dos dois métodos de envelhecimentos na resistência ao impacto para cada amostra é apresentada nas figura 29 a 31.

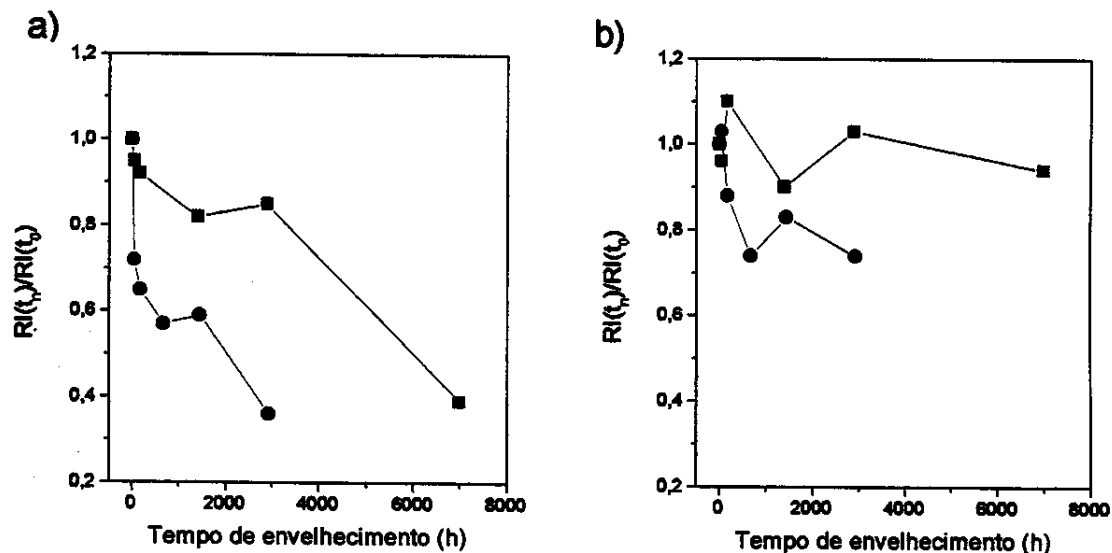


Figura 29: Razão entre a resistência ao impacto no tempo t_n e no tempo zero, $RI(t_n)/RI(t_0)$ em função do tempo e modo de envelhecimento térmico (■) e fotoquímico (●), para: a) HIPS e b) PPO40.

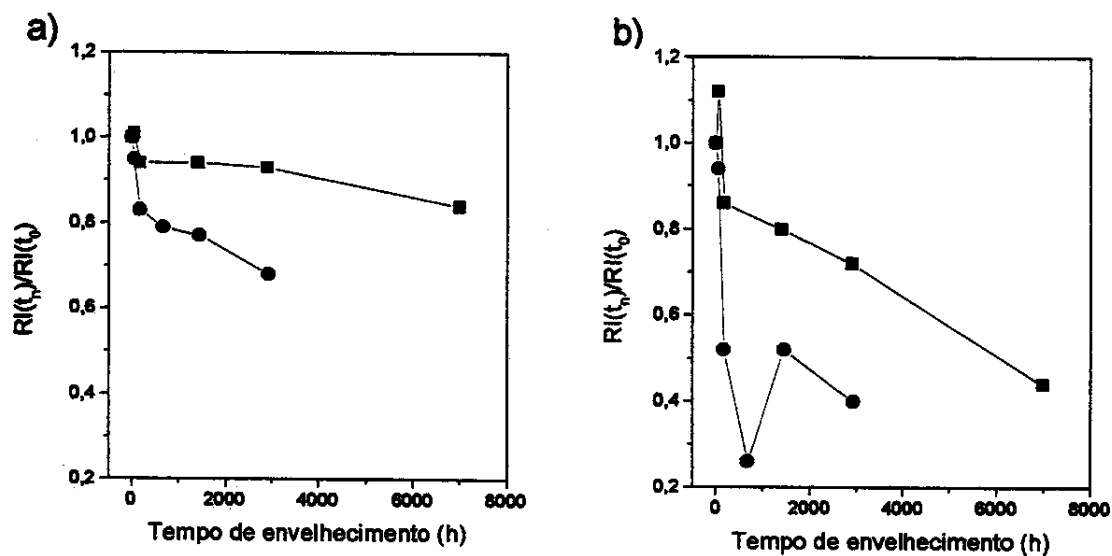


Figura 30: Razão entre a resistência ao impacto no tempo t_n e no tempo zero, $RI(t_n)/RI(t_0)$ em função do tempo e modo de envelhecimento térmico (■) e fotoquímico (●), para: a) PPO50 e b) PPO60.

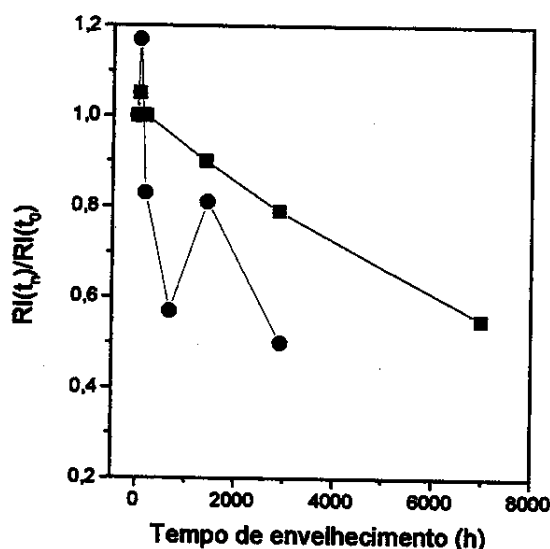


Figura 31: Razão entre a resistência ao impacto no tempo t_n e no tempo zero, $RI(t_n)/RI(t_0)$ em função do tempo e modo de envelhecimento térmico (■) e fotoquímico (●), para o PPO.

Nos gráficos apresentados nas figuras de 29 a 31, fica mais evidente que o envelhecimento fotoquímico provocou diminuição mais acentuada da resistência ao impacto do que o envelhecimento térmico, em tempos de exposição similares.

Para as blendas PPO40 e PPO50, o envelhecimento térmico provoca apenas pequenas alterações na resistência ao impacto, sendo que para 6990 h de exposição, observou-se somente uma redução de 6% para a blenda PPO40 (figura 29b) e de 16% para a PPO50 (figura 30a). Para as amostras HIPS, PPO60 e PPO, as variações da resistência ao impacto com o tempo mais acentuadas (figuras 29a, 30b e 31). Ainda para estas últimas amostras observou-se valores similares para esta propriedade em 6990 h de envelhecimento térmico e 2928 h de envelhecimento fotoquímico.

2.1.2- Ensaios de tração

Dos ensaios de tração três propriedades mecânicas foram escolhidas para o acompanhamento da degradação, alongamento na ruptura, resistência à tração e módulo de elasticidade.

2.1.2.1- Alongamento na ruptura

As tabelas 7 e 8 e a figura 32 mostram o comportamento do alongamento na ruptura para amostras submetidas a diferentes tempos de envelhecimentos térmico e fotoquímico, na forma de valor absoluto e da razão desta propriedade no tempo t_n e no tempo inicial ($AR(t_n)/AR(t_0)$), respectivamente.

Tabela 7: Alongamento na ruptura (%) em função do tempo de envelhecimento térmico.

Amostra	Envelhecimento térmico					
	0	48 h	168 h	1397 h	2900 h	6990 h
HIPS	39 ± 1	27 ± 2	26 ± 1	23 ± 1	19,7 ± 0,8	13,0 ± 0,8
PPO40	21 ± 1	21 ± 1	20,0 ± 0,6	18 ± 1	15,3 ± 0,6	12,8 ± 0,4
PPO50	22,9 ± 0,9	21,1 ± 0,4	20,4 ± 0,3	17 ± 1	20,4 ± 0,6	18,2 ± 0,8
PPO60	15,7 ± 0,7	13 ± 1	11,5 ± 0,8	8,0 ± 0,4	8,4 ± 0,2	6,0 ± 0,2

Tabela 8: Alongamento na ruptura (%) em função do tempo de envelhecimento fotoquímico.

Amostra	Envelhecimento fotoquímico					
	0	48 h	168 h	672 h	1440 h	2928 h
HIPS	39 ± 1	9,3 ± 0,9	3,1 ± 0,1	6,9 ± 0,1	5,7 ± 0,1	5,5 ± 0,1
PPO40	21 ± 1	20,0 ± 0,1	7,7 ± 0,9	9,3 ± 0,2	10,7 ± 0,4	7,5 ± 0,4
PPO50	22,9 ± 0,9	17 ± 1	14,8 ± 0,8	13,6 ± 0,8	13,6 ± 0,4	10,5 ± 0,4
PPO60	15,7 ± 0,7	7,7 ± 0,9	4,5 ± 0,3	7,3 ± 0,6	6,6 ± 0,1	6,4 ± 0,1

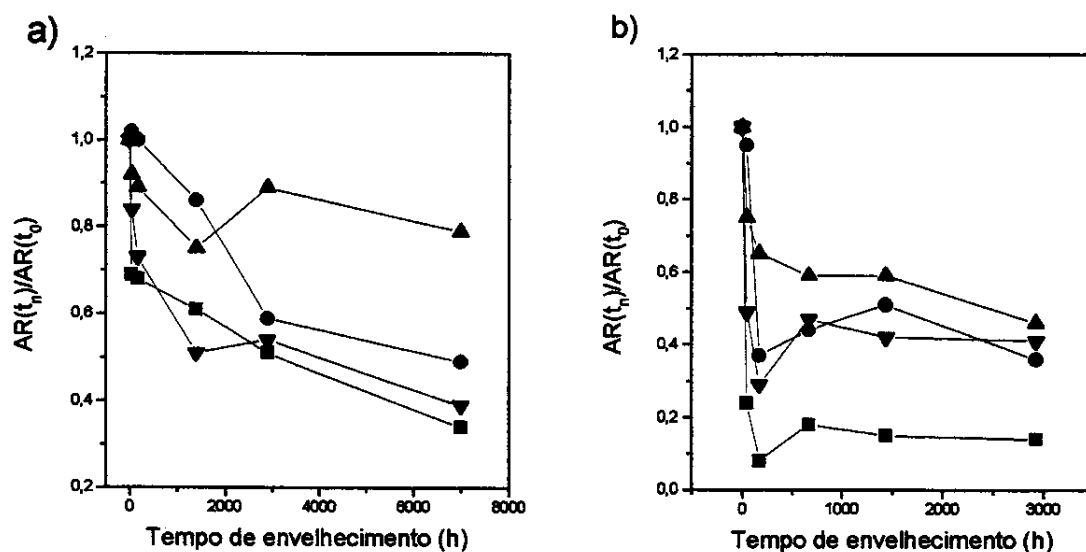


Figura 32: Razão entre o alongamento na ruptura no tempo t e no tempo zero ($AR(t_n)/AR(t_0)$) para o HIPS (■), PPO40 (●), PPO50 (▲) e PPO60 (▼), em função do tempo de envelhecimento: a) térmico e b) fotoquímico.

Assim como observado para a propriedade de resistência ao impacto, tanto no envelhecimento térmico como no fotoquímico, a amostra de HIPS foi a que apresentou uma diminuição mais acentuada da propriedade de alongamento na ruptura, principalmente nas primeiras horas do processo, mantendo um declínio regular após 48 h de envelhecimento térmico e uma certa constância no envelhecimento fotoquímico após este mesmo período de tempo.

No caso das blendas, a exemplo da resistência ao impacto, a blenda PPO60 foi a mais afetada pelo envelhecimento térmico, apresentando variações de alongamento maior que as demais blendas.

A partir da figura 32 é possível estabelecer a ordem de preservação ou retenção do alongamento na ruptura para o envelhecimento térmico: PPO50 > PPO40 > PPO60 > HIPS e para o envelhecimento fotoquímico: PPO50 > PPO40 ~ PPO60 > HIPS.

A principal diferença entre o comportamento do alongamento na ruptura em relação à resistência ao impacto ocorre para a blenda PPO40, para a qual são observadas variações mais acentuadas do que para a PPO50 no envelhecimento

térmico. No envelhecimento fotoquímico, o comportamento do alongamento na ruptura das blendas em função do tempo é similar.

A exemplo da resistência ao impacto, o alongamento na ruptura para a blenda PPO50 mostrou-se pouco afetado no envelhecimento térmico, apresentando variações mais bruscas apenas nas primeiras horas de envelhecimento fotoquímico.

A influência dos dois métodos de envelhecimento sobre o alongamento na ruptura para cada amostra é melhor visualizada nas figuras 33 e 34.

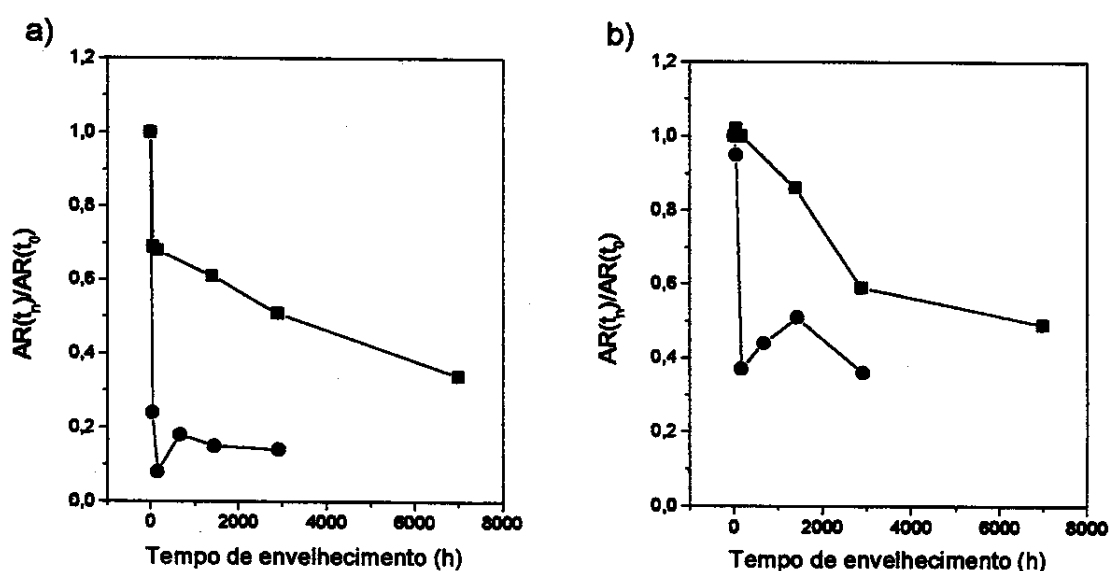


Figura 33: Razão entre o alongamento na ruptura no tempo t_n e no tempo zero, $AR(t_n)/AR(t_0)$ em função do tempo e modo de envelhecimento térmico (■) e fotoquímico (●), para: a) HIPS e b) PPO40.

Para o HIPS, o comportamento do alongamento na ruptura nos dois métodos de envelhecimento é bem diferenciado. No envelhecimento fotoquímico, ocorre uma queda brusca nas primeiras horas, apresentando posteriormente pequenas variações desta propriedade, enquanto no envelhecimento térmico ocorre uma diminuição progressiva (figura 33a).

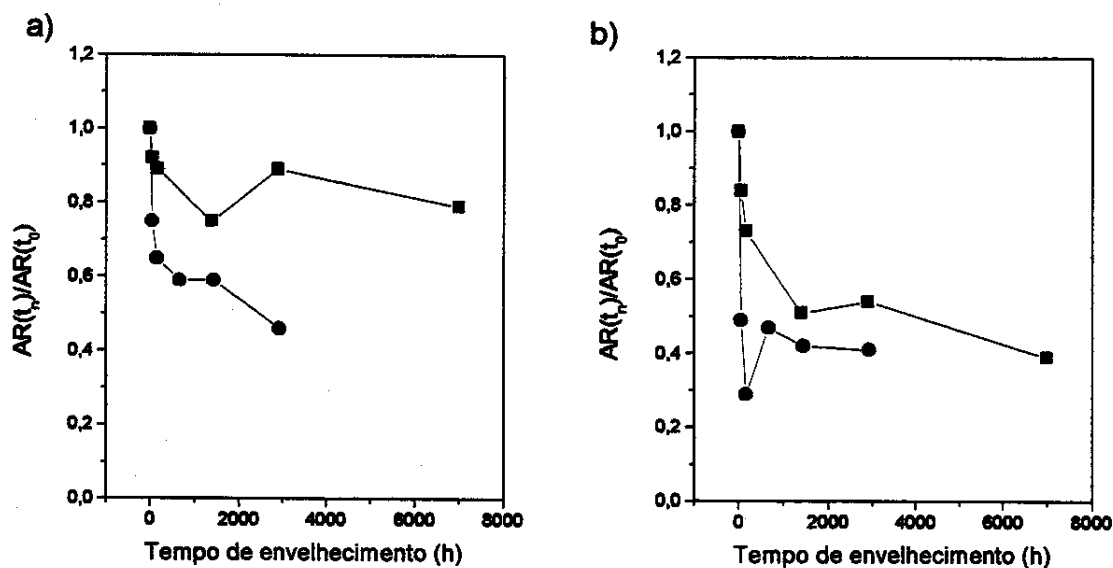


Figura 34: Razão entre o alongamento na ruptura no tempo t_n e no tempo zero, $AR(t_n)/AR(t_0)$ em função do tempo e modo de envelhecimento térmico (■) e fotoquímico (●), para: a) PPO50 e b) PPO60.

A diminuição de alongamento na ruptura pode ser reflexo de reações químicas no material, como reticulações, que restringem a movimentação das cadeias, tornando o material mais quebradiço. As duplas ligações C=C da fase de polibutadieno seriam, a princípio, pontos onde poderia ocorrer estas reticulações (Piton e Rivaton, 1996). Fenômenos de relaxações de tensão também podem afetar o alongamento na ruptura. Além disso, a modificação química da superfície pode resultar em fragilização do material, resultando na formação de microfibrilações durante o estiramento da amostra no ensaio de tração, as quais se propagam até a fratura.

Para a blenda PPO40, o comportamento do alongamento na ruptura é bastante similar, sendo o envelhecimento fotoquímico mais agressivo (figura 33b).

No caso da blenda PPO50, a exemplo do que acontece para a resistência ao impacto, o envelhecimento térmico afeta muito pouco o alongamento na

ruptura, enquanto que para o envelhecimento fotoquímico ocorre uma progressiva diminuição desta propriedade (figura 34a).

Já para a blenda PPO60 não há diferenças acentuadas do alongamento na ruptura para o envelhecimento térmico e fotoquímico (figura 34b).

2.1.2.2- Resistência à tração na ruptura

Esta propriedade reflete a capacidade de um material em suportar tensões antes da ruptura. Processos degradativos, como a cisão de cadeias poliméricas, podem alterar esta propriedade. Os dados sobre a variação desta propriedade em função do tempo de envelhecimento térmico e fotoquímico são apresentados nas tabelas 9 e 10 e na figura 35.

Tabela 9: Resistência à tração (MPa) em função do tempo de envelhecimento térmico.

Amostra	Envelhecimento térmico					
	0	48 h	168 h	1397 h	2900 h	6990 h
HIPS	29,2 ± 0,3	28 ± 1	28,2 ± 0,3	27,0 ± 0,5	26,1 ± 0,7	28,8 ± 0,5
PPO40	45 ± 1	44 ± 3	47 ± 3	52 ± 3	54,7 ± 0,8	55,4 ± 0,1
PPO50	45 ± 1	45,3 ± 0,8	45 ± 2	49 ± 3	47,5 ± 0,9	53 ± 1
PPO60	53 ± 1	54 ± 2	56 ± 6	71 ± 3	72 ± 2	63 ± 1

Tabela 10: Resistência à tração (MPa) em função do tempo de envelhecimento fotoquímico.

Amostra	Envelhecimento fotoquímico					
	0	48 h	168 h	672 h	1440 h	2928 h
HIPS	29,2 ± 0,3	24,2 ± 0,4	23,3 ± 0,7	23,1 ± 0,6	22,4 ± 0,9	23,6 ± 0,2
PPO40	45 ± 1	44 ± 1	42 ± 2	49,5 ± 0,8	47 ± 2	50,0 ± 0,3
PPO50	45 ± 1	45 ± 3	44 ± 1	44 ± 2	42,3 ± 0,8	48 ± 2
PPO60	53 ± 1	61 ± 3	63,6 ± 0,5	62 ± 2	64 ± 1	62,4 ± 0,4

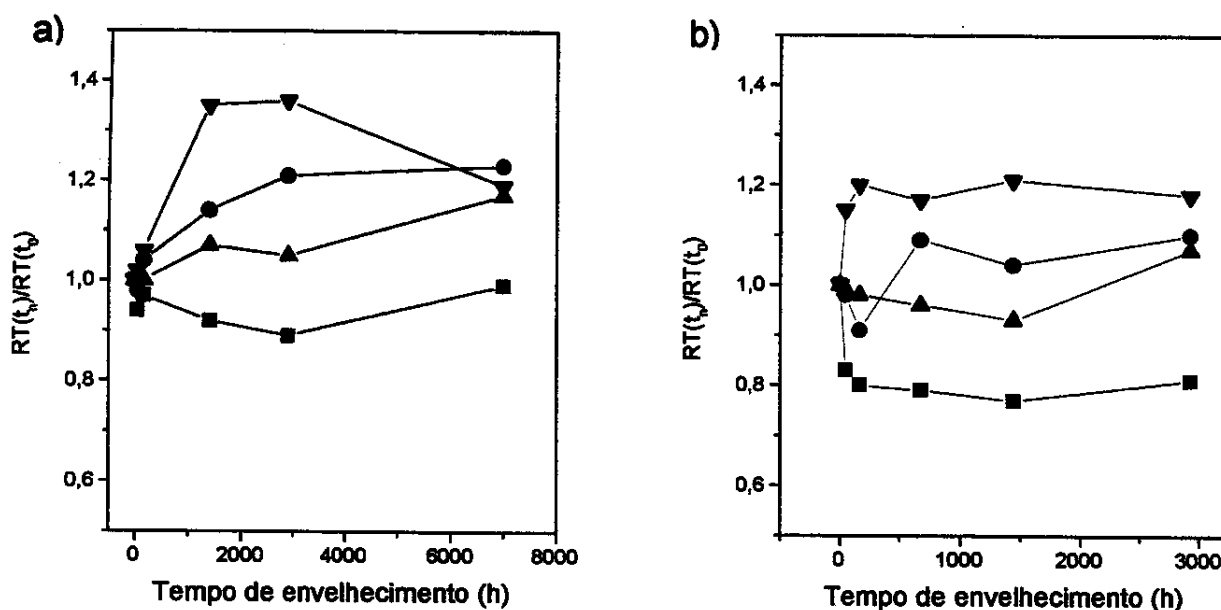


Figura 35: Razão entre a resistência à tração no tempo (t) e no tempo zero $RT(t)/RT(0)$ para: HIPS (■), PPO40 (●), PPO50 (▲) e PPO60 (▼), em função do tempo de envelhecimento: a) térmico e b) fotoquímico.

Em comparação às propriedades mecânicas de resistência ao impacto e alongamento na ruptura, a resistência à tração mostrou-se menos afetada pelo envelhecimento. No envelhecimento térmico, a blenda PPO60 apresentou uma variação mais acentuada na resistência à tração, de forma análoga ao observado para o alongamento na ruptura. Após 3000 h de envelhecimento há uma diminuição acentuada de resistência à tração e experimentalmente a ruptura é marcada por uma total perda de consistência desta amostra.

A amostra PPO40 apresentou um pequeno aumento de resistência à tração, principalmente nas primeiras horas de envelhecimento térmico. A blenda PPO50 praticamente manteve a propriedade constante e a amostra HIPS apresentou uma pequena diminuição.

No envelhecimento fotoquímico não há variação da resistência ao impacto para as blendas PPO40 e PPO50 em função do tempo. No caso das amostras HIPS e PPO60, verifica-se uma variação mais acentuada apenas nas primeiras horas de envelhecimento, mantendo valores aproximadamente constantes em

tempos maiores. No HIPS, a variação diminui, enquanto que na blenda PPO60, as primeiras horas são marcadas por um aumento.

As variações mais intensas nas primeiras horas de envelhecimento podem ser atribuídas a efeitos de relaxações de tensão.

Com base na hipótese de que o alongamento na ruptura é afetado pelos defeitos superficiais e que a resistência à tração represente o comportamento do material como um todo e no fato de que a resistência à tração não apresenta variações com o envelhecimento sugere que o interior do material não seja afetado de maneira intensa, considerando o intervalo de tempo do experimento. Esta propriedade deve sofrer uma diminuição significativa apenas em elevados tempos de envelhecimento, quando o material estiver em estágio de degradação avançada.

2.1.2.3- Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade é a propriedade mecânica obtida em ensaios de tração que reflete a resistência do material frente a deformação, sendo calculado a partir da razão entre a tensão e a deformação medida durante o ensaio de tração, em uma faixa de deformação, onde esta razão é constante. As tabelas 11 e 12 e a figura 36, mostram o módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento térmico e fotoquímico.

Tabela 11: Módulo de elasticidade (MPa) em tração em função do tempo de envelhecimento térmico.

Amostra	Envelhecimento térmico					
	0	48 h	168 h	1397 h	2900 h	6300 h
HIPS	983 ± 6	1043 ± 12	1072 ± 5	1045 ± 16	1048 ± 12	1166 ± 12
PPO40	1176 ± 6	1196 ± 14	1246 ± 6	1257 ± 6	1249 ± 6	1266 ± 4
PPO50	1180 ± 4	1205 ± 8	1247 ± 8	1246 ± 14	1246 ± 14	1270 ± 11
PPO60	1261 ± 2	1311 ± 7	1334 ± 5	1335 ± 11	1346 ± 11	1383 ± 18

Tabela 12: Módulo de elasticidade (MPa) em tração em função do tempo de envelhecimento fotoquímico.

Amostra	Envelhecimento fotoquímico					
	0	48 h	168 h	672 h	1440 h	2928 h
HIPS	983 ± 6	1044 ± 9	1094 ± 14	1062 ± 6	1014 ± 9	1050 ± 7
PPO40	1176 ± 8	1191 ± 1	1222 ± 10	1258 ± 3	1218 ± 6	1253 ± 6
PPO50	1180 ± 4	1203 ± 7	1232 ± 7	1268 ± 3	1214 ± 6	1266 ± 11
PPO60	1261 ± 2	1303 ± 12	1330 ± 13	1312 ± 7	1325 ± 9	1336 ± 7

Nos dois métodos de envelhecimento, as amostras apresentaram um pequeno aumento do módulo de elasticidade nas primeiras horas, mostrando após, pequenas variações, que em alguns casos estão dentro do erro experimental (tabelas 11 e 12). Apenas para o envelhecimento térmico a amostra HIPS apresentou uma maior variação em tempos de envelhecimento mais longos.

Pode-se notar ainda, que as blendas PPO40 e PPO50 apresentaram um comportamento praticamente idêntico para os dois métodos de envelhecimento.

O aumento do módulo elástico nas primeiras horas de envelhecimento reflete o mesmo fenômeno que ocasiona a variação das demais propriedades mecânicas, ocasionado por possíveis relaxações do material. Reticulações no material também podem provocar aumento desta propriedade.

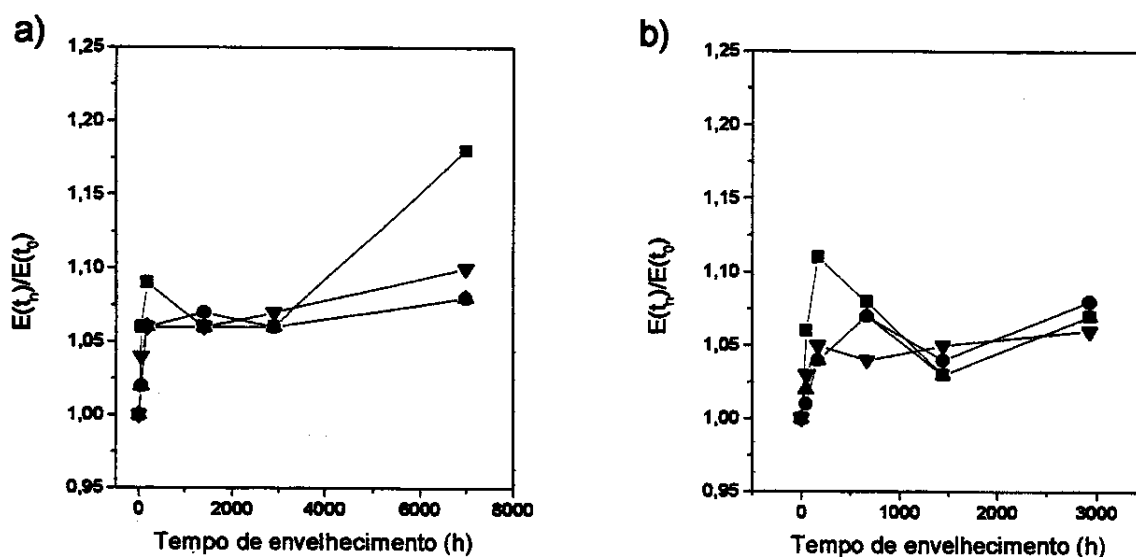


Figura 36: Razão entre o módulo de elasticidade em tração no tempo t_n e tempo zero $E(t_n)/E(t_0)$ para o: HIPS (■), PPO40 (●), PPO50 (▲) e PPO60 (▼), em função do tempo de envelhecimento: a) térmico e b) fotoquímico.

É interessante observar que o envelhecimento térmico influenciou mais o módulo do que o envelhecimento fotoquímico, sendo que a amostra HIPS foi a mais afetada. Com relação às blendas, a PPO60 mais uma vez foi a que apresentou maior variação de propriedade.

2.1.3- Ensaio de flexão

2.1.3.1- Módulo de elasticidade

Assim como nos ensaios de tração é possível obter o módulo de elasticidade em flexão. O módulo em função do tempo de envelhecimento térmico e fotoquímico é apresentado nas tabelas 13 e 14. Na figura 37 é apresentada a razão entre o módulo de flexão no tempo t_n e no tempo zero $E(t_n)/E(t_0)$.

No envelhecimento térmico, a modificação mais significativa do módulo de flexão ocorreu para a amostra PPO, verificando-se um aumento na fase inicial do envelhecimento, com posterior diminuição em tempos mais longos. Já as blendas, apresentaram um aumento mais pronunciado nas primeiras horas, com tendência estável em tempos maiores.

Tabela 13: Módulo de elasticidade em flexão (MPa) em função do tempo de envelhecimento térmico.

Amostra	Envelhecimento térmico				
	0	168 h	1397 h	2900 h	6990 h
HIPS	2059 ± 100	2010 ± 23	1721 ± 22	1699 ± 37	1869 ± 70
PPO40	1653 ± 19	2047 ± 16	2082 ± 18	2063 ± 23	2018 ± 43
PPO50	1681 ± 23	2113 ± 16	2100 ± 7	2101 ± 24	2072 ± 22
PPO60	2063 ± 5	2502 ± 44	2501 ± 20	2504 ± 32	2535 ± 112
PPO	1878 ± 3	1982 ± 56	2003 ± 64	2765 ± 135	1919 ± 196

Para o HIPS, as primeiras horas de envelhecimento ocasionaram uma pequena diminuição do módulo, com relativa constância a tempos maiores.

O comportamento das amostras no envelhecimento fotoquímico foi bastante similar ao térmico, porém com oscilações de valores em função do tempo de

envelhecimento, maiores que no térmico. Estas oscilações podem estar refletindo apenas o erro elevado destas medidas (tabela 14).

Tabela 14: Módulo de elasticidade em flexão (MPa) em função do tempo de envelhecimento fotoquímico.

Amostra	Envelhecimento fotoquímico					
	0	48 h	168 h	672 h	1440 h	2928 h
HIPS	2059 ± 100	1956 ± 94	1177 ± 184	1692 ± 36	1845 ± 97	1666 ± 46
PPO40	1653 ± 19	1740 ± 11	2017 ± 18	1859 ± 29	2233 ± 16	1937 ± 29
PPO50	1681 ± 23	1756 ± 27	1964 ± 22	1864 ± 4	2311 ± 8	1999 ± 25
PPO60	2063 ± 5	2230 ± 32	2299 ± 59	2104 ± 74	2792 ± 110	2273 ± 43
PPO	1878 ± 3	1488 ± 61	1459 ± 115	1421 ± 110	2190 ± 100	1938 ± 70

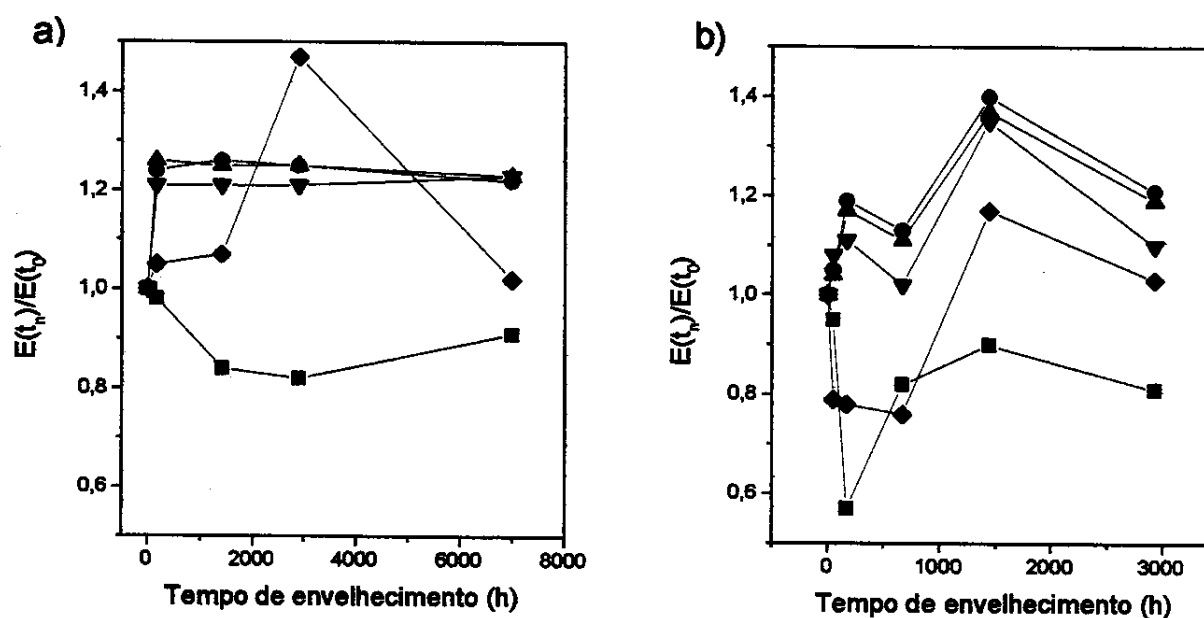


Figura 37: Razão entre o módulo de elasticidade de tração no tempo t e no tempo zero $E(t)/E(0)$ para o: HIPS (■), PPO40 (●), PPO50 (▲), PPO60 (▼) e PPO (◆), em função do tempo de envelhecimento: a) térmico e b) fotoquímico.

De um modo geral, as amostras apresentaram um aumento do módulo nas primeiras horas de envelhecimento e diminuição em tempos maiores, o que torna a variação em tempo máximos de envelhecimento pouco significativa. Nos dois tipos de envelhecimento as amostras PPO40 e PPO50 comportaram-se

praticamente de forma idêntica. Estes resultados levam, mais uma vez, à hipótese de que o interior do material não tenha sido afetado de forma tão intensa como a superfície.

2.2- Análise térmica

2.2.1- Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas de DSC obtidas das amostras em diferentes tempos de envelhecimento térmico e fotoquímico são apresentadas nas figuras de 38 a 42. É importante ressaltar que as análises foram realizadas com material retirado da superfície dos corpos de prova (vide parte experimental, capítulo IV, página 41).

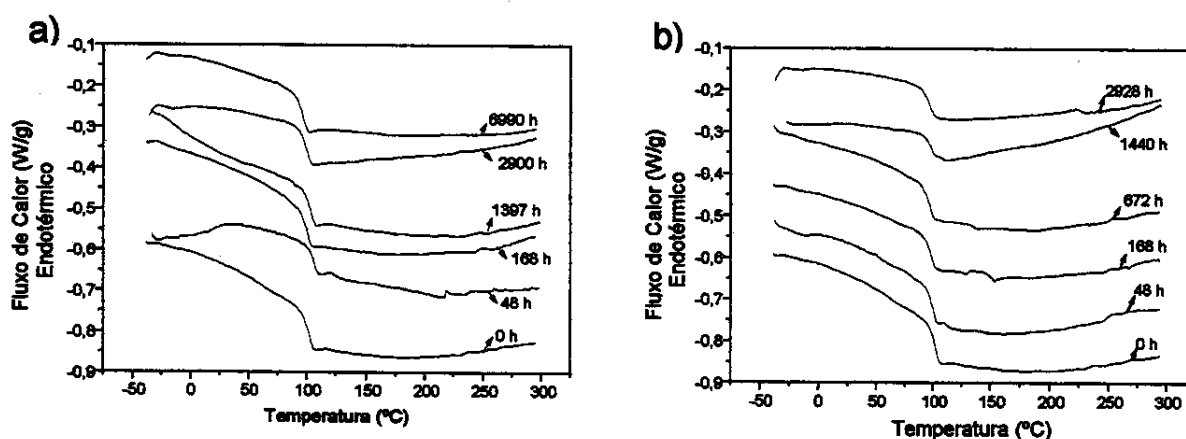


Figura 38: Curvas de DSC para o HIPS (taxa de aquecimento: 20 °C / min) – a) térmico e b) fotoquímico.

A transição vítrea de um polímero é caracterizada por um aumento considerável de mobilidade das cadeias poliméricas. Vários fatores estruturais e termodinâmicos influenciam diretamente a transição vítrea. Em termos estruturais, as pontas das cadeias contribuem de maneira considerável para o fenômeno, pois estas regiões possuem um alto grau de liberdade, que propicia uma maior mobilidade, resultante do maior volume livre. Desta forma, polímeros com massa

molar mais baixa, apresentam um número maior de pontas por unidade de massa e, conseqüentemente, a transição vítrea ocorre em temperaturas menores (Sperling, 1986).

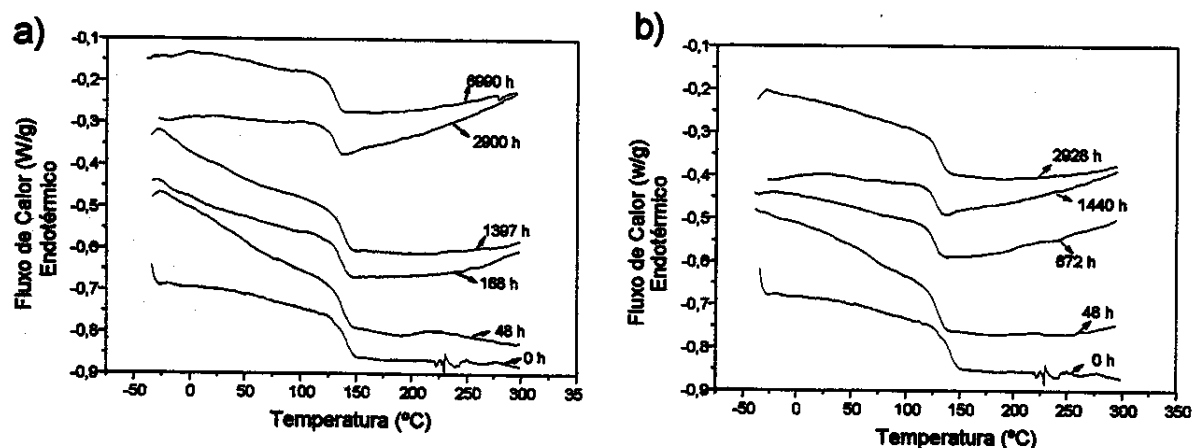


Figura 39: Curvas de DSC para o PPO40 (taxa de aquecimento: 20 °C / min) – a) térmico e b) fotoquímico.

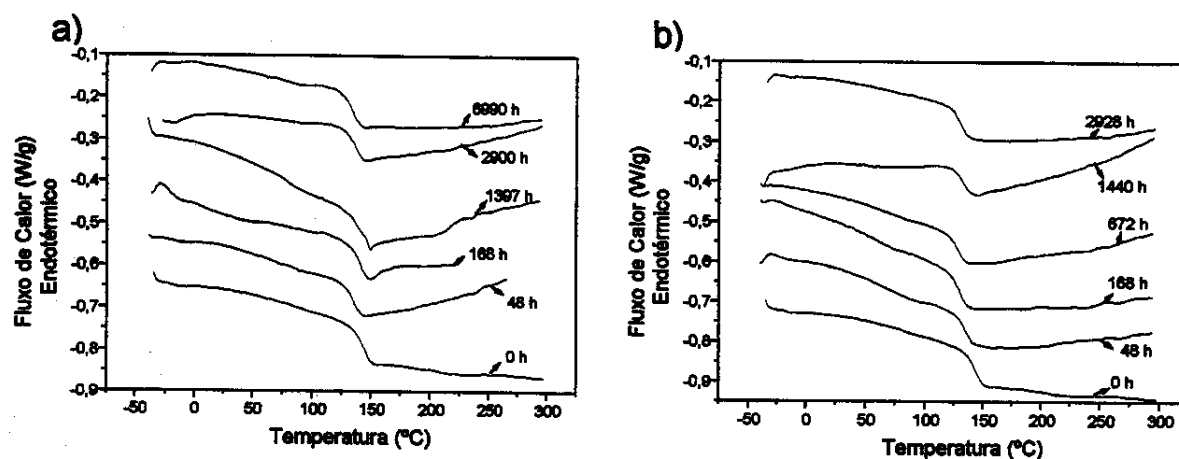


Figura 40: Curvas de DSC para o PPO50 (taxa de aquecimento: 20 °C / min) – a) térmico e b) fotoquímico.

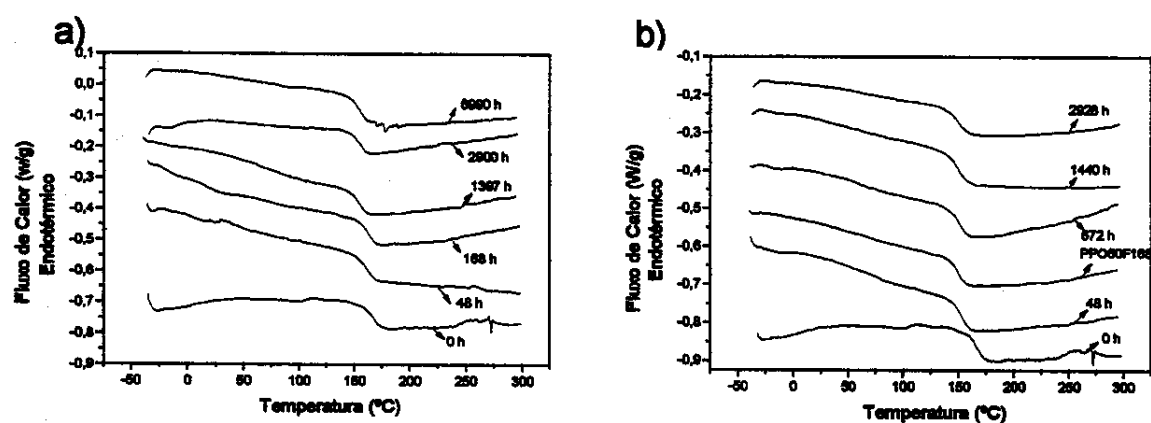


Figura 41: Curvas de DSC para o PPO60 (taxa de aquecimento: 20 °C / min) – a) térmico e b) fotoquímico.

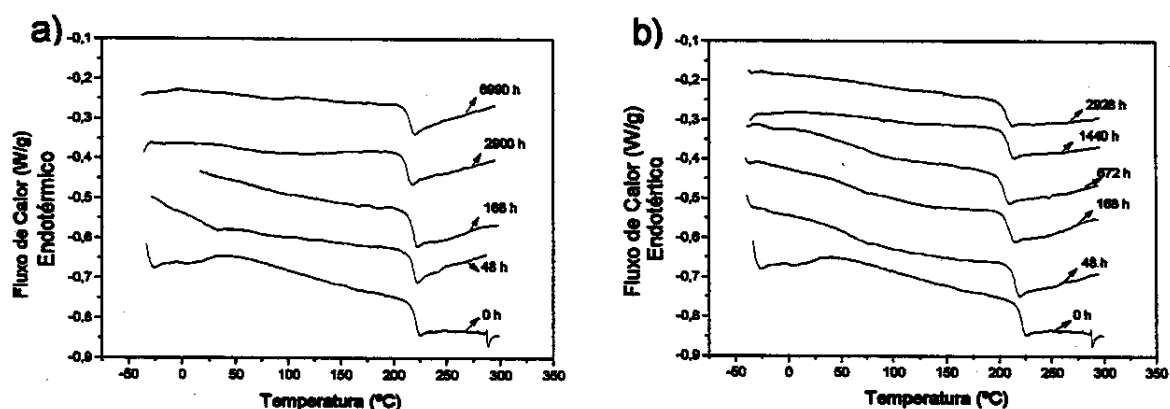


Figura 42: Curvas de DSC para o PPO (taxa de aquecimento: 20 °C / min) – a) térmico e b) fotoquímico.

A análise teórica da relação entre transição vítrea e massa molar é feita com base na transição vítrea de um polímero hipotético com massa molar infinita pela seguinte equação (Sperling, 1986):

$$T_g = T_{g,\infty} - \frac{K}{(\alpha_R - \alpha_G) M} \quad (6)$$

- Onde: T_g = Temperatura de transição vítrea do polímero
 $T_{g,\infty}$ = Temperatura de transição vítrea de um polímero com massa molar infinita
 K = constante característica do polímero
 α_R = coeficiente de expansão volumétrica do polímero antes da T_g
 α_G = coeficiente de expansão volumétrica do polímero após a T_g

Observa-se pela equação 6 que a temperatura de transição vítrea é inversamente proporcional à massa molar.

Em processos de degradação de polímeros, reações de cisão das cadeias, acarretam na diminuição da massa molar que, a princípio, pode ser acompanhada pela diminuição da temperatura de transição vítrea do material à medida que a degradação avança. As tabelas 15 e 16 apresentam os valores de T_g para as amostras em diferentes tempos de envelhecimento térmico e fotoquímico. Também está inserida nas tabelas a variação da T_g , correspondente à diferença entre a T_g no tempo máximo de envelhecimento e a T_g inicial. Observa-se uma ligeira diminuição da T_g para a maioria das amostras, independentemente do modo de envelhecimento. A variação da T_g para as blendas foi significativamente maior do que nos componentes puros.

Tabela 15: Efeito do envelhecimento térmico na temperatura de transição vítrea.

Amostras	Alteração da T_g (°C)						Variação (°C)
	0 h	48 h	168 h	1397 h	2900 h	6990 h	
HIPS	104	106	100	104	101	97	-07
PPO40	139	139	137	138	131	129	-10
PPO50	143	137	141	145	135	134	-09
PPO60	164	162	162	154	154	153	-11
PPO	220	218	217	213	213	215	-05

Tabela 16: Efeito do envelhecimento fotoquímico na temperatura de transição vítrea.

Amostras	Alteração da T_g (°C)						Variação (°C)
	0 h	48 h	168 h	872 h	1440 h	2928 h	
HIPS	104	100	97	97	97	96	-08
PPO40	139	129	—	126	126	130	-09
PPO50	143	135	130	128	131	130	-13
PPO60	164	153	149	150	148	149	-15
PPO	220	215	210	205	210	206	-14

Para as amostras envelhecidas termicamente (tabela 15), a maior variação da temperatura de transição vítrea ocorre para a amostra PPO60 (-11 °C). Este resultado sugere que a cisão de cadeias foi mais intensa nesta amostra e está de acordo com o comportamento mecânico desta amostra.

No envelhecimento fotoquímico (tabela 16), nota-se que a variação da Tg em módulo, assume uma tendência de aumento à medida que o conteúdo de PPO no material aumenta, a única discrepância é a amostra PPO, que apesar de apresentar uma variação alta (14 °C) é menor que a PPO60 (15 °C). Portanto, se a variação da Tg puder ser atribuída à diminuição de massa molar, esta deve se tornar mais significativa com o aumento do teor de PPO.

Tanto no envelhecimento térmico, como no fotoquímico, a variação da Tg para o HIPS foi menor do que para as demais amostras. Este resultado não se relaciona com os dados dos ensaios mecânicos, pois o HIPS, assim como a blenda PPO60, foram as amostras que apresentaram maior variação de propriedades mecânicas, o que sugere que as reações de cisão de cadeias possam não ser as principais responsáveis pelas variações de propriedades mecânicas do HIPS ou que estas reações possam estar sendo mascaradas por outros fenômenos que ocorrem no material e que influenciam diretamente na temperatura de transição vítrea.

2.3- Métodos espectroscópicos de análise

2.3.1- Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho apresentados nesta seção foram obtidos de material raspado da superfície de corpos de prova envelhecidos diluído em KBr.

No envelhecimento térmico, o surgimento de bandas que caracterizam processos de degradação nos polímeros foi pouco expressivo, o que inviabilizou a utilização desta técnica para a realização de um estudo quantitativo dos efeitos deste tipo de envelhecimento. Os espectros obtidos do HIPS e PPO60 em

diferentes tempos de envelhecimento, representados de maneira comparativa na figura 43, focalizando a região de absorção da carbonila, ilustram esta afirmação.

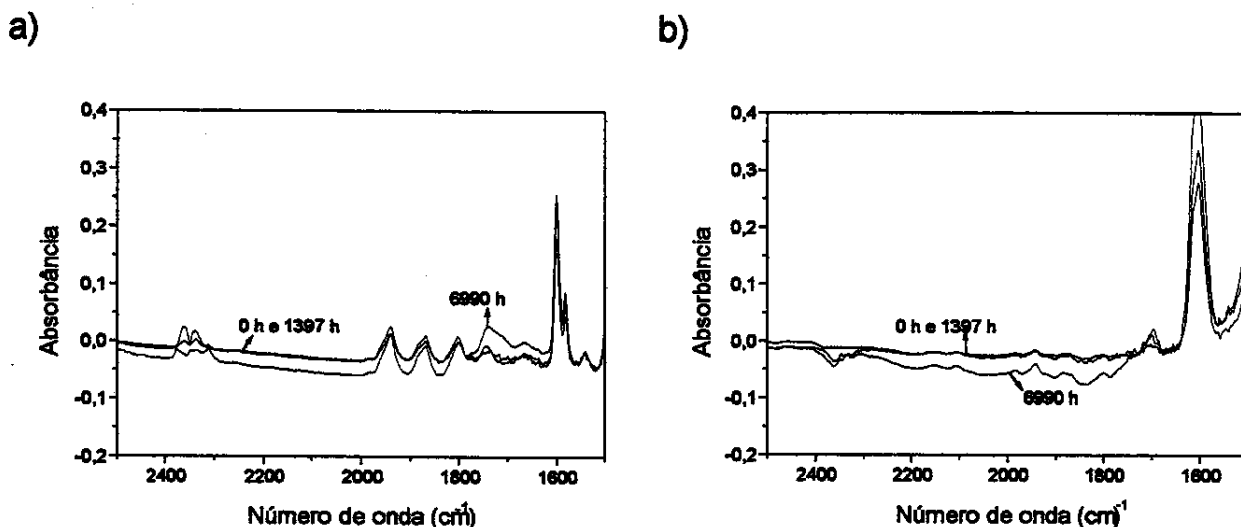


Figura 43: Espectros de infravermelho a diferentes tempos de envelhecimento térmico – a) HIPS e b) PPO80.

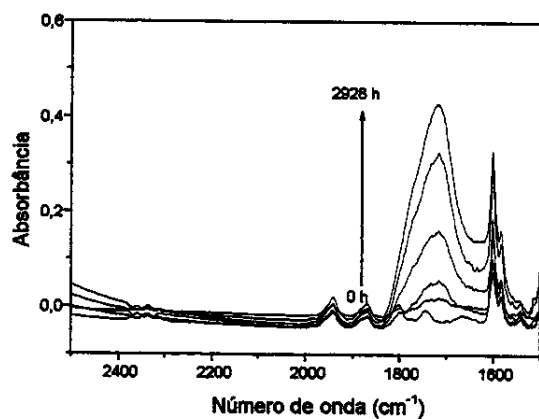
Observa-se nos espectros de infravermelho para o HIPS (figura 43a), que apenas após 6990 h de envelhecimento térmico ocorre o pronunciamento pouco expressivo de uma banda em 1700 cm^{-1} , referente a grupos carbonila. A intensidade desta banda indica que neste tempo de envelhecimento, as reações oxidativas, que levam à formação carbonilas, são pouco expressivas no material.

O mesmo se verifica para o PPO (figura 43b) e suas blends.

Ao contrário do envelhecimento térmico, as mudanças no espectro das amostras submetidas ao envelhecimento fotoquímico são bastante expressivas. As figuras 44 a 46 focalizam a região correspondente às absorções características de carbonilas (1700 cm^{-1}), onde as mudanças são bastante acentuadas.

O pronunciamento relativamente intenso das bandas de carbonila revela que as reações de oxidação na superfície das amostras são bem mais intensas no envelhecimento fotoquímico do que no envelhecimento térmico.

a)



b)

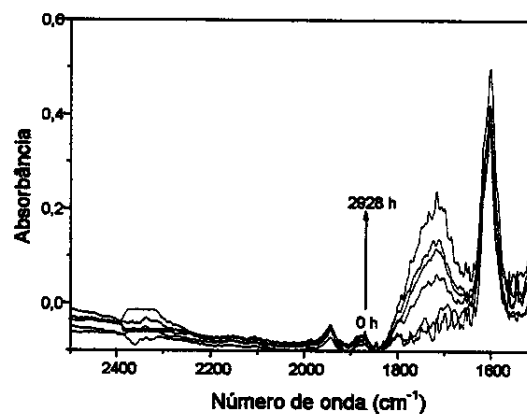
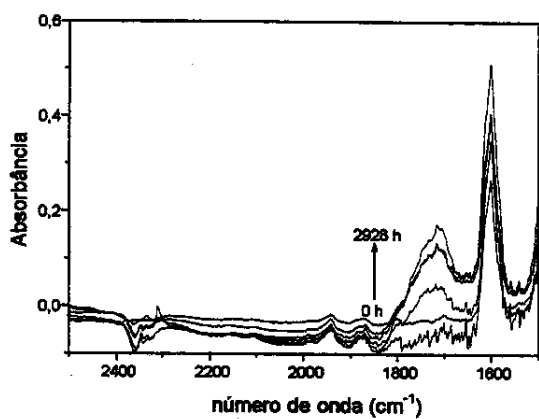


Figura 44: Espectros de infravermelho a diferentes tempos de envelhecimento fotoquímico – a) HIPS, b) PPO40.

a)



b)

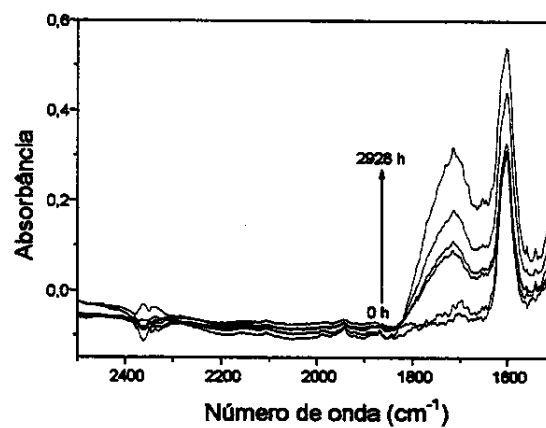


Figura 45: Espectros de infravermelho a diferentes tempos de envelhecimento fotoquímico – a) PPO50, b) PPO60.

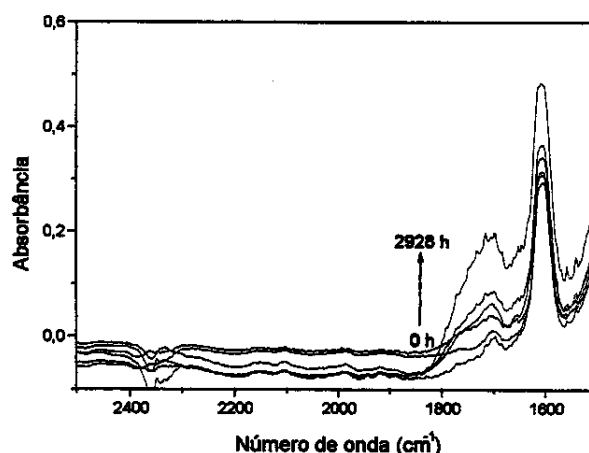


Figura 46: Espectros de infravermelho a diferentes tempos de envelhecimento fotoquímico para o PPO.

As maiores mudanças na absorção, referentes a grupo carbonila, ocorrem para a amostra HIPS (figura 44a), cuja absorbância da banda em torno de 1700 cm^{-1} ultrapassa 0,4. Para as demais amostras, a intensidade da banda na região de 1700 cm^{-1} é menos intensa, atingindo absorbância da ordem de 0,2.

Na figura 47 é mostrada a evolução do índice de carbonila com o tempo de envelhecimento fotoquímico. O índice de carbonila, definido como a razão da área da banda centrada em 1700 cm^{-1} pela área da banda centrada em 1186 cm^{-1} para as blendas e o PPO e 696 cm^{-1} para o HIPS, aumenta com o tempo, sendo este aumento mais pronunciado para o HIPS. Segundo o índice de carbonila, é possível estabelecer uma ordem de estabilidade fotooxidativa: $\text{PPO} > \text{PPO50} > \text{PPO40} > \text{PPO60} > \text{HIPS}$. Esta ordem de estabilidade é exatamente a mesma ordem observada para a retenção de propriedade de alongamento na ruptura.

A propriedade de alongamento na ruptura é fortemente influenciada por fissuras e defeitos na superfície dos corpos de prova. Assim, o aumento do índice de carbonila, que reflete a extensão de modificação química superficial, deve resultar em fissuras na superfície que fragilizam o material frente ao estiramento. O alongamento na ruptura e a resistência ao impacto diminuem com o tempo de envelhecimento (ítems 2.1.1 e 2.1.2.1), enquanto o índice de carbonila aumenta.

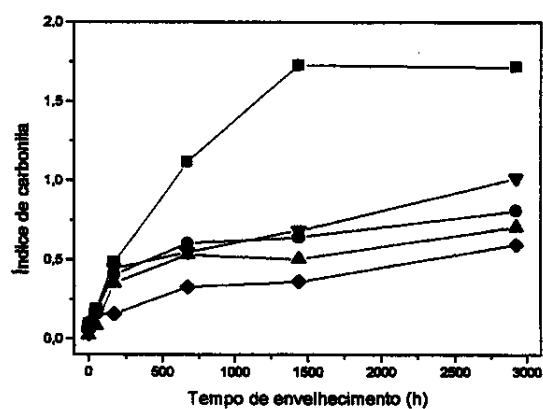


Figura 47: Índice de carbonila – HIPS (■), PPO40 (●), PPO50 (▲), PPO60 (▼) e PPO (◆), em função do envelhecimento fotoquímico.

2.3.2- Índice de amarelecimento

A figura 48 mostra a evolução do índice de amarelecimento em função do tempo de envelhecimento.

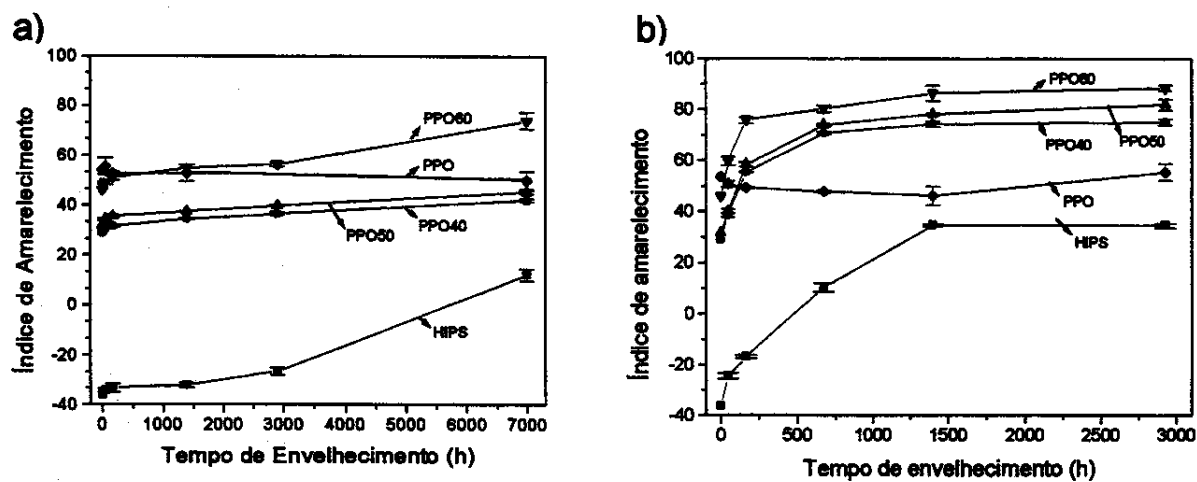


Figura 48: Índice de amarelecimento em função do tempo de envelhecimento: a) térmico e b) fotoquímico.

No envelhecimento térmico (figura 48a), observa-se que as variações de cor ocorrem com maior intensidade para as amostras HIPS e PPO60, em tempos superiores a 2928 h. Para as demais amostras a variação de cor é mais sutil. Já o envelhecimento fotoquímico resulta em variações mais pronunciadas de cor para todas as amostras.

Para o envelhecimento fotoquímico, a maior variação de cor ocorre para a amostra HIPS, embora a coloração amarela seja mais intensa para a amostra PPO60. O HIPS é a única amostra que possui índices negativos nas primeiras horas de envelhecimento e isto se deve ao fato de que antes do envelhecimento a amostra é branca e a intensidade do amarelo é menor do que nas demais cores que também entram no cálculo do índice.

Na figura 49 é mostrado o índice de amarelecimento em função da fração em PPO (W_{PPO}) para as amostras não envelhecidas e envelhecidas termicamente (2900 h) e fotoquimicamente (2928 h).

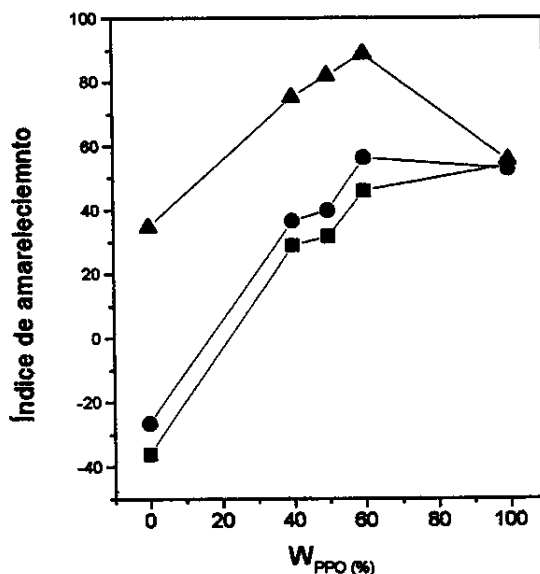


Figura 49: Índice de amarelecimento em função do teor de PPO – antes do envelhecimento (■), 2900 horas de envelhecimento térmico (●) e 2928 horas de envelhecimento fotoquímico (▲).

Observa-se que o índice de amarelecimento de amostras envelhecidas fotoquimicamente é bem mais expressivo, indicando que as reações químicas na

superfície dos corpos de prova, neste tipo de envelhecimento, são mais acentuadas que no envelhecimento térmico, assim como verificado nas análises de infravermelho. A única exceção ocorre para a amostra PPO. Neste caso, para os dois tipos de envelhecimento, não há mudanças significativas na cor da amostra.

A tendência do aumento do índice de amarelecimento com a fração de PPO se mantém para as amostras envelhecidas, independentemente do tempo e modo de envelhecimento.

Assim como o índice de carbonila, o aumento do índice de amarelecimento com o tempo de envelhecimento está associado à queda das propriedades mecânicas. Isto é um indício de que as modificações químicas na superfície dos corpos de prova sejam suficientes para influenciar o comportamento mecânico do material como um todo.

2.3.3- Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é muito sensível para a determinação de grupos C=C em compostos orgânicos. Esta característica permitiu acompanhar os efeitos do envelhecimento fotoquímico na fase de polibutadieno.

Baseado no trabalho de Lacoste *et al.* (1996), que determinaram os isômeros configuracionais da fase de polibutadieno, em diferentes espécies de HIPS, foi feito um monitoramento da banda referente à vibração C=C no espectro Raman do HIPS. Os espectros obtidos foram normalizados a partir da área do pico centrado em 1600 cm^{-1} que corresponde às vibrações do anel benzênico do poliestireno. A figura 50 mostra os espectros, obtidos em diferentes tempos de envelhecimento fotoquímico, da amostra HIPS e do poliestireno, dispostos de maneira comparativa.

Observa-se pela figura 50b, que nas primeiras horas de envelhecimento, 48 e 168 h, a mudança de intensidade no espectro é muito sutil, o que significa que durante este período, a fase de polibutadieno é pouco afetada e as mudanças drásticas de propriedades mecânicas não podem ser causadas pela degradação desta fase (item 2.1 deste capítulo). Mesmo em tempos elevados de

envelhecimento existe uma quantidade significativa de polibutadieno no material, contrariando as expectativas de que no HIPS, o polibutadieno é degradado rapidamente (Prasad e Singh, 1998; Piton e Rivaton, 1996). Observa-se ainda, que a maior variação da banda ocorre entre 1640 cm^{-1} e aproximadamente 1655 cm^{-1} , sendo absorções características de microestruturas de polibutadieno vinil e *cis*-1,4, respectivamente (Lacoste *et al.*, 1996). A posição 1666 cm^{-1} referente a microestrutura *trans*-1,4 fica praticamente inalterada. Este fato torna-se interessante, uma vez que a dupla ligação *trans* possui uma energia de ligação maior e, portanto, é mais difícil de ser rompida.

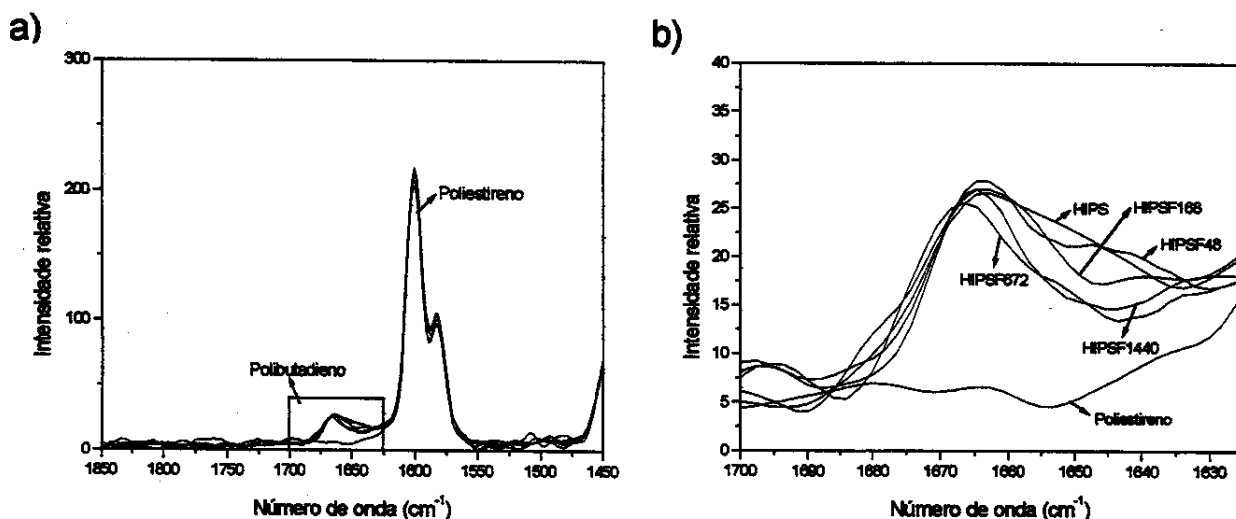


Figura 50: Espectros Raman do HIPS em diferentes tempos de envelhecimento e do poliestireno – a) Absorções características do polibutadieno e do poliestireno e b) detalhe da região de absorção do polibutadieno

O fato de que a fase de polibutadieno seja pouco alterada em tempos elevados de envelhecimento, sugere que as alterações das propriedades mecânicas do HIPS e das blendas sejam provocadas por processos degradativos da matriz.

2.3.4- Espectroscopia de fluorescência

As análises realizadas para o acompanhamento da degradação das amostras mostraram que o comportamento degradativo das blendas não é simplesmente resultante da contribuição isolada dos componentes. O HIPS é a amostra mais afetada pela degradação, desta forma se não houvesse nenhuma interação entre os componentes, a amostra PPO40 seria a blenda menos estável, pois é a que contém a maior quantidade de HIPS.

Os polímeros PPO e HIPS absorvem energia ultravioleta em uma região espectral muito próxima (figura 51), o que propicia trocas de energia entre eles (Kryszewski, 1982).

A absorção do PPO ocorre em comprimentos de onda maiores (energia menor) que do HIPS, o que viabiliza a transferência de energia do HIPS para o PPO. Os espectros de fluorescência das blendas (figura 52) reforçam esta afirmação, conforme já discutido por Kryszewski *et al.* (1982).

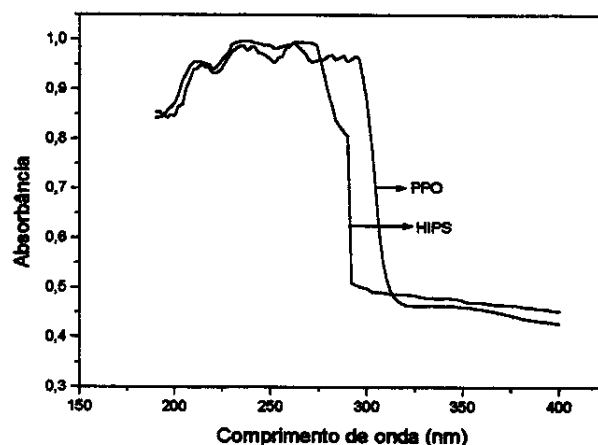


Figura 51: Espectros de absorção do PPO e do HIPS.

O PPO apresenta emissão com máximo a aproximadamente 320 nm, enquanto o HIPS apresenta um espectro de fluorescência com máximos a aproximadamente 360 e 375 nm.

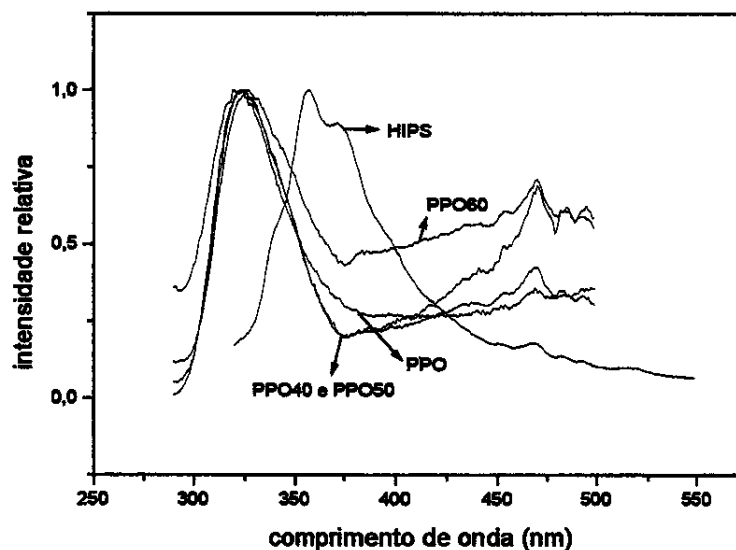


Figura 52: Espectros de fluorescência – HIPS, PPO40, PPO50, PPO60 e PPO.

Observa-se que os espectros de fluorescência das blendas PPO40 e PPO50 são deslocados para a região de fluorescência do PPO, indicando que a energia absorvida pela blenda é emitida através do PPO. Desta forma, é possível que a energia absorvida pelo HIPS na blenda seja transferida para o PPO, que posteriormente emite na forma de fluorescência.

A blenda PPO60 apresenta fluorescência tanto do PPO como do HIPS, sugerindo que nesta blenda a transferência de energia do HIPS para o PPO não é totalmente efetiva, fazendo com que a degradação do componente HIPS ocorra de forma mais acentuada.

Isto pode explicar porque as propriedades desta blenda frente à degradação apresentaram variações muitas vezes, comparáveis às do HIPS.

3- Propriedades mecânicas e extensão da degradação

Algumas evidências experimentais, tais como a constância do módulo e da tensão na ruptura com o tempo de degradação, levam a supor que as variações de propriedades mecânicas das amostras não são de responsabilidade exclusiva de modificações químicas, embora tenha sido constatada uma relação entre a

extensão da modificação química e a perda de resistência ao impacto e alongamento na ruptura.

As variações de propriedades mecânicas não têm como causa principal a degradação da fase de polibutadieno, uma vez que as análises de espectroscopia Raman da amostra de HIPS deixam claro que esta fase é pouco afetada ao longo do processo de envelhecimento. Além do mais, se a degradação desta fase fosse a principal causa de variação de propriedades mecânicas, seria esperado que a amostra PPO40 fosse a mais afetada, pois é a blenda que contém o maior teor de HIPS, e conseqüentemente, maior proporção de polibutadieno. Porém isto não se verifica na prática.

A fratura de um polímero envolve basicamente dois processos: o escoamento por cisalhamento, ocasionado pelo desnovelamento das cadeias poliméricas, levando a uma situação de fluxo do material e a microfibrilação, que caracteriza-se pela formação de pequenas fissuras que vão dar origem à trinca no material. Estes processos ocorrem simultaneamente durante a exposição do material a uma solicitação mecânica, porém o balanço entre eles é determinado por características exclusivas do material (Haward e Yong, 1997).

O cisalhamento ocorre em proporções maiores em polímeros que apresentam baixo coeficiente de fricção entre as cadeias (temperatura de transição vítrea baixa) ou polímeros rígidos de tenham sido modificados com elastômeros como o ABS e o HIPS. Já a microfibrilação é característica de polímeros com temperaturas de transição vítrea elevadas, como o PPO e o PC, em que o processo de desnovelamento das cadeias poliméricas é bastante difícil. Processos térmicos que proporcionam contrações de volume, como o "annealing," favorecem os processos de microfibrilação. As microfibrilações são formadas a partir de falhas superficiais e riscos ou vazios internos e inclusões (Haward e Yong, 1997; Canto, 1999).

A microfibrilação do material pode ser dividida em duas etapas básicas: a iniciação ou nucleação das fissuras e o crescimento. A primeira etapa é marcada pelo aparecimento e multiplicação de pequenas fissuras no material. Na segunda

etapa, o número de fissuras se estabelece e ocorre o aumento de profundidade das existentes até que o corpo de prova seja rompido (Haward e Yong, 1997).

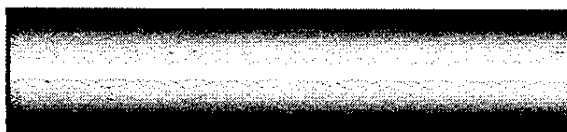
Em polímeros modificados com elastômeros (HIPS e ABS), a fratura sofre influência ainda de um outro fator processo, a cavitação da fase elastomérica, que explica a melhoria das propriedades mecânicas do material, como o aumento da resistência ao impacto (Correa e Sousa, 1997).

No envelhecimento fotoquímico, a radiação ultravioleta afeta drasticamente a superfície, provocando alterações pronunciadas nas propriedades mecânicas logo nas primeiras horas de exposição. Pelo fato da radiação ser atenuada à medida que penetra no material, o interior do corpo de prova deve ser pouco afetado pelo processo degradativo. Esta hipótese foi confirmada pela análise visual de fraturas de amostras envelhecidas, sendo esse efeito ilustrado na figura 53a. Desta forma, as alterações das propriedades mecânicas concentram-se principalmente na superfície do material. As propriedades de alongamento na ruptura e resistência ao impacto sofrem variações drásticas no início da exposição e mantêm-se praticamente constantes após o período inicial, apesar da extensão da degradação. Aparentemente, a degradação induz a formação de fissuras, cujo número, na superfície do material torna-se constante a partir de uma extensão de degradação da superfície ou as propriedades mecânicas, tais como alongamento na ruptura, tornam-se independentes do número de fissuras na superfície, a partir de um certo valor crítico. Neste caso, as propriedades de resistência à tração e módulos de elasticidade devem ser pouco afetadas, porque refletem a resistência do material como um todo a um esforço externo.

No envelhecimento térmico, todas as regiões da amostra encontram-se na mesma temperatura, porém pelo fato do oxigênio estar em contato com a superfície do material, esta região é a mais afetada pela degradação. A difusão do oxigênio no material deve proporcionar um gradiente de degradação de maneira que o interior do corpo de prova seja menos afetado, o que é observado visualmente na fratura das amostras. Esse efeito é ilustrado na figura 53b. Neste tipo de envelhecimento, a nucleação das microfibrilações deve ser gradual, uma vez que a modificação química também o é. Desta forma, a variação das

propriedades mecânicas deve ocorrer também de maneira gradual, à medida que aumenta o tempo de envelhecimento, sendo válido inclusive para as propriedades que dependem fortemente do interior do material como a resistência à tração e o módulo de elasticidade. As propriedades dependentes principalmente da superfície devem ser as mais afetadas.

a)



b)



Figura 53: Representação da degradação na seção transversal de corpos de prova envelhecidos – a) fotoquímico e b) térmico.

Conclusões

As blendas HIPS/PPO estudadas apresentam a fase polibutadieno dispersa em uma matriz vítrea miscível de PS e PPO. As diferenças entre elas são observadas mesmo antes destas serem submetidas ao envelhecimento. A blenda PPO50 é a que apresenta o melhor desempenho com relação à resistência ao impacto, alongamento na ruptura e à estabilidade térmica. Já a blenda PPO60 apresenta a menor estabilidade térmica, conforme constatado em ensaios termogravimétricos.

Os envelhecimentos térmico e fotoquímico acarretam mudanças nas propriedades físicas, químicas e mecânicas do HIPS, PPO e suas blendas. As propriedades de resistência ao impacto e alongamento na ruptura foram as mais afetadas pelo envelhecimento, sendo o HIPS o material menos estável. No caso das blendas, a PPO60 apresenta a menor estabilidade termo e fotooxidativa, mostrando alterações mais expressivas de propriedades com o envelhecimento térmico. As blendas PPO40 e PPO50 apresentaram um comportamento similar frente à degradação. Desta forma, a composição das blendas determina a sua estabilidade termo e fotooxidativa, sendo que este fato é atribuído à transferência de energia de estados excitados do HIPS para o PPO. Da mesma forma, o comportamento mecânico das blendas é governado pela sua composição, independentemente da extensão da degradação.

De um modo geral, o envelhecimento fotoquímico, acarreta mudanças mais pronunciadas das propriedades mecânicas que o térmico, como consequência da maior extensão da modificação química na superfície.

Ao contrário do esperado, a fase de polibutadieno do HIPS sofre poucas alterações com o tempo de exposição nos envelhecimentos térmico e fotoquímico, indicando não ser responsável pela deterioração das propriedades mecânicas.

O comportamento mecânico das amostras degradadas é consequência da modificação química superficial, a qual deve ser acompanhada pela formação de fissuras que fragilizam o material.

Referências

- ABNT 7447, Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1982.
- Agnelli A. M., *Degradação, Estabilização e Envelhecimento de polímeros*, CCDM-UFSCar/Unesp, 2000.
- Allen N. S., Edge M., Holdsworth D., Rahman A., Catalina F., Fontan E., Escalona A. M. and Sibon F. F., *Polym. Degrad. Stab.* 67 (2000) 57-67.
- Andrady A. L. and Pegran, J. E., *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 1589-1596.
- Blumthaler M., Ambach, W., Ellinger R., *J. Photochem. Photobiol.B* 39 (1997) 130-134.
- Canto L. B. *Tenacificação de PBT Através de Processamento Reativo com Utilização de PS-co-GMA/HIPS/SBS*, São Carlos-SP, 1999.
- Chen C. C., Habibullah M. and Sauer J. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 28 (1983) 391-409.
- Chiu H. T., Hwung D.S., *Eur. Polym. J.* 30:10 (1994) 1191-1195.
- Correia C. A. and Sousa J. A. *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 6539-6547.
- Curbishley I. *Mechanical Testing*, ed The Institute de Metals, 1988, Londres, England p. 315-330.
- De Paoli M. A., *Estabilização e Degradação de Polímeros*. 2ª ed, Instituto de Química Unicamp, Campinas, 1998.
- Dobkowski Z. and Rudnik E., *J. Thermal Anal.* 48 (1997) 1393-1400.
- Dong J., Fredericks P. M. and George G. A., *Polym. Degrad. Stab.* 58 (1997) 159-169.
- Factor A., Tomaja, D. L. and Chu, M. L., *Angew. Makromol. Chemie.* 261/262 (1998) 55-64.
- Furtado M. R., *Plast. Moder.* 266 (1996) 8-18.
- George G. A., *Mater. Forum* 19 (1995) 145-161.
- GE Plastics South America, Guia de propriedades dos Produtos LEXAN, NORYL, CYCOLOY, CYCOLAC, VALOX e XENOY, sem data.

- Haward R. N. and Yong R. J., *The Physics of Glassy Polymers*. 2^a ed, ed. Chapman & Hall, 1997, Cambridge.
- Hunt B. J. and James M. I., *Polymer Characterization*, ed. Blachie Academic & Professional, 1997, Madras, India.
- Jakubowics, I. and Möller, K., *Polym. Degrad. Stab.* 36 (1992) 111-120.
- Kelen T. *Polymer Degradation*. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1983.
- Kockott D., *Polym. Degrad. & Stab.* 25 (1989) 181-208.
- Kryszewski M., Wandelt M., Birch D. J. S., Imhof R. E., North A. M., and Pethrich R. A., *Polym. Commun.* 24: (3) (1982) 73-75.
- Lacoste J., Delor F., Pilichowski J. F., Ssingh R. P., Prasad A. V. and Sivaram S., *J. Appl. Polym. Science* 59 (1996) 953-959.
- Lemaire J., Gardete J. L., Maihot B. and Jouan X. *Current Trends In Polymers Photochemistry*, ed. Ellis Horwood, 1994, p.175-198.
- Machado L. D. B., Chierice G. O., Matos J. R., *Anais Assoc. Bras. Quim.* 45:4 (1996), 191-196.
- Madronich S., McKenzie R. L., Björn L. O., Caldwell M. M., *J. Photochem. Photobiol.B.* 46 (1998) 5-19.
- Mailhot B. and Gardete J. L., *Macromolecules* 25 (1992) 4127-4133.
- McNeill I. C., Razumovskii L. P., Gol'dberg V. M. and Zaikov, G. E., *Polym. Degrad. Stab.* 45 (1994) 47-55.
- Paul D. R. and Newman S., *Polymer Blends vol I*, ed. Academic Press, Orlando, USA. P- 188-222.
- Piton M. and Rivaton A., *Polym. Degrad. Stab.* 53: 3 (1996) 343-359.
- Pospíšil J., Horák Z., Kruliš Z., Nešpůrek and Kuroda, S., *Polym. Degrad. Stab.* 65 (1999) 405-414.
- Prasad A. V. & Singh R. P., *J. Appl. Polym. Sci.* 70 (1998) 637-645.
- Rincon A. and McNeill *Polym. Degrad. Stab.* 40 (1993) 125-135.
- Rivaton A. and Gardette J. L., *Angew. Mackromol. Chemie.* 261/262 (1998) 173-188.

- Robertson C. G., Wilkes G. L., *Polymer* 39: 11 (1998) 2129-2133.
- Scoconi M. and Gliglioni C., *Angew. Mackromol. Chemie.* 252 (1997):237-256.
- Scoconi M., Pradella F., Kaczmarek H. Amadelli R. and Carassiti V. *Polymer* 37:6 (1996) 903-916.
- Shychuk A. V. and White J. R., *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 3015-3023.
- Skoog D. A. and Leary J. J., *Principles of Instrumental Analysis*, 4 ed, ed. Saunders College Publishing, 1992, Orlando, USA. p.123-149.
- Sperling L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*, ed. John Wiley & Sons, Bethlehem-USA, 1986, p.-254-272.
- Speyer R. F., *Thermal Analysis of materials*, ed Marcel Dekker, 1994, Nova York, USA, p. 1.
- Standard Practice ASTM 638, American Society for Testing and Materials, 1995.
- Standard Practice ASTM D 256, American Society for Testing and Materials, 1995.
- Standard Practice ASTM D1435, American Society for Testing and Materials, 1995.
- Standard Practice ASTM D1925, American Society for Testing and Materials, 1995.
- Standard Practice ASTM D3895, American Society for Testing and Materials, 1995.
- Standard Practice ASTM D5510, American Society for Testing and Materials, 1995.
- Standard Practice ASTM G24, American Society for Testing and Materials, 1995.
- Standard Practice ASTM G26, American Society for Testing and Materials, 1995.
- Standard Practice ASTM G53, American Society for Testing and Materials, 1995.
- Tjong S. C. and Ke Y. C., *Polym. Eng. Sci.* 36: 21 (1996) 2626-2633.
- White, J. R., Turnbull, A., *J. Mat. Sci* 29 (1994) 584-613.
- Wilson E. B., Decius J. C. and Cross P. C., *Molecular Vibrations The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications, New York, 1980, p.1-4.
- Vogl O., *J. Macromol. Sci. Pure.* A35: 7-8 (1998) 1017-1035.

Adendo

Construção de um simulador ambiental para envelhecimento acelerado de polímeros

1- Introdução

Em ensaios de envelhecimento acelerado de polímeros através de radiações UV, uma exigência básica é a disponibilidade de um equipamento adequado para realizar o experimento. Por diversas razões, a aquisição deste equipamento nem sempre é possível, o que torna muitas vezes impossível a realização de pesquisas importantes na área de materiais poliméricos. Uma alternativa para este problema é construir o equipamento, uma vez que este não depende de mecanismos sofisticados para funcionar. Neste adendo é descrita a construção detalhada de um destes equipamentos, seguindo recomendações da norma ASTM G53, utilizando lâmpadas com emissão característica UVA.

Para a construção do equipamento, vários parâmetros devem ser observados. Dentre eles destacam-se a lâmpada a ser utilizada como fonte radiação e a disponibilidade de materiais e mão-de-obra especializada para a execução do projeto.

Toda a estrutura do equipamento deve ser feita de material resistente à corrosão e que não influencie de nenhuma forma os processos fotoquímicos existentes nas amostras em teste.

A qualidade da mão-de-obra utilizada para a confecção do aparelho é imprescindível, pois dela depende a toda a execução do projeto.

As inovações do Simulador Ambiental, com relação aos modelos comerciais, referem-se ao sistema de ventilação que pode ser utilizado no modo automático, desligando-se durante os ciclos de condensação ou no modo manual podendo estar ligado ou desligado durante o experimento. Este sistema permite a renovação de ar no interior da câmara de exposição e irradiação em temperaturas próximas à ambiente, possibilitando maior versatilidade do equipamento com relação às condições de envelhecimento, de acordo com o experimento a ser realizado.

Por ser todo construído de dispositivos simples e facilmente encontrados no comércio, o preço destes dispositivos é baixo. O custo total de construção incluindo mão-de-obra não superou R\$ 4000,00.

As lâmpadas representam o principal custo de manutenção de equipamentos desta natureza, porém o modelo de lâmpada utilizado no Simulador Ambiental é comercializado em grande extensão como fonte de radiação em seções de bronzamento artificial e por este motivo seu custo é bem inferior ao das lâmpadas especiais utilizadas em outros equipamentos, cerca de 1/5 do valor.

A grande capacidade do Simulador Ambiental com relação ao número de amostras que comporta, possibilita economia de tempo de experimento em ensaios que necessitam grande quantidade de amostras e permite que os resultados obtidos em diferentes tempos de envelhecimento sejam comparados com maior fidelidade.

2- Materiais

Os principais critérios levados em consideração para a escolha da fonte de radiação foram o seu espectro, priorizando uma lâmpada que simulasse melhor o espectro solar na região ultravioleta e dimensões de modo a não fugir das especificações da norma. A lâmpada escolhida como fonte de radiação é do fabricante Philips, modelo CLEO Performance 80W-R. Estas lâmpadas são utilizadas comercialmente em aparelhos de bronzamento artificial.

A verificação experimental do espectro da lâmpada foi feita utilizando-se um espectrofluorímetro AMINCO, modelo SPF-500 CTM. Para a realização das medidas foi necessária a construção de um sistema para alojar e acender a lâmpada e conduzir um feixe de luz até o detector do aparelho. Este sistema é constituído de uma caixa preta, um reator e uma fibra óptica de quartzo e está ilustrado na figura 54.

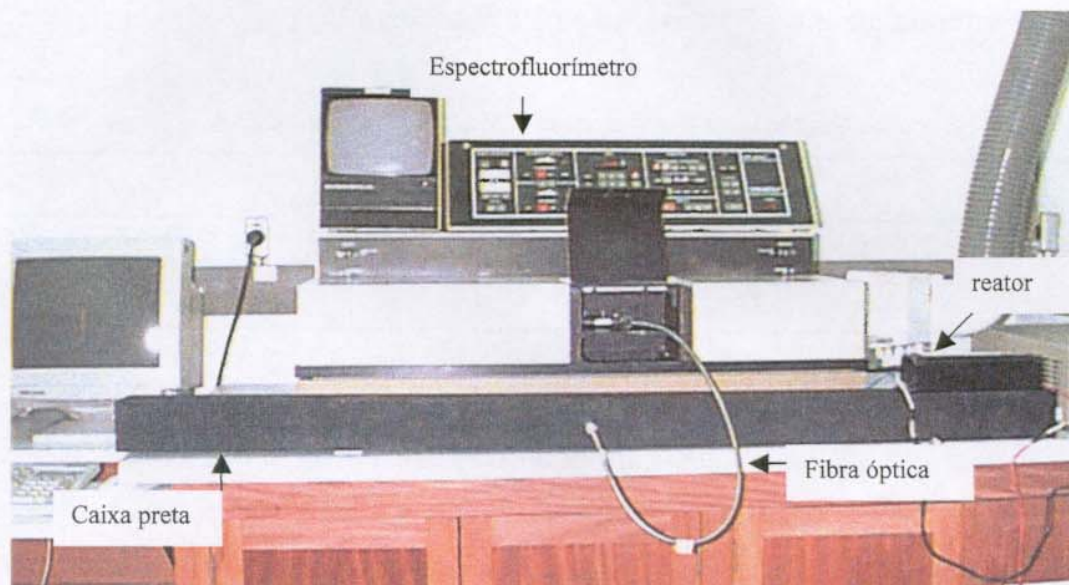


Figura 54: Ilustração do sistema de obtenção de espectros das lâmpadas.

O espectro obtido é representado na figura 55.

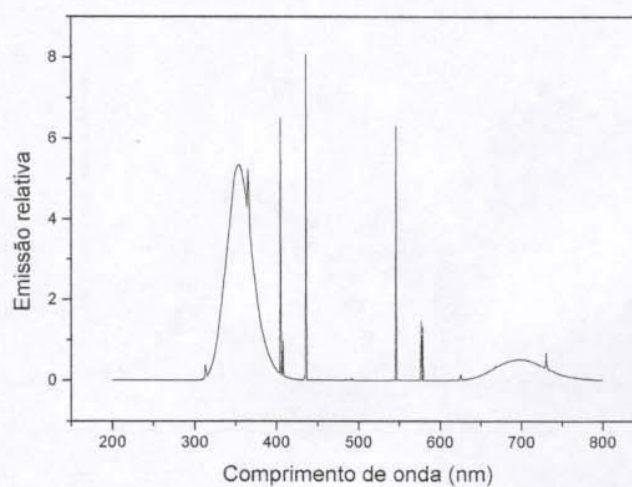


Figura 55: Espectro das lâmpadas CLEO Performance.

Outras especificações técnicas da lâmpada como depreciação e potência também são características importantes que devem ser consideradas no momento

da escolha. A tabela 17 apresenta algumas destas especificações do modelo CLEO Performance 80W-R, fornecidas pelo fabricante.

Tabela 17: Especificações técnicas das lâmpadas CLEO Performance 80W-R.

CLEO Performance 80W-R (tipo)								
Fabricante	Comprim. (mm)	Diâmetro (mm)	Voltagem (V)	Corrente (A)	Radiação UV (W)	Potência (W)	Vapor Fluoresc.	Deprec. 500 h (%)
PHILIPS	1514.2	40.5	110	0.83	18	80	Mercúrio	20

A depreciação em aproximadamente 25% foi o critério adotado para se fazer o descarte das lâmpadas. Esta depreciação equivale a um tempo de uso de 1400 horas. O cálculo da depreciação foi realizado a partir de valores de emissão das lâmpadas em diferentes tempos de uso. A figura 56 ilustra uma comparação de espectros.

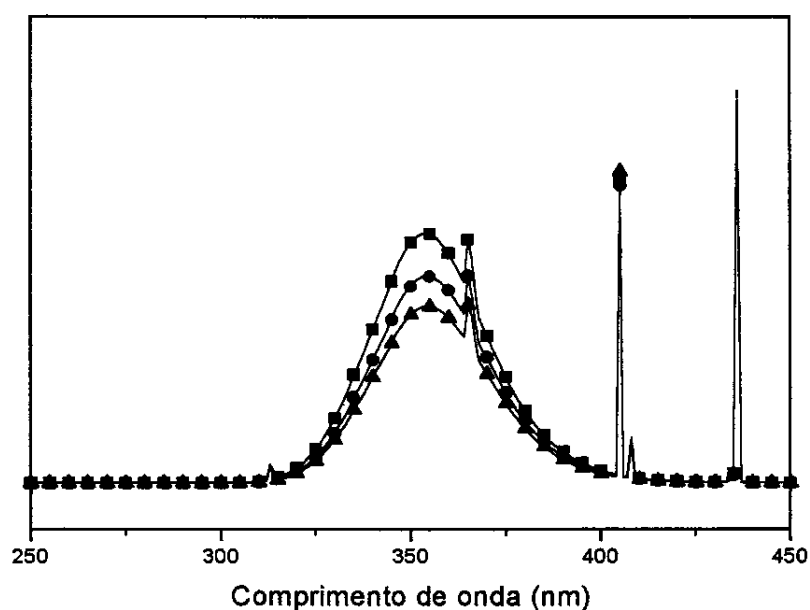


Figura 56: Depreciação das lâmpadas CLEO Performance ((■) lâmpada padrão, (●) 764 h e (▲) 1448 h).

Além das lâmpadas, para a construção do equipamento foram utilizados os seguintes materiais:

- cantoneiras de ferro;
- lâminas de alumínio (3 x 1000 x 2000 mm);
- lâmina de aço inoxidável (3 x 1000 x 2000 mm);
- resistências blindadas para aquecimento d'água;
- termômetro de haste Scarceli (0-120 C°);
- termostato de bulbo (com manopla);
- termo-hidrômetro digital (Templac);
- programador de tempo ou "timer" (RTM 220/60 Hz Coel);
- disjuntores (Gutter Hammar);
- amperímetros (Salcas 10 A);
- contadores de tempo ou horímetros (Fritz Kubler Gmbh);
- chaves de interrupção de circuito elétrico (CS-301-D MB1P1 with lever);
- reatores de partida rápida para lâmpadas fluorescentes (1116/127 HO Helfort);
- rodízios móveis e fixos;
- fios e cabos elétricos;
- dobradiças e trancas;
- soquetes e suportes para lâmpadas fluorescentes;
- mini-exaustores;

3- Construção

A execução do projeto contou com a estrutura e a mão-de-obra especializada fornecida pelas oficinas mecânica e elétrica do Instituto de Química - Unicamp.

O modelo construído é dividido basicamente em três partes como representado na figura 58 e 59.

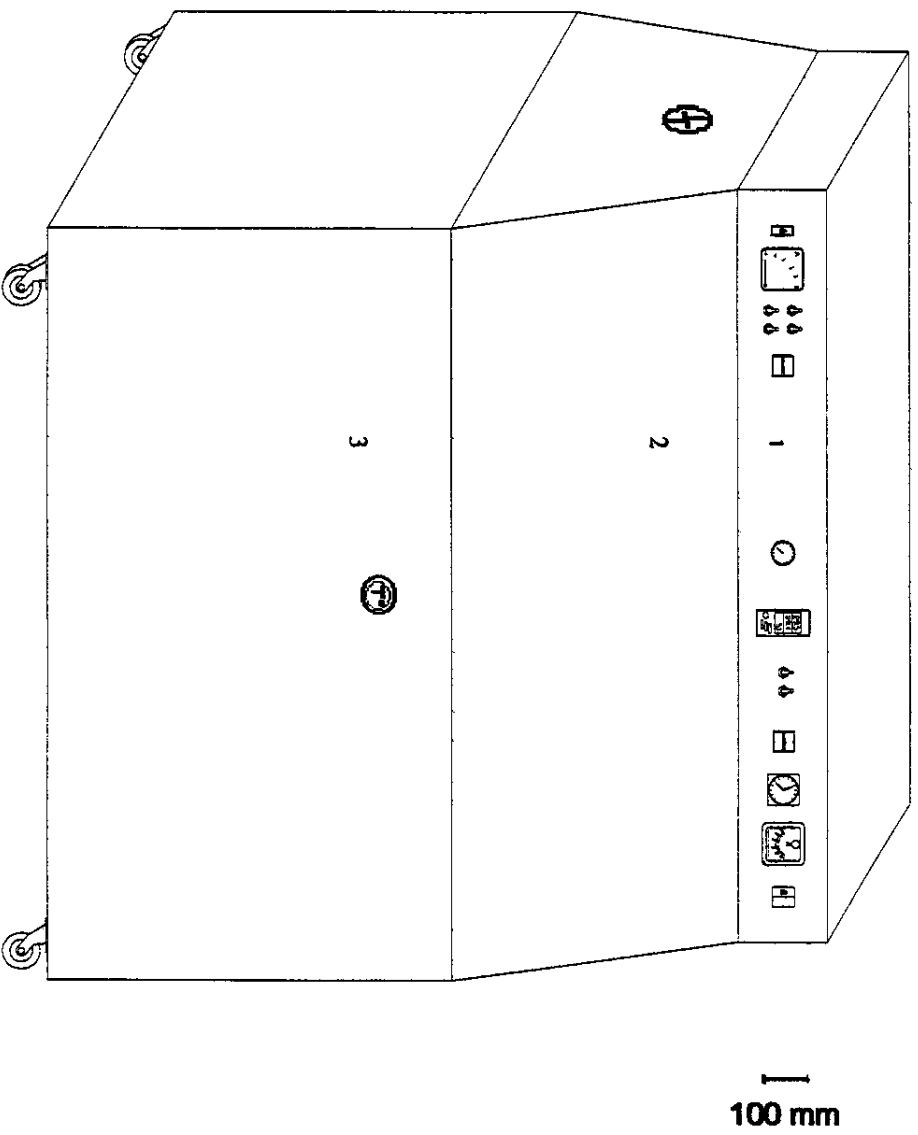
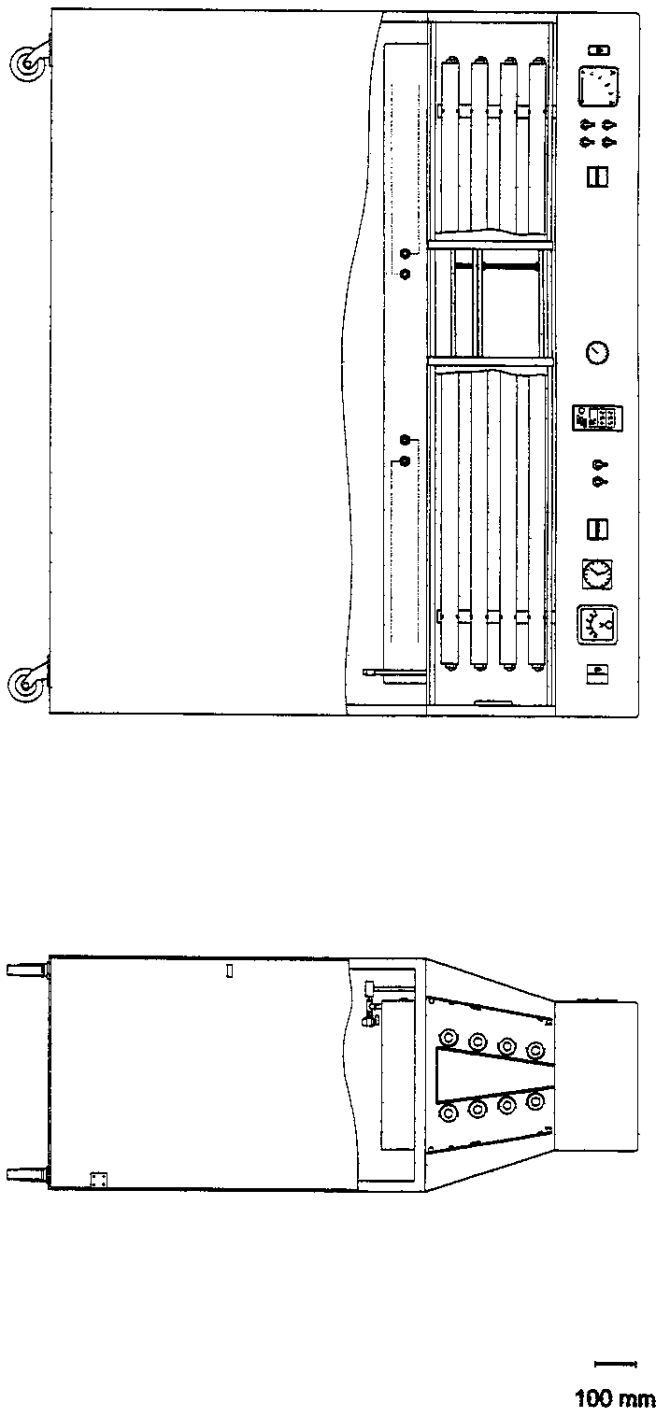


Figura 58: Simulador Ambiental.



A armação estrutural do equipamento é feita com cantoneiras de ferro e o revestimento é feito com folhas de alumínio que são fixadas às cantoneiras por rebites. O alumínio é um material pouco susceptível à corrosão e não influencia nos processos de degradação promovidos pelo equipamento.

- 1- Distância superior entre bancadas de lâmpadas: 159 mm (ASTM G53)
- 2- Distância entre lâmpadas: 70 mm (ASTM G53)
- 3- Distância inferior entre bancadas de lâmpadas: 267 mm (ASTM G53)
- 4- Distância entre bancada de lâmpadas e suporte de amostras: 50 mm (ASTM G53)
- 5- Profundidade do reservatório d'água: 100 mm
- 6- Dimensão superior do compartimento 2: 259 mm
- 7- Dimensão inferior do compartimento 2: 367 mm
- 8- Dimensão lateral da janela: 310 mm
- 9- Altura do compartimento 2: 425 mm
- 10- Comprimento total equipamento: 1700 mm

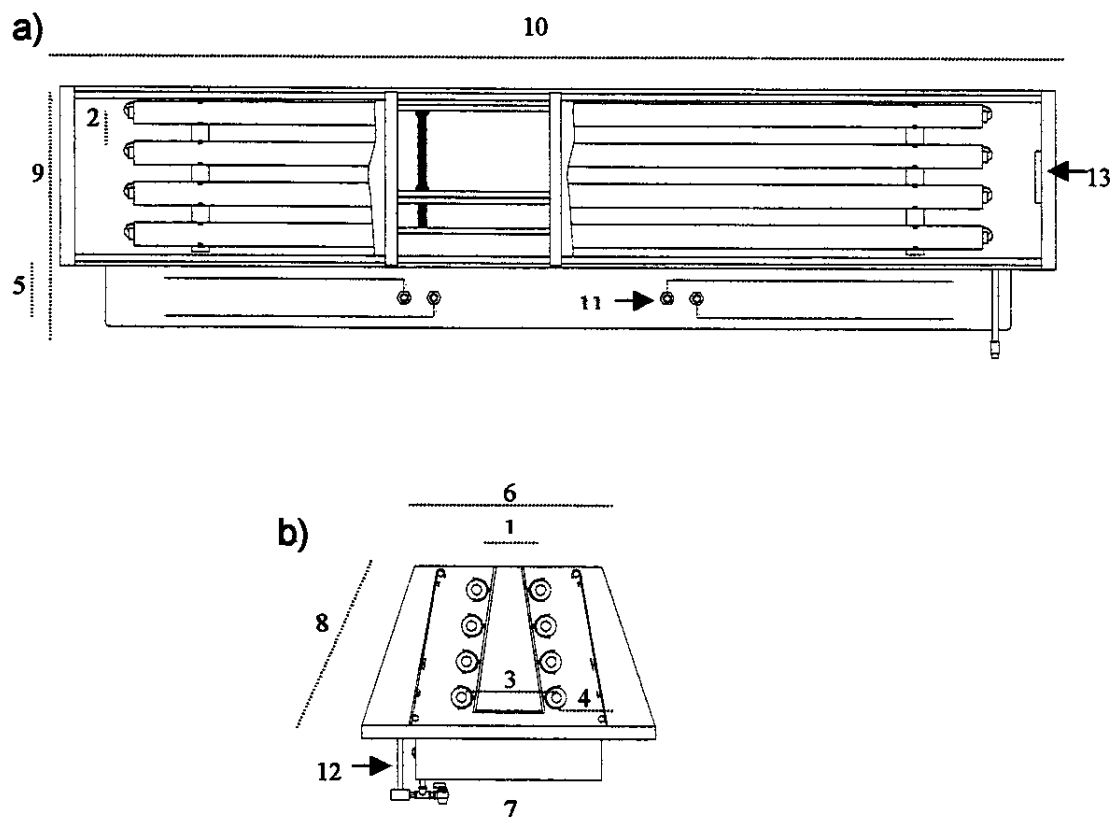


Figura 60: Compartimento 2 (vista interna).

O compartimento 2 é a parte mais importante do equipamento, pois nele ficam situados o conjunto de lâmpadas, os suportes das amostras e o reservatório

de água, usado nos ciclos de condensação que simulam condições de precipitações pluviométricas. As dimensões desta região foram estipuladas pelo comprimento das lâmpadas, distâncias destas em relação ao suporte das amostras e distâncias de separação entre as lâmpadas. A figura 60 apresenta uma visão da parte interna destas região.

Na região central da figura 60b observa-se um trapézio, este nada mais é que uma armação onde são fixadas as braçadeiras que suportam as lâmpadas, na figura 60a é possível observar que existem dois destes elementos, um em cada extremidade longitudinal da região 2.

A dimensão “4” da figura 60b delimita as bancadas de lâmpadas da região onde são afixados os suportes das amostras. A figura 61a ilustra um destes suportes com dois corpos de prova um de tração e um de impacto.

A dimensão longitudinal, representada por “10”, basicamente é determinada pelo comprimento das lâmpadas a serem utilizadas. Recomenda-se que esta medida seja em torno de 20 cm maior do que o comprimento nominal da lâmpada. O espaço adicional é utilizado para alojar fios, soquetes e todos os dispositivos necessário para a ignição das lâmpadas, além de facilitar operações referentes ao manuseio interno.

A parte externa cuja dimensão é representada por “8” é uma janela lateral, cujas dobradiças na região superior permitem a abertura no sentido ascendente. Devido a simetria do equipamento existem duas janelas, uma em cada lateral. Estas janelas são necessárias para os procedimentos de colocação e rotação das amostras e toda atividade feita no interior da região 2 e deverão ficar fechadas durante o período que as amostras forem irradiadas.

Abaixo das lâmpadas situa-se o reservatório de água. Em seu interior além da água, situam-se as resistências para o aquecimento da mesma e um termômetro de haste, cuja haste deve estar junto ao bulbo do termostato. As extremidades das resistências onde são conectados os cabos de força e o mostrador do termômetro de haste são representados por “11”. O reservatório de água deve ser construído com material de boa resistência mecânica e não susceptível à corrosão, o aço inoxidável é um material que atende bem estas

exigências. Na construção é interessante que na parte inferior do reservatório seja montado um dispositivo para a drenagem e visualização do nível d'água sem que a janela lateral precise ser aberta ("12").

Na região 2 também está situado o sistema de exaustão, responsável pela refrigeração da parte interna, este sistema é composto por dois pequenos exaustores fixados nas paredes externas, nas duas extremidades frontais da região 2 ("13").

Os suportes para as amostras são removíveis o que permite uma maior versatilidade no processo de rotação das amostras e retirada das mesmas. A figura 61 ilustra um exemplo de suporte que pode ser adotado. Suas dimensões dependem do tipo de corpo de prova usado.

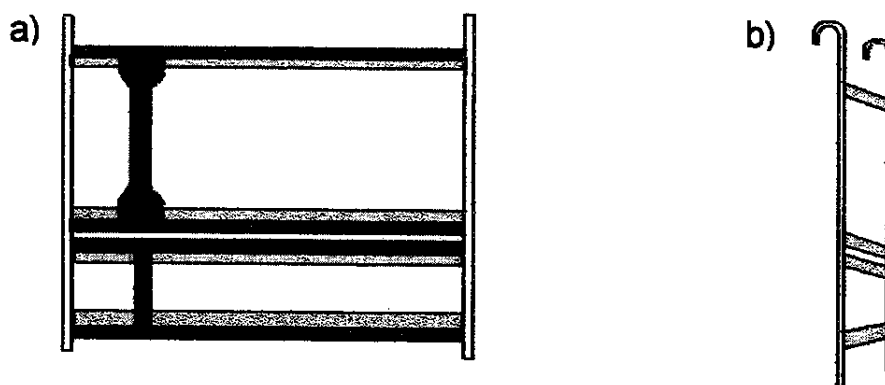


Figura 61: Suporte de amostras – Vista frontal e b) vista lateral.

O compartimento 1 (figura 62) é reservado para a instalação da parte elétrica e dispositivos eletrônicos necessários para o funcionamento do equipamento, as dimensões desta região são determinadas pelo comprimento do compartimento 2 e pelas dimensões dos dispositivos instalados.

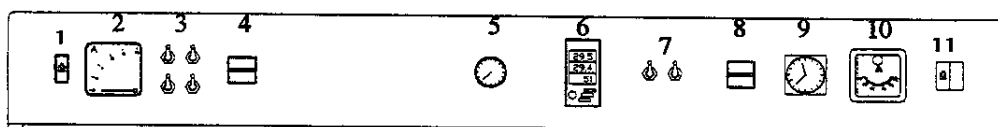


Figura 62: Compartimento 1.

O modelo construído possui dois circuitos distintos: o circuito 1, destinado ao conjunto de lâmpadas e o circuito 2, destinado aos sistemas de condensação e refrigeração.

O circuito 1 inicia-se com um disjuntor representado por “1”. Este tem as funções de proteger o circuito de eventuais sobrecargas elétricas e funcionar como chave geral do circuito. Sua capacidade deve ser compatível com a corrente máxima do circuito.

Na sequência da figura, aparece um amperímetro “2”, necessário para indicar se o sistema de lâmpadas está ligado ou desligado e para acompanhar a queda de potência das mesmas.

Os quatro outros dispositivos idênticos que aparecem em seguida “3” são chaves elétricas. Cada chave comanda o funcionamento de um reator situado na região interna do compartimento; por sua vez cada reator é responsável pela ignição e alimentação elétrica de duas lâmpadas.

Terminando o circuito aparece o contador de tempo ou horímetro “4”, responsável por marcar o tempo em horas que as lâmpadas permaneceram ligadas. Com isto é possível estabelecer um critério para a rotação e descarte das lâmpadas e saber se na ausência do pesquisador houve queda de energia elétrica.

Assim como o circuito 1, o circuito 2 inicia-se com um disjuntor “11”, compatível com a potência instalada. Ao contrário do outro disjuntor, este é bipolar, pois o circuito 2 é alimentado com duas fases. Suas atribuições porém, são as mesmas do outro disjuntor, proteger e acionar-desligar todo o circuito.

Na sequência, o amperímetro “10” tem a função de indicar a corrente no circuito, que comanda a condensação e refrigeração.

O programador de tempo ou “timer” “9”, liga e desliga automaticamente o sistema de condensação nos horários e intervalos de tempo, de acordo com uma programação pré-estabelecida. Assim é possível estabelecer ciclos de condensação durante o experimento mesmo na ausência do pesquisador.

No modelo construído este dispositivo também controla o sistema de refrigeração, desligando os exaustores no instante em que o ciclo de condensação

for iniciado, para que o ambiente no interior da câmara fique saturado de vapor d'água. Desta forma o equipamento está trabalhando no modo automático. As chaves "8" permitem que os exaustores trabalhem também no modo manual, se este for o caso.

O termo-hidrômetro "7", é responsável por medidas de temperaturas e umidade no interior e exterior da câmara.

O horímetro "6" registra o tempo de funcionamento do circuito 2.

O último dispositivo "5" do circuito 2, localizado na região central do compartimento 1, é um termostato que controla a temperatura da água a partir de um bulbo mergulhado no banho d'água do reservatório do compartimento 2.

O compartimento 3 representado na figura 63 é basicamente uma caixa, onde em seu interior, na parte superior, fica alojado a região externa do reservatório d'água.

Este compartimento aloja o mostrador do termômetro de haste, o sistema de nível e drenagem e parte externa do reservatório d'água. Tem também como função permitir que compartimento 2 fique situado a uma altura ideal para o manuseio das amostras e das lâmpadas. O espaço excedente deste compartimento, pode ser usado para guardar todo o material que constantemente é utilizado durante os ensaios, como: lâmpadas novas, suportes, etc.

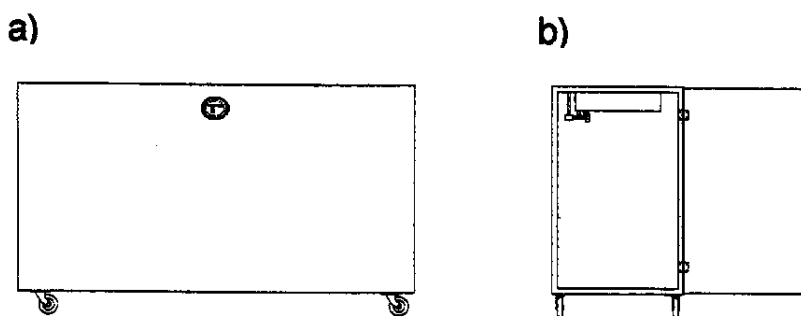


Figura 63: Compartimento 3 – a) Vista lateral e b) vista frontal interna.

Na parte inferior externa estão situados os rodízios (dois móveis e dois fixos) necessários para o deslocamento do equipamento.