

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENG<sup>a</sup> QUÍMICA

FOTODEGRADAÇÃO DO POLIESTIRENO DE ALTO  
IMPACTO CONTENDO LINHAS DE SOLDA.

MARCO AURÉLIO NEVES LIMA DE ALMEIDA

CAMPINA GRANDE/PB  
FEVEREIRO/2003



Almeida, Marco Aurélio Neves Lima de  
A447f Fotodegradação do poliestireno de alto impacto  
contendo linhas de solda/ Marco Aurélio Neves  
Lima de Almeida.- Campina Grande: UFCEG, 2003-02-28  
100 pg. : il.

Dissertação (Mestrado). UFCEG/CCT  
Inclui bibliografia

1. Fotodegradação 2. Linhas de solda 3. Envelhecimento  
Artificial 4. Propriedades mecânicas 5. Poliestireno de al-  
to Impacto I. título

CDU: 66.018.86:544.526.2

---

FOTODEGRADAÇÃO DE POLIESTIRENO DE ALTO  
IMPACTO CONTENDO LINHAS DE SOLDA.

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DE CAMPINA GRANDE COMO REQUISITO À OBTENÇÃO  
DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

---

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TECNOLOGIA DE MATERIAIS  
NÃO-METÁLICOS.

ORIENTADOR: PROFESSOR DOUTOR MARCELO SILVEIRA  
RABELLO


CAMPINA GRANDE/PB  
FEVEREIRO/2003

TÍTULO: FOTODEGRADAÇÃO DE POLIESTIRENO DE ALTO  
IMPACTO CONTENDO LINHAS DE SOLDA

Nome: Marco Aurélio Neves Lima de Almeida.


Dissertação aprovada em: 18/02/2003.

BANCA EXAMINADORA:



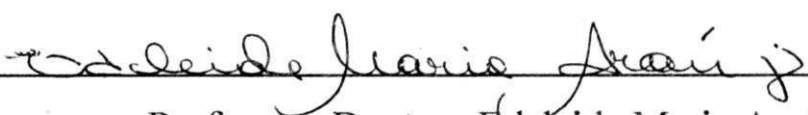
---

Professor Doutor Marcelo Silveira Rabello  
Orientador



---

Professor Doutor Rômulo Feitosa Navarro  
Componente da Banca



---

Professora Doutora Edcleide Maria Araújo  
Componente da Banca

CAMPINA GRANDE-PARAÍBA  
FEVEREIRO DE 2003

# FOTODEGRADAÇÃO DO POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO CONTENDO LINHAS DE SOLDA

*M.A.N.L. Almeida, M.S. Rabello*

*Av. Aprígio Veloso, 882, Campina Grande/PB, CEP 58109-970 –marcelo@dema.ufpb.br  
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande*

## RESUMO

A presença de linhas de solda ocorre com frequência durante o processamento de vários tipos de produtos poliméricos e é das principais causas de falha prematura. Em peças injetadas, por exemplo, as linhas de solda podem ser formadas em cavidades com mais de um ponto de injeção, gerando uma descontinuidade de fluxo no encontro das várias frentes de material fundido. Muito embora este tipo de fenômeno tenha sido extensivamente estudado no que se refere aos fatores de processamento que controlam a resistência das linhas de solda, pouco se conhece sobre o comportamento degradativo deste tipo de descontinuidade. Este trabalho apresenta um estudo sobre a fotodegradação do poliestireno de alto impacto (HIPS). Amostras moldadas por injeção simples e dupla foram expostas em duas diferentes câmaras de envelhecimento por períodos de até 150 dias. Os resultados indicaram uma forte deterioração nas propriedades mecânicas e visuais das amostras. A presença de linhas de solda causou uma redução na resistência à tração e deformação na ruptura dos materiais não expostos, mas nas amostras degradadas as linhas de solda não provocaram uma sensibilização mais acentuada quando comparada com as amostras produzidas por injeção simples.

Palavras-Chaves: poliestireno, hips, fotodegradação, linhas de solda.

## **PHOTODEGRADATION OF HIGH-IMPACT POLYSTYRENE CONTAINING WELD LINES**

### **ABSTRACT**

The presence of weld lines, formed during processing, is very common in polymer products, causing premature failure during service. In injection moulded samples, for example, weld lines are generated in cavities with more than one injection gate, causing a mechanical discontinuity when flow fronts are joined. Although this phenomenon is extensively studied in relation to processing conditions and mechanical properties, very little work was done in the investigation of degradation effects. This article shows a study on the influence of weld line on high-impact polystyrene (HIPS) photodegradation. Tensile bars prepared by single and double-gated injection moulding were exposed under two different exposure conditions for periods of up to 150 days. The results showed that weld lines caused a reduction in tensile strength and maximum elongation of unexposed samples but they do not cause further deterioration in comparison to the single-gated bars. Analyses by infrared spectroscopy revealed a high level of chemical degradation.

**Key words:** polystyrene, hips, photodegradation, weld lines.

## ÍNDICE

<b>1.0</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>01</b>
<b>2.0</b>	<b>Linhas de solda no processamento de polímeros.....</b>	<b>03</b>
<b>2.1</b>	<b>Conceito de linha de solda.....</b>	<b>03</b>
<b>2.2</b>	<b>Ocorrência de linhas de solda.....</b>	<b>04</b>
<b>2.3</b>	<b>Estado do conhecimento em linhas de solda.....</b>	<b>08</b>
<b>2.4</b>	<b>A fotodegradação e as linhas de solda.....</b>	<b>19</b>
<b>2.5</b>	<b>Degradação de compósitos poliméricos.....</b>	<b>21</b>
<b>3.0</b>	<b>Tenacificação de polímeros.....</b>	<b>26</b>
<b>3.1</b>	<b>Mecanismos de tenacificação em polímeros.....</b>	<b>27</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Absorção de energia pelas partículas de borracha.....</b>	<b>27</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Fibrilamento da matriz.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Deformação por cisalhamento (bandas de cisalhamento).....</b>	<b>31</b>
<b>3.1.4</b>	<b>Fibrilamento e tenacificação por cisalhamento.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1.5</b>	<b>Cavitação e formação de superfícies de fratura acidentadas.....</b>	<b>34</b>
<b>3.2</b>	<b>Comportamento mecânico de polímeros tenacificados por fase borrachosa..</b>	<b>36</b>
<b>3.3</b>	<b>Mecanismos que atuam na tenacificação de polímeros pela adição de elastômeros.....</b>	<b>37</b>
<b>3.4</b>	<b>O processo de “crazing”.....</b>	<b>40</b>
<b>3.5</b>	<b>Mecanismos moleculares envolvidos no processo de deformação de polímeros.....</b>	<b>45</b>
<b>4.0</b>	<b>A fotodegradação do poliestireno.....</b>	<b>54</b>
<b>4.1</b>	<b>O poliestireno em ausência de oxigênio.....</b>	<b>55</b>
<b>4.2</b>	<b>Impurezas externas no poliestireno.....</b>	<b>57</b>

4.3	Degradação fotooxidativa do poliestireno.....	63
4.4	Complexos de transferência de carga oxigênio-poliestireno.....	68
4.5	Mudança de cor com a radiação ultravioleta.....	70
4.6	A fotodegradação do HIPS.....	72
5.0	Metodologia.....	74
5.1	Moldagem por injeção.....	74
5.2	Procedimento de exposição.....	75
5.3	Avaliação das propriedades.....	76
6.0	Resultados e Discussão.....	78
7.0	Conclusões.....	92
8.0	Perspectivas.....	93
9.0	Referências bibliográficas.....	94
10	Anexos.....	101
10.1	Desvios-padrão para resistência à tração.....	101
10.2	Desvios-padrão para deformação na ruptura.....	102



## **Lista de figuras e gráficos**

<b>2.1</b>	<b>Linhas de solda em tubo feito por extrusão.....</b>	<b>05</b>
<b>2.2a</b>	<b>Linhas de solda causadas por múltiplas entradas para o fluxo.....</b>	<b>06</b>
<b>2.2b</b>	<b>Linhas de solda causadas por obstáculos no molde.....</b>	<b>06</b>
<b>2.3</b>	<b>Linhas de solda causadas pelo “jateamento”, durante a moldagem por injeção</b>	<b>07</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Representação esquemática dos fatores que levam ao fraco desempenho mecânico das linhas de solda.....</b>	<b>10</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Fases da consolidação por difusão de moléculas, através da interface de frentes de fluxo para polímeros amorfos homogêneos.....</b>	<b>15</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Fluxo do tipo fonte.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1.5.1</b>	<b>Desenho esquemático do modelo para a formação de superfícies de fratura acidentada.....</b>	<b>35</b>
<b>3.4.1</b>	<b>Desenho esquemático da relação tensão versus deformação para poliestireno(PS) e poliestireno de alto impacto(HIPS).....</b>	<b>36</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Etapas sucessivas mostrando como a instabilidade do menisco leva à estrutura vazio-fibras de material orientado no “craze”.....</b>	<b>44</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Representação esquemática do sistema trinca mais craze no modelo de Dugdale.....</b>	<b>45</b>
<b>3.5.1</b>	<b>Efeito da deformação de uma cadeia entre dois emaranhados.....</b>	<b>47</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Representação esquemática do mecanismo de orientação superficial durante o crescimento do “craze”.....</b>	<b>48</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Representação esquemática do modelo para “reptação” de macromoléculas..</b>	<b>51</b>
<b>4.1</b>	<b>Mecanismo geral da fotodegradação.....</b>	<b>54</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Degradação do poliestireno no vácuo.....</b>	<b>55</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Espectro de ESR do poliestireno irradiado com UV.....</b>	<b>56</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Reticulação gerada por fotodegradação.....</b>	<b>56</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Poliestireno com regiões de fraca energia de ligação.....</b>	<b>57</b>

4.2.2	Espectro de fluorescência de dois filmes de poliestireno.....	58
4.2.3	Estireno monomérico e grupos trans-estilbeno.....	58
4.2.4	Ligações duplas conjugadas e grupos fenila.....	59
4.2.5	Formação de ligações peróxido.....	59
4.2.6	Hidroperóxido polimérico.....	59
4.2.7	Grupo terminal aceto-fenona.....	60
4.2.8	Aumento das taxas de absorção de filmes de poliestireno irradiados com UV no vácuo para comprimento de onda de 240 nm e 400 nm.....	62
4.3.1	Número de cisões de cadeia como uma função do tempo de foto-oxidação de diferentes poliestirenos.....	63
4.3.2	Número de cisões de cadeia como uma função do tempo de foto-oxidação de diferentes poliestirenos hidroperoxidados.....	64
4.3.3	Espectro de infravermelho de um filme de poliestireno irradiado (253,7nm) em atmosfera de oxigênio.....	64
4.3.4	Absorção de oxigênio versus intensidade irradiada, para filme de poliestireno irradiado (253,7nm) em atmosfera de oxigênio.....	65
4.3.5	Cetonas alifáticas.....	65
4.3.6	Formação de peroxiésteres.....	66
4.3.7	Formação do dióxido de carbono.....	66
4.4.1	Grupos hidroperóxido formados diretamente do complexo de transferência de carga, quando este é excitado por radiação ultravioleta.....	68
4.5.1	Espectro de absorção para filmes de poliestireno, irradiados com UV em atmosfera de oxigênio.....	69
4.5.2	Grupos poliênicos.....	69
4.5.3	Dienos conjugados.....	70
4.6.1	Absorção de oxigênio para (a) Poliestireno cristal com tamanho de partícula de 25 $\mu\text{m}$ , (b) Poliestireno cristal com 15 $\mu\text{m}$ , (c) HIPS com 25 $\mu\text{m}$ , (d) HIPS com 15 $\mu\text{m}$ .....	72

<b>4.6.2</b>	<b>Perda das propriedades elastoméricas com a foto-oxidação.....</b>	<b>73</b>
<b>5.1</b>	<b>Representação esquemática da cavidade do molde.....</b>	<b>74</b>
<b>6.1</b>	<b>Efeito do método de injeção na resistência à tração para injeção simples e injeção dupla em câmara de ultravioleta com umidade.....</b>	<b>78</b>
<b>6.2</b>	<b>Efeito do método de injeção na deformação na ruptura (câmara de ultravioleta com umidade).....</b>	<b>82</b>
<b>6.3</b>	<b>Efeito do método de injeção na resistência à tração para injeção simples e dupla em câmara de ultravioleta.....</b>	<b>84</b>
<b>6.4</b>	<b>Efeito do tempo de exposição na resistência à tração para injeção simples em câmara de UV e injeção simples em câmara de UV com umidade.....</b>	<b>85</b>
<b>6.5</b>	<b>Efeito do tempo de exposição na resistência à tração para injeção dupla em câmara de UV e injeção dupla em câmara de UV com umidade.....</b>	<b>85</b>
<b>6.6</b>	<b>Efeito do método de injeção na deformação na ruptura para injeção simples e injeção dupla em câmara de ultravioleta.....</b>	<b>87</b>
<b>6.7</b>	<b>Deformação relativa em câmara de UV.....</b>	<b>87</b>
<b>6.8</b>	<b>Deformação relativa em câmara de UV com umidade.....</b>	<b>88</b>
<b>6.9</b>	<b>Evolução da resistência à tração relativa versus tempo de exposição, para material degradado em câmara de UV.....</b>	<b>89</b>
<b>6.10</b>	<b>Evolução da resistência à tração relativa versus tempo de exposição, para material degradado em câmara de UV com umidade.....</b>	<b>89</b>
<b>6.11</b>	<b>Imagem das amostras fotodegradadas em câmara simples.....</b>	<b>90</b>
<b>6.12</b>	<b>Espectros de FTIR do HIPS expostos a diferentes tempos em câmara CUV.....</b>	<b>91</b>

## **Lista de símbolos e abreviaturas**

**BS-Acrilonitrilabutadienoestireno**

**[- Carbono**

**[- Constante de autodifusão**

**SR- Espectroscopia eletrônica por ressonância de spin**

**[- Gauss (unidade de fluxo de campo elétrico)**

**- Constante de Planck**

**[- Hidrogênio**

**IIIPS - High Impact Polystyrene (poliestireno de alto impacto)**

**- Fator que relaciona a dimensão espacial da cadeia com o seu comprimento**

**- Comprimento médio do vetor que caracteriza um conjunto de cadeias poliméricas, quando se escreve essas cadeias como um conjunto de vetores menores.**

**- Raiz quadrada média da distância de ponta a ponta de cadeias em movimento aleatório**

**- Comprimento de contorno da cadeia**

**$M_0$ -Peso molecular de cada unidade considerada para o cálculo do comprimento de contorno das cadeias**

**$M_e$ - Peso molecular dos emaranhados**

**$M_v$ -Peso molecular médio por unidade estatística que compõem a cadeia**

**- Número estatístico de unidades que compõem as cadeias de materiais poliméricos**

**B-Polibutadieno**

**C-Policarbonato**

**ES-Polietersulfona**

**MMA- Polimetacrilato de metila**

**P-Polipropileno**

**S-Poliestireno**

**VC-Policloreto de vinila**

**$l_0$ -Raiz quadrada média da distância de ponta a ponta de cadeias poliméricas não perturbadas**

**AN-Acrilonitrilaestireno**

**$\sigma_c$ - Tensão para propagação de crazes**

**$T_g$ - Temperatura de transição vítrea**

m- Temperatura de fusão

- Energia necessária para quebrar uma ligação

V- Ultravioleta

- Energia de Van der Waals

- Densidade de energia coesiva

G- Energia Livre de Gibbs

-Razão de extensão crítica

a- Densidade de massa amorfa

x- Tensão normal ao plano yz

y- Tensão normal ao plano xz

z- Tensão normal ao plano xy

- Energia superficial

e- Densidade de emaranhados

## 1.0 - INTRODUÇÃO

A fotodegradação é um fenômeno que ocorre, inicialmente, por mudanças de estado induzidas pela absorção de radiação ultravioleta (Rabek, 1995a). No caso dos polímeros, uma mudança (ativação) do seu estado fundamental para um estado ativado (excitado) pode levar à cisão de cadeia e/ou à ramificação nas macromoléculas.

No caso da degradação fotoinduzida, a radiação é absorvida por substâncias chamadas de fotoiniciadores, ou seja, substâncias que conseguem absorver energia na frequência e no comprimento de onda da radiação incidente e, ao absorvê-la, passam dos seus estados de equilíbrio para estados de excitação (meta-estáveis) por causa da grande quantidade de energia adicionada aos seus sistemas (Rabek, 1995a.). Assim, para voltar ao equilíbrio anterior, essas substâncias liberam energia pela separação de seus constituintes e posterior transformação desses em radicais livres. Esses radicais atacam a estrutura das macromoléculas que tenham sítios ativos e, através desse processo, induzem-nas a ramificar-se e/ou à cisão pura e simples (cisão homolítica).

Na degradação fototérmica, os processos de degradação fotoinduzida e degradação pelo calor podem acontecer simultaneamente e, além disso, os dois fenômenos também podem se inter-relacionar, mudando as taxas de evolução de cada um deles.

Normalmente o processo de envelhecimento de polímeros, sob a ação de intempéries, é iniciado pela radiação ultravioleta proveniente da luz solar, pelo oxigênio atmosférico e pelos poluentes comumente presentes no meio ambiente. Os fatores como a água, os solventes orgânicos, a temperatura e as tensões mecânicas incrementam os processos acima descritos (Rabek, 1995a.).

O fato de as tensões mecânicas acelerarem os fenômenos de degradação é algo bem conhecido pelos pesquisadores; tanto que a degradação mecano-oxidativa, em elastômeros, é conhecida há muito tempo (O'Donnel & White, 1994). Davis & Sims (1983) sugeriram que os polímeros são mais suscetíveis a falhar, quando em serviço, se também estiverem sob tensão mecânica; porém não forneceram insumos nesse estudo, baseados em dados quantitativos, que permitam um maior conhecimento desse efeito sobre a degradação das macromoléculas. As evidências experimentais comprovam que o peso molecular de polímeros, expostos à radiação ultravioleta e à tensão mecânica tende a diminuir numa taxa maior do que aquela dos polímeros não tensionados (O'Donnel & White, 1994).

Além dos efeitos fotodegradantes sobre o desempenho das propriedades mecânicas de polímeros, o processamento desses materiais leva a um arranjo das macromoléculas que também

afeta, mecanicamente, as peças moldadas com essa classe de materiais. Assim, diferentes graus de orientação das cadeias ao longo da peça levarão à variabilidade das propriedades (anisotropias microestruturais).

Um dos efeitos interessantes, e bastante comum nos diversos tipos de processamento de polímeros, é o fenômeno chamado de “linhas de solda”, “linhas de junção” ou “descontinuidades locais”. Esse fenômeno leva, invariavelmente, à queda nas propriedades mecânicas da peça moldada; pois na região onde ele ocorre, as macromoléculas tendem a alinhar-se de forma perpendicular à direção das frentes de fluxo que se encontraram para formar a linha de solda (Malguarnera, 1982). Assim, as linhas de solda contribuem para diminuir a resistência mecânica da peça moldada, uma vez que os esforços mecânicos não são sustentados na região descontínua pelas cadeias principais (onde estão as ligações covalentes), mas em grande parte por interações secundárias entre as cadeias alinhadas paralelamente entre si e pelos emaranhados moleculares na região.

Em materiais semicristalinos, a morfologia das linhas de solda é mais complexa do que nos polímeros amorfos, em virtude de variações na cinética de crescimento de cristais. Assim, nesses materiais há mais fatores a considerar do que apenas a orientação das cadeias poliméricas pelo processamento e pelo projeto do molde. Fatores como cristalinidade, tamanho dos esferulitos, taticidade e agentes nucleantes, porventura presentes, têm de ser considerados na análise de como a estrutura do polímero em questão age sobre a resistência das linhas de solda e sobre o comportamento degradante do polímero.

Existem, relativamente, muitos trabalhos que procuram compreender a relação estrutura-propriedade-processamento em polímeros que contenham linhas de solda, porém a quantidade de estudos que enfocam a fenomenologia da fotodegradação na microestrutura e nas propriedades desses mesmos polímeros é, curiosamente, reduzida aos trabalhos citados.

No presente trabalho, um polímero essencialmente amorfo e com segmentos de borracha (HIPS ou PSAI) foi escolhido para estudar o efeito combinado da fotodegradação e da presença de linhas de solda nas propriedades mecânicas de corpos de prova injetados.

Para isso, amostras moldadas contendo linhas de solda e sem linhas de solda foram expostas em dois sistemas diferentes de envelhecimento (ultravioleta apenas e ultravioleta com umidade) e, após tempos variados de exposição, foram testadas quanto às propriedades mecânicas (tensão na ruptura, alongamento na ruptura) e degradação química.

## **2.0-Linhas de solda no processamento de polímeros**

### **2.1- Conceito de linha de solda**

No processamento de materiais poliméricos, existem muitas situações nas quais um fluxo de material fundido é separado e, depois, reunido. As áreas onde ocorrem as reuniões de fluxos são denominadas de linhas de solda. Essas áreas sempre apresentam um desempenho menor com relação às propriedades mecânicas. Além disso, na região das linhas de solda, há uma alteração perceptível da aparência na superfície de peças moldadas por métodos de processamento como, por exemplo, no caso da confecção de tubos por extrusão simples (como os tubos de PVC) e na manufatura de dutos por extrusão-sopro (Worth, 1980).

Malguarnera (1982), analisando peças injetadas de poliestireno e poliestireno de alto impacto, também verificou a presença de linhas de solda causadas pelas características desse processo. Basicamente, considerou a influência das linhas de solda sobre a resistência à tração e deformação na ruptura para diferentes taxas de deformação e diferentes temperaturas de material fundido.

Normalmente, a diminuição no desempenho das propriedades mecânicas é atribuída a uma mistura incompleta das frentes de fluxo que se reuniram para formar a linha de solda (Malguarnera, 1982). Na prática, um rápido resfriamento da peça moldada (ocorrido, por exemplo, em processos onde se requer uma alta produtividade) leva a um agravamento do problema. Além disso, as macromoléculas, na região da linha de solda, são altamente orientadas por causa do histórico de altas deformações sofridas. O resultado global é a constituição de uma região com diferentes tensões internas e com uma morfologia comparável àquela de regiões que não apresentam a ocorrência de linhas de solda.

A estrutura interna complexa, que se origina do processo de formação da região de linha de solda, depende também da reologia do material fundido que se reuniu. Esse fator não tem sido levado em conta nos estudos realizados nessa área, pois o principal foco tem sido construir um arcabouço de análise onde a resistência à tração das linhas de solda seja relacionada, apenas, às condições de processamento durante a moldagem; muito embora, até recentemente, simulações numéricas tenham se restringido à cinemática e ao estado de tensão para fluxos planares que gerassem linhas de solda. O que falta, justamente, é uma abordagem do processo de formação de linhas de solda que leve em conta o estado de tensão e a cinemática, tridimensionais, desse fenômeno.



Nas linhas de solda é comum se observar anisotropias microestruturais, como resultado dos efeitos térmicos e mecânicos impostos ao produto moldado pelos parâmetros de processamento e de projeto. Dentre esses fatores cita-se: temperatura do molde, temperaturas nas diferentes zonas de aquecimento da máquina de processamento, taxa de cisalhamento, pressão, ciclo de moldagem e geometria do produto acabado.

Como o HIPS (High Impact Polystyrene) pode ser considerado uma blenda de poliestireno e polibutadieno, efeitos de interface entre esses dois polímeros também influenciam no comportamento mecânico da linha de solda. Principalmente se, na região supracitada, houver a concentração de fase dispersa com baixo índice de adesão em relação à matriz e orientada perpendicularmente em relação ao fluxo formador da mesma.

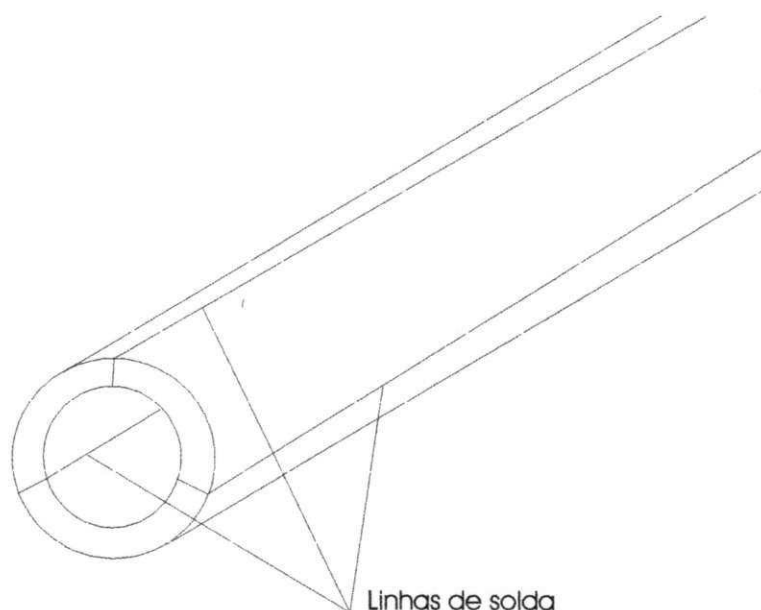
Seguindo o raciocínio do parágrafo anterior, pode ocorrer que o comportamento mecânico da linha de solda seja afetado por aqueles fatores que normalmente afetam o comportamento mecânico de blendas, ou seja, a tensão interfacial entre a fase dispersa e a matriz e a interação entre os contornos de fase e a estabilidade da fase dispersa. Levando em conta esses aspectos, estudos recentes mostram que os mesmos têm um peso significativo no comportamento mecânico de blendas como, por exemplo, PP/HIPS compatibilizada com copolímero tribloco estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno (SEBS) (Carvalho et al, 2000).

## **2.2-Ocorrência de linhas de solda**

Como mencionado anteriormente, o fenômeno das linhas de solda ocorre em praticamente todos os tipos de processamento de polímeros. No caso da extrusão de tubos (com a utilização de mandris para definir a seção interna e a parede da peça), as linhas de solda surgem porque o mandril é suportado na matriz por apoios que dividem o fluxo (Figura 2.1) e causam longas linhas de solda no produto obtido por essa técnica (Tadmor-Gogos, 1979 ).

Na região de solda, as macromoléculas apresentam orientação diferente daquela do resto da peça e tem, por isso mesmo, propriedades distintas. A localização e o número de linhas de solda dependem do tipo de matriz escolhida e da geometria da peça. Para o caso de matrizes sem o uso de mandris, somente uma linha de solda será formada (devido à instabilidades de fluxo). Para matrizes que utilizem mandris para definir seções de caráter distinto, três ou mais linhas de solda poderão ser formadas. Nessas regiões, além da baixa resistência mecânica, pode-se observar propriedades ópticas alteradas e espessura variável da seção anular de entrada dos tubos ou uma

espessura variável da parede do tubo ao longo de todo o seu corpo, como um efeito da expansão não uniforme da peça (Tadmor & Gogos, 1979).



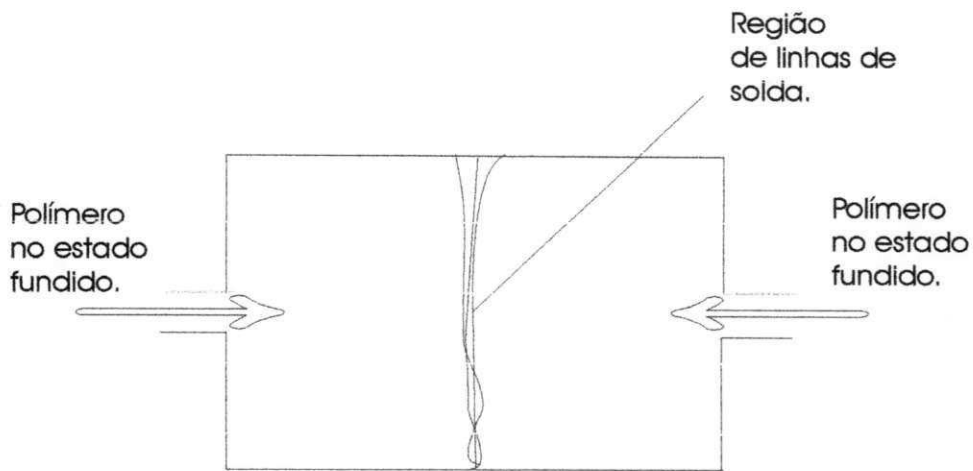
**Figura 2.1- Linhas de solda em um tubo obtido por extrusão.**

O problema é bastante conhecido nas indústrias de tubos e filmes poliméricos (Malguarnera, 1982); contudo a inspeção/verificação da integridade dos moldados é, geralmente, limitada à observação visual e a exames mecânicos como, por exemplo, a pressurização interna para verificar a resistência a tensões radiais (Malguarnera, 1982). Porém, não são realizados testes para a verificação da integridade da região de linha de solda em si, o que pode ser temerário pois essa região tem propriedades diferenciadas em relação ao resto do produto moldado.

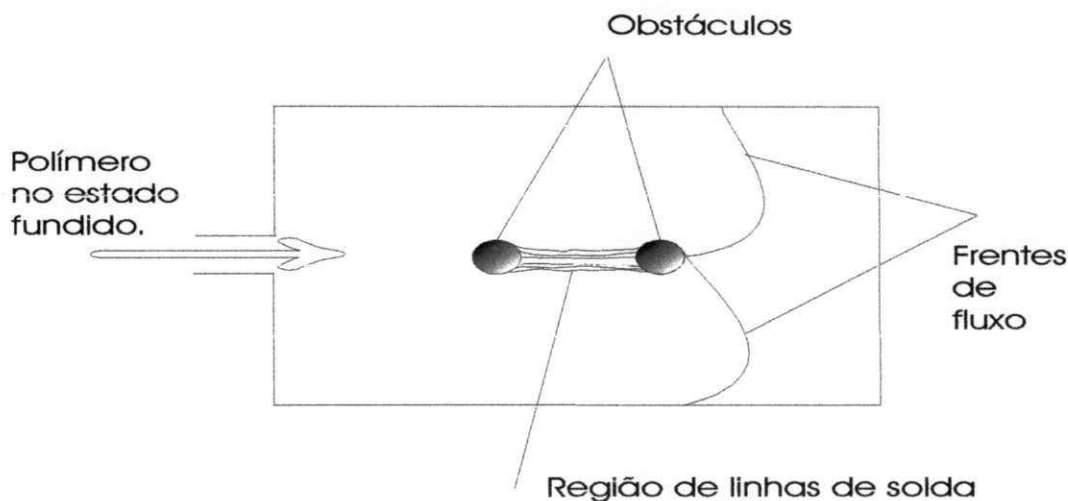
No caso de linhas de solda em filmes poliméricos, um certo grau de tolerância pode ser considerado; principalmente se forem opticamente desprezíveis, como em aplicações no envolvimento de produtos para evitar contato com o meio externo, onde o que interessa é a transparência do filme empregado.

No caso da moldagem por injeção, utilizando moldes com várias entradas para o fluxo, o fenômeno das linhas de solda ocorre devido às características fenomenológicas descritas pela figura 2.2a (Tadmor&Gogos, 1979), ou seja, o choque de frentes de fluxo na cavidade de moldagem.

Na figura 2.2b, observa-se formação de linhas de solda (“weld lines”) em moldes que possuem pinos inseridos ou orifícios que dividem o fluxo que adentra a cavidade.

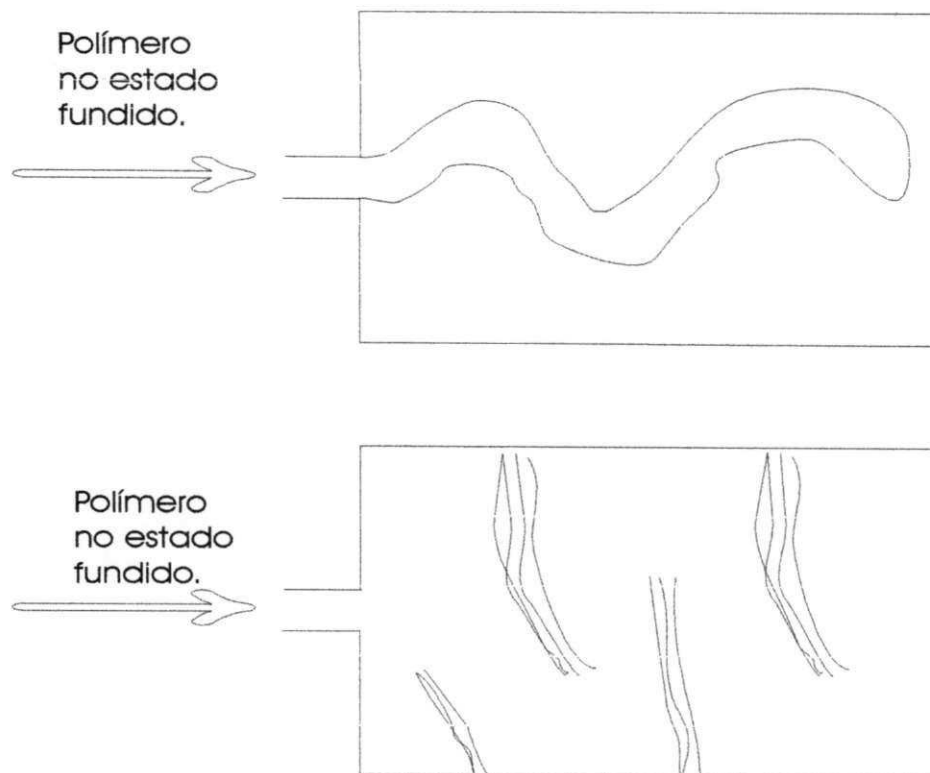


**Figura 2.2a: Linhas de solda causadas por múltiplas entradas para o fluxo.**



**Figura 2.2b: Linhas de solda causadas por obstáculos no molde.**

Além dos efeitos descritos anteriormente, as linhas de solda podem ser também geradas pelo fenômeno denominado de “jateamento” (Tadmor&Gogos, 1979). Nesse fenômeno, o fluxo que advém do bico de injeção, ao entrar na cavidade de moldagem, “serpenteia” e forma várias dobras que, ao se consolidarem, criam estruturas do tipo “sanfonado”; quando as linhas de solda aparecem em maior número (Figura 2.3). Isso é causado, provavelmente, pela temperatura (que aumenta o número de conformações das cadeias), pela diferença de pressão entre o bico de injeção e o molde e pela viscoelasticidade do polímero em processamento. Na transição entre o bico de injeção/molde ocorre uma variação abrupta na distância média entre as pontas das cadeias (“mean end-to-end distance”). É constatado que o comportamento descrito leva a falhas sérias no preenchimento da cavidade de moldagem.



**Figura 2.3: Linhas de solda causadas pelo “jateamento”, durante a moldagem por injeção.**

Na moldagem em que o preenchimento do molde é feito por duas injetoras, as linhas de solda surgem por estruturas diferenciadas entre o material próximo à superfície da peça moldada e o material em suas camadas mais profundas. Processos similares ocorrem nos sistemas de moldagem por co-extrusão e moldagem por sopro via utilização de duas extrusoras.

*No processo de moldagem por sopro (com a utilização de apenas uma extrusora), existem variadas maneiras de formação de linhas de solda. As linhas de solda podem aparecer na pré-forma, após o fluxo ter sido dividido e retardado pelo corpo sólido que dá a forma à mesma. Essa divisão e esse retardo não permitem uma distribuição homogênea de material por sobre a peça que molda a pré-forma e, como consequência, formam-se descontinuidades quando a mesma é inflada por sopro.*

*Também podem ser formadas linhas de solda na confecção de seções vazadas, pela formação de pregas (“pleating”) quando o material no estado fundido sai da matriz, devido a instabilidades (“die swell”) no fluxo de material fundido. Esse fenômeno está relacionado com as características microestruturais e com a reologia do material a ser moldado.*

*A pré-forma também pode apresentar descontinuidades ao ser inflada na cavidade de moldagem por regiões de mudança brusca no fluxo de polímero fundido (“pinchoff”)*

(Malguarnera, 1982). Essas mudanças bruscas levam ao retardo no fluxo e acúmulo de material na região; podendo ser evitadas por um projeto mais cuidadoso dos produtos a serem moldados.

O princípio das linhas de solda também pode ser utilizado para unir superfícies poliméricas e formar produtos com aplicação bem específica. Um exemplo é a moldagem de peças por fusão, onde moldados de duas secções são unidos por linhas de solda no ponto médio entre elas através do calor (Beck, 1980). Assim, a difusão de segmentos termicamente ativados através de superfícies em contato na fusão e o emaranhado que isso gera, quando o sistema perde calor e volta para o equilíbrio, confere uma resistência mecânica a essas regiões que não pode ser desprezada.

Portanto, o fenômeno pode ser visto de dois modos: como uma técnica de moldagem ligada ao projeto da peça a ser moldada ou como um fator problema para o desempenho mecânico, quando o produto moldado não prevê a formação de linhas de solda durante o processamento.

Devemos observar, também, que na fusão não há cisalhamento ocorrendo na região onde a linha de solda vai ser formada; apenas a transferência de calor de um corpo condutor para as secções que serão unidas, de forma que o polímero tenha suas cadeias em movimento. Portanto, a difusão de segmentos termicamente ativados e sua localização na linha de solda vão permitir o acoplamento das superfícies e o aumento relativo da resistência mecânica (Malguarnera, 1982).

### **2.3- Estado do conhecimento em linhas de solda**

Toda a exposição feita anteriormente, enfatizando formas de processamento aparentemente dissimilares, mostrou que as linhas de solda surgem em praticamente todos os tipos de peças manufaturadas e que a natureza física das linhas de solda é, fundamentalmente, a mesma. A quantidade de informação ainda é pequena nesse campo de pesquisa e, de fato, nosso estado atual de conhecimento acerca da morfologia e do comportamento mecânico das linhas de solda é muito limitado (Malguarnera, 1982)—principalmente se levarmos em conta que estamos lidando com uma estrutura muito complexa do ponto de vista do arranjo das cadeias, dos aglomerados poliméricos na região e da distribuição de tensões. Isso sem mencionar que essas características têm de ser consideradas em três dimensões, o que dificulta ainda mais o estudo.

No campo industrial, existe uma série de regras empíricas para minimizar os efeitos deletérios das linhas de solda em sistemas poliméricos moldados. Todas elas têm uma explicação em termos da relação estrutura-processamento-propriedades e são os frutos de longos anos de experiência na utilização da moldagem de polímeros por injeção. Assim temos os seguintes procedimentos, do ponto de vista técnico, para reduzir os efeitos negativos das linhas de solda:

- 1) Projetar o molde de forma a minimizar a divisão do fluxo;

- 2) Fornecer a retirada de calor ao longo da linha de solda;
- 3) Aumentar a espessura de parede da peça moldada, na região onde ocorre a linha de junção;
- 4) Aumentar a temperatura do cilindro, a pressão de injeção e aumentar a velocidade de rotação e translação da rosca;
- 5) Evitar restrições ao fluxo, nos pontos de injeção do molde.

No caso do poliestireno, Boundy & Boyer (in Malguarnera, 1982) fizeram uma análise das características das linhas de solda nesse material. Esses autores analisaram as linhas de solda resultantes do fluxo em torno de obstáculos nos moldes (como na figura 2.2b) e chamaram essas de “linhas de solda quentes”, enquanto àquelas, resultantes do encontro de frentes de fluxo em moldes com múltiplas entradas (como na figura 2.2a), de “linhas de solda frias”. Durante os testes de tração para o poliestireno, eles constataram que as amostras com “linhas quentes” atingiram aproximadamente 75% da resistência mecânica do material sem linhas de solda. Para o poliestireno com “linhas frias”, a resistência mecânica da junção atingiu apenas 50% daquela do material sem linhas de solda.

Embora os resultados acima tenham surgido como independentes das três condições qualitativas de moldagem empregadas, não houve esforços para aprofundar a compreensão dos efeitos dos parâmetros de processamento sobre a tensão de ruptura ou outras propriedades mecânicas. Nenhuma descrição sobre a morfologia das linhas de solda foi observada. Para fins de comparação, os mesmos testes foram conduzidos com amostras moldadas com acetato de celulose. Esses testes mostraram muito pouca diferença na resistência à tração entre as amostras com linhas “quentes”, aquelas com “linhas frias” e as amostras sem qualquer tipo de junção; mostrando assim que as linhas de solda podem ser mais críticas em alguns tipos de material do que em outros. Testes de tensão foram também realizados com poliestireno preenchido com estireno, sendo observado aproximadamente o mesmo decréscimo na resistência mecânica (Malguarnera, 1982).

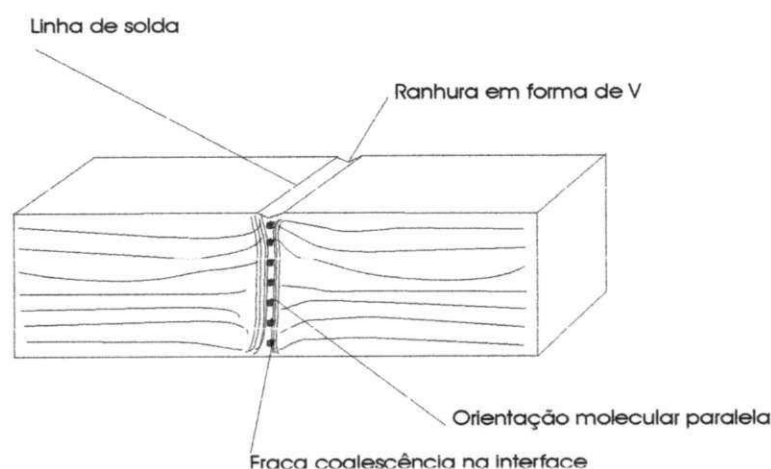
Hubbauer (in Malguarnera, 1982) analisou a resistência ao impacto de linhas de solda em moldados de ABS e de PVC. No caso do ABS, as amostras com linhas de solda atingiram em torno da metade da resistência ao impacto das amostras sem linhas de solda. Para o PVC, uma diferença bem mais significativa foi encontrada. Nesse caso, a resistência ao impacto diminuiu por um fator de oito quando uma linha de solda esteve presente.

No estudo acima, analisou-se também os efeitos da pressão de injeção sobre o comportamento de peças moldadas com esses materiais. Porém, apenas um leve aumento na resistência ao impacto foi atingido após um aumento bastante significativo da pressão de injeção. Hubbauer, então, atribuiu a resistência das linhas de solda a fatores como tempo de relaxação do material, viscosidade do mesmo no estado fundido e pressão ao longo da linha de

solda. Assim, pode explicar a grande diferença na resistência ao impacto relativa do PVC em virtude de sua alta viscosidade no estado não-fundido.

Hagerman (in Malguarnera, 1982) analisou as propriedades mecânicas e a morfologia de materiais do tipo ABS. Nesse estudo, foi utilizado um corpo de prova confeccionado por injeção dupla. Esse método de processamento ocasiona o surgimento de uma linha de solda no ponto médio do corpo de prova. Nesse trabalho, Hagerman atribuiu a baixa resistência mecânica da linha de solda à falta de mistura mecânica e de difusão de segmentos moleculares pela interface da frente de fluxo; além do efeito de um tipo de fluxo chamado, na literatura, de “fluxo do tipo fonte”. Esse tipo de fluxo, aparentemente, deposita material na linha de solda de forma que o mesmo se orienta paralelamente à mesma.

A existência de entalhes em forma de V (Figura 2.3.1), que se formam quando a linha de solda atinge a superfície do corpo de prova, é causada pelo ar retido nessa região. Esse fenômeno também foi notado no estudo em questão e em uma tentativa para mostrar a importância dessas ranhuras como concentradores de tensão, várias amostras foram preparadas com as ranhuras cuidadosamente retiradas por lixamento superficial. Enquanto as amostras não-lixadas mostraram uma larga variação na tensão de ruptura e no alongamento na ruptura, as amostras lixadas mostraram uma tensão de ruptura quase constante e em torno de 85% daquela das amostras sem linhas de solda. Além disso, apresentaram uma redução de 25% no alongamento na ruptura quando comparadas às amostras sem linhas de solda. As superfícies de fratura das amostras contendo linhas de solda apresentaram bem mais rugosidades do que aquelas amostras sem linhas de solda. Além disso, não houve indicação de formação de “crazes” nas amostras com linhas de solda.



**Figura 2.3.1: Representação esquemática dos fatores que levam ao fraco desempenho mecânico das linhas de solda.**

Hagerman (in Malguarnera, 1982) concluiu, então, que a formação de uma linha de solda atua como um concentrador de tensões, como um sítio que aprisiona o ar e como uma região onde as macromoléculas estão orientadas de forma paralela à linha de solda.

Hobbs (in Malguarnera, 1982) conduziu um estudo da morfologia e fratura características das linhas de solda em polipropileno isotático. Um molde contendo um pino em sua cavidade para simular uma descontinuidade na peça moldada foi utilizado em conjunto com um reômetro capilar. A temperatura do fundido permaneceu constante enquanto a temperatura do molde variou de 25 a 220 °C. No momento em que o material adentrou a cavidade do molde, o material e o molde foram submetidos a uma corrente de ar frio e perderam calor até chegar à temperatura ambiente. Após o procedimento acima, secções de várias posições além do pino foram retiradas por micrótomo e examinadas por microscópio óptico. Então, à medida em que a temperatura do molde aumentava, a aparência superficial da linha de solda ia se refinando até não poder ser notada na temperatura de 180 °C. A morfologia da linha de solda foi caracterizada e constatou-se o surgimento de cristalização, nucleada a partir das moléculas parcialmente estendidas do campo de fluxo.

Posteriormente, um estudo qualitativo das características de fratura das linhas de solda foi efetuado através de secções retiradas dos corpos de prova por microtomia e testadas em um pequeno aparelho de tração. Essas observações indicaram que a falha estrutural se iniciava nas ranhuras em formas de V das linhas de solda—ranhuras essas causadas pelo ar aprisionado na região quando da moldagem. Contudo, à medida em que a deformação aumentava a fratura propagava-se através das regiões transcristalinas onde houvesse esferulitos de largas dimensões. Com o aumento adicional na deformação, surgiram extensas bandas de cisalhamento e a falha estrutural, eventualmente, passou a manifestar-se por meio da fratura das regiões orientadas pelo fluxo.

Thamm (in Malguarnera, 1982) examinou a morfologia das linhas de solda em uma blenda de EPDM e polipropileno, mediante o uso de várias técnicas de microscopia. Esse estudo revelou que a fase elastomérica, em blendas moldadas por injeção, normalmente se deposita na forma de finas camadas orientadas de forma perpendicular à direção do fluxo e de forma paralela à linha de solda. Além disso, não houve a presença de partículas elastoméricas no centro da linha de solda.

Crawford & Benham (in Malguarnera, 1982) investigaram as características do escoamento e fadiga em amostras de acetal copolimérico com e sem linhas de solda. A duração do material sob a ação de fadiga, para as amostras com linha de solda, ficou sempre em torno da



metade da duração daquelas amostras sem linhas de solda e para a mesma faixa de tensões aplicada.

Posteriormente, os parâmetros de moldagem foram alterados para o que eles chamaram de "condições ótimas"; porém sem especificar as características quantitativas desse estado. Assim, as amostras moldadas sob essas condições e com linhas de solda mostraram um incremento, no valor para a resistência à fadiga, de aproximadamente vinte e cinco por cento do valor atingido para a resistência à fadiga das amostras sem linhas de solda. Nos testes, todas as amostras romperam na linha de solda e esse comportamento permaneceu, independentemente das condições de moldagem.

No caso do polipropileno carregado com talco, ocorre o aparecimento de linhas de solda protuberantes. Isso levou Chapman & Lee (in Malguarnera, 1982) a estudarem a reologia desse material. Posteriormente Ball et al. (in Malguarnera, 1982), usando técnicas de microscopia óptica e microtomia para mostrar que fibras de vidro se distribuíam de forma aleatória na linha de solda, concluíram que a linha de solda pode ser pouco resistente em seu aspecto mecânico quando comparada àquelas áreas onde as fibras foram orientadas pelo fluxo do tipo cisalhante.

Barrick et al (in Malguarnera, 1982) concentraram esforços em analisar as linhas de solda produzidas por corpos que dividiam o fluxo nas cavidades de moldagem, durante o processo de moldagem por injeção. Eles observaram que a resistência mecânica relativa das linhas de solda, originada em materiais de alto índice de fluidez, era maior do que para os materiais de baixo índice de fluidez; muito embora os últimos pudessem demonstrar uma alta resistência mecânica absoluta quanto à ruptura.

Nesse estudo, eles também verificaram que a resistência mecânica da linha de solda diminuía com a distância do ponto de injeção. Além disso, também verificaram que qualquer outro fator que resfriasse as frentes de fluxo, antes que elas se reunissem, contribuía para diminuir a resistência mecânica da linha de solda. Então, eles concluíram que as características do material em seu estado fundido e a densidade (que leva a variações na distância percorrida em relação ao ponto de injeção) eram as propriedades mais importantes na determinação da resistência da linha de solda.

Ogorkiewics (in Malguarnera, 1982), em trabalho sobre o processo de moldagem por injeção, abordou o problema das linhas de solda. Ele verificou que a queda na resistência ao impacto das linhas de solda, em poliestireno de alto impacto, aumentava com o aumento simultâneo da espessura e da temperatura do fundido. Resultados similares foram observados com uma variedade de copolímero, baseado em polipropileno; contudo a temperatura do fundido tinha um efeito menos pronunciado. Nos testes de resistência à flexão, o poliestireno de uso mais geral

mostrou um aumento na resistência mecânica com o aumento simultâneo da temperatura do fundido e do molde. Já para o caso do polietileno de alta densidade, as linhas de solda ocasionaram uma diminuição no alongamento na ruptura das amostras (in Malguarnera, 1982). O polietileno de baixa densidade sofreu diminuição de sua resistência mecânica com o aumento da distância do ponto de injeção. Além disso, um pequeno aumento da resistência mecânica, em amostras com linhas de solda, foi verificado quando do aumento da pressão de injeção e da temperatura do molde. No caso em questão, fotomicrografias e análises de densidade pareceram confirmar a presença de ar aprisionado entre as interfaces das frentes de fluxo (in Malguarnera, 1982).

Mosle et al (in Malguarnera, 1982) trabalharam com linhas de solda formadas durante a moldagem por injeção em amostras bidimensionais. Essas amostras continham dois orifícios, de modo que um tipo de linha de solda era formado pela injeção de material fundido apenas de um lado da cavidade de moldagem e a outro pela injeção de material fundido através de um orifício no meio da cavidade. As amostras foram, então, comparadas com outras amostras que continham orifícios de mesmo tamanho, porém feitos após a moldagem.

Os corpos de prova foram moldados em três temperaturas diferentes para o estado fundido, duas temperaturas diferentes para o molde e com a pressão de injeção constante. As amostras, com orifícios feitos após a moldagem, foram confeccionadas da mesma forma que as amostras que tinham orifício originados durante a moldagem. Os autores concluíram que os espécimes que tinham orifícios feitos após a moldagem mostraram sempre uma resistência mecânica maior. Além disso, as amostras que continham furos devido ao processo de moldagem em si e linhas de solda pareceram aumentar a resistência mecânica com o aumento da temperatura do molde.

Gilmore & Spencer (in Malguarnera, 1982) realizaram estudos sobre a formação de linhas de solda causadas pela existência de obstáculos dentro do molde. Para isso, usaram uma peça de moldagem com ambas as partes formadas de vidro e, posteriormente, gravaram a severa retardação da frente de fluxo do material fundido ao passar pelo obstáculo e a subsequente formação de uma bolsa de ar aprisionada quando as frentes de fluxo se encontravam.

Bucknell et al (1980) concentraram os esforços no estudo dos fatores que afetavam a resistência mecânica de amostras com linhas de solda, formadas por reunião de frentes de fluxo. Eles trabalharam com polipropileno reforçado com fibra de vidro, polipropileno totalmente puro e PMMA. Os resultados desse estudo pareceram indicar que a resistência mecânica da linha de solda é muito afetada pela temperatura do corpo em si, pelo tempo de aquecimento e pelo fluxo do fundido durante a coalescência das frentes de fluxo para formar a linha de solda. Os efeitos

adversos da orientação das cadeias de forma paralela à linha de solda e da ineficiente fusão entre as interfaces foram separados pelo uso de testes do tipo resistência à fratura. Nesses testes, bolsas de ar aprisionado foram observadas e a falha, sob a ação de tensão, normalmente ocorreu na região próxima à linha de solda.

A região no entorno da linha de solda é reconhecida por muitos autores como um lugar altamente suscetível ao surgimento de microtrincas. Essas microtrincas foram responsabilizadas por levarem dutos, formados pelo processo de junção à quente, à falha estrutural (in Malguarnera, 1982; Barber & Atkinson (1972a e 1974b)). Esses pesquisadores assinalaram que o histórico de tempo-temperatura, necessário para produzir boas linhas de solda no processo de junção à quente, é análogo àquele requerido nos processos de moldagem por injeção e extrusão.

Worth (1980) investigou de forma teórica e experimental a alteração das linhas de solda em dutos de PVC extrudado. Para isso, foi utilizado um mandril rotativo interno montado em uma matriz de secção reta e de forma que permitisse que o duto tomasse forma. O autor considerou que a linha de solda em espiral, produzida na peça moldada, mostrou um desempenho mecânico superior; principalmente quando se utilizou duto confeccionado juntamente com fibra de vidro.

No nível molecular, o grau de emaranhados moleculares na linha de solda pode mudar drasticamente em relação àquele encontrado na massa polimérica. É um processo complexo porque envolve o movimento de grandes cadeias e, para ser descrito, deve-se lançar mão de conceitos tanto oriundos da Ciência das Macromoléculas quanto da Termodinâmica e da Dinâmica.

Por exemplo: se o processo de coalescência na interface das frentes de fluxo for descrito como no estudo de Sang-Cook & Suh (1986), deve-se considerar que na interface das duas frentes de fluxo que irão se encontrar para formar a linha de solda haja a homogeneidade em ambas. Feito isso, deve-se ter em mente que nenhuma macromolécula formará pontes entre as duas frentes de fluxo se não houver a mistura mecânica característica na região e ocasionada pelas instabilidades de fluxo, comuns em processos como o de moldagem por injeção.

Contudo, no instante de contato, as moléculas na frente de fluxo estão altamente orientadas por causa das deformações cisalhantes e elongacionais durante o processo de preenchimento do molde. Como consequência, a energia que pode ser dissipada (energia livre) nas frentes de fluxo do material fundido é diferente do que em qualquer outra parte. Esse gradiente de energia livre pode causar a autodifusão das macromoléculas através da interface e, gradualmente, tornar aleatória a orientação molecular na região além de permitir a constituição de pontes de longas moléculas entre as interfaces das frentes de fluxo originais.

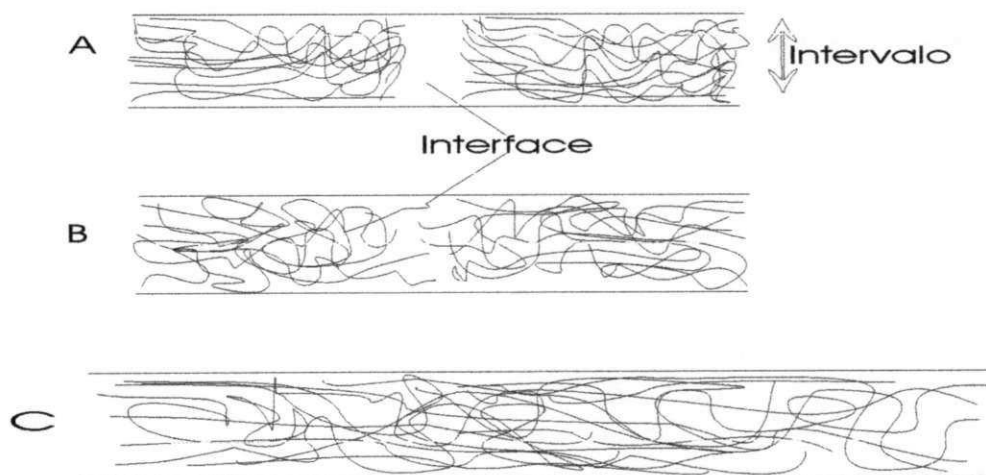
Então, pode-se afirmar que a intensidade de coalescência na linha de solda aumenta com o grau de difusão das macromoléculas. Além disso, a coalescência aumentará, também, em função de todos os fatores que controlarem a taxa de difusão das moléculas poliméricas (Sang-Cook & Suh, 1986).

A difusão de moléculas na interface de polímeros homogêneos é um tipo especial de transporte de massa e já foi estudada usando-se a descrição da dinâmica macromolecular sob a restrição de emaranhados moleculares (in Malguarnera, 1982; Graessley, 1980). Não obstante, as descrições microscópicas do movimento das macromoléculas não podem ser relacionadas com as variáveis de processo da moldagem por injeção e nem usadas para a caracterização das propriedades macroscópicas da linha de solda.

Na realidade, um conceito alternativo deve ser aplicado na descrição da coalescência de frentes de fluxo para a formação de linhas de solda em polímeros homogêneos. Isso pode ser feito mediante o uso de parâmetros macroscópicos, usando-se o conceito de Energia Livre de Gibbs.

Se considerarmos o processo de junção das frentes de fluxo, não há a formação de pontes moleculares através da interface quando ocorre o primeiro contato. Se as cadeias pudessem se mover livremente através da região em foco, uma perfeita ligação seria obtida de forma imediata ao contato e não haveria variações abruptas na densidade de cadeias entre a região de linha de solda e o resto do material.

Quando a temperatura do fundido cai abaixo da temperatura de transição vítrea  $T_g$ , antes que um número suficiente de cadeias poliméricas atravesse a interface e ocupe a região de forma aleatória, vários estágios de fusão ocorrem. Eles são definidos como não-fusão, fusão incompleta e fusão completa (Figura 2.3.2).



**Figura 2.3.2: Fases da consolidação por difusão de moléculas, através da interface de frentes de fluxo para polímeros amorfos homogêneos: (A) não fusão, (B) fusão incompleta, (C) fusão completa.**

Levando em consideração esses estágios, Sang-Cook & Suh (1986) idealizaram um modelo para a descrição da evolução da resistência mecânica da linha de solda em relação à resistência mecânica do material fora da mesma. Para isso, usaram a diferença de energia livre  $\Delta G$  entre um estágio intermediário de fusão e o estágio de fusão completa como a força motriz da difusão de cadeias e que permitiria a coalescência na interface.

O conceito que o apóia esse modelo bastante engenhoso reside na constante de autodifusão  $D$ . Esse parâmetro representa o grau de ativação das moléculas necessário para que haja a superação da barreira de energia na direção do estado mais estável para o sistema, ou seja: a completa mistura das cadeias na região da linha de solda. Então, pela diminuição da área de mistura incompleta entre as frentes de fluxo e considerando essa taxa de diminuição de área como o resultado da transferência de cadeias (de massa) para a região pode-se partir da Primeira Lei de Fick e, com o uso de argumentos termodinâmicos, obter uma expressão para a mudança da resistência mecânica da linha de solda com a variação da difusão de macromoléculas para a região (Sang-Cook & Suh, 1986).

A taxa de difusão de cadeias, para uma dada diferença de energia livre, é determinada pela constante de autodifusão do polímero em questão. Logo, em polímeros de peso molecular muito baixo, a constante de autodifusão é obtida pela consideração do número total de conformações (saltos) da molécula em questão necessário para ocupar os espaços vizinhos (Sang-Cook & Suh, 1986).

Contudo, as longas cadeias das quais estamos falando não se movem como uma unidade homogênea. Ao contrário, uma pequena parte da cadeia move-se de uma posição para outra constrangida pelas moléculas vizinhas e pela própria característica das macromoléculas de estar enovelada em si mesmas. Então, a constante de autodifusão dependerá de características das macromoléculas como peso molecular, distância média de ponta a ponta da cadeia, tipo de ligação da cadeia principal, grupos laterais, suscetibilidade à degradação etc.

Existem diferentes métodos para medir a constante de autodifusão de polímeros termoplásticos, em temperaturas bem acima da temperatura de transição vítrea (Sang-Cook & Suh, 1986). A maneira como isso ocorre foi considerada, teoricamente, com base na difusão de cadeias por meio da rotação de segmentos das mesmas ao longo de si (De Gennes, in Sang-Cook & Suh, 1986).

Graessley (1980), analisando a teoria de Doi & Edwards (in Graessley, 1980), propôs uma equação para a constante de autodifusão de polímeros. Essa equação é a seguinte:

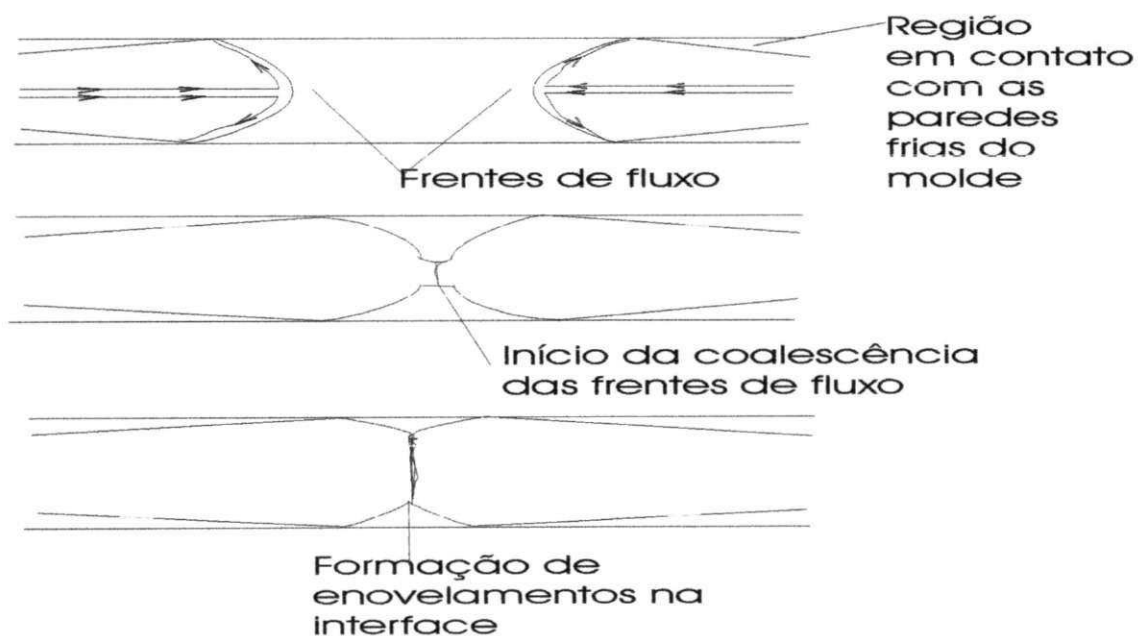
$$D = G_0 \cdot 135 \left( \frac{\rho RT}{G_0} \right)^2 \left( \frac{R_e^2}{M_w} \right) \left( \frac{M_c}{M_w^2 \eta} \right)$$

Equação 2.3.1

Na equação, o fator  $R_e^2/M_w$  é a razão entre a raiz quadrada da distância média de ponta a ponta da cadeia em questão e o seu peso molecular. É uma constante essencialmente característica para uma massa polimérica e pode ser facilmente determinada por dados de espalhamento de luz.

Também pode-se determinar a constante de auto-difusão  $D$  se a viscosidade  $\eta_0$ , no peso molecular crítico  $M_c$  em que comece a haver enovelamentos nas cadeias do polímero em foco, for conhecida. Existem medidas experimentais de  $D$  para o polimetilmetacrilato e poliestireno (Graessley, 1980).

A formação da região de linha de solda é determinada também, em grande parte, pela maneira com que o fluxo de polímero, no estado fundido, se apossa da cavidade de moldagem. Veja-se o exemplo de moldagem na figura 2.2.3: se assumirmos que não haverá “jateamento”, o fluxo de fundido penetra na cavidade pelas entradas nas extremidades do molde e continua a preencher a cavidade até que as duas frentes de fluxo colidam. Esse tipo de fluxo tem sido estudado e é algumas vezes denominado de “fluxo vulcânico” ou “fluxo do tipo fonte”.



**Figura 2.3.3: Fluxo do tipo fonte.**

Uma vez que o fundido deve aderir à parede sólida e fria da cavidade de moldagem, um gradiente de pressão negativo, no sentido da traseira da frente de fluxo para a dianteira da mesma, é necessário para que o movimento permaneça. Logo, a velocidade tende a ser maior no centro do

canal e diminui com a proximidade da parede do molde – fazendo com que muitas macromoléculas tenham uma orientação preferencialmente paralela à direção do fluxo, ao longo de toda a peça e, na linha de solda, uma orientação preponderantemente perpendicular ao fluxo de fundido.

Alguns autores afirmam (Ballman & Torr; in Malguarnera, 1982), contudo, que a tensão cisalhante, causadora da orientação macromolecular, sendo diretamente proporcional ao gradiente de pressão que causa o fluxo, fará com que a própria frente de fluxo possa conter, também, macromoléculas essencialmente desorientadas porque a pressão à jusante pode ser a pressão atmosférica. Assim, existem argumentos sólidos para apoiar dois tipos de arranjo das cadeias poliméricas na região da linha de solda.

Testes de tração e de impacto em amostras contendo linhas de solda mostraram que o fenômeno da fratura não ocorre exatamente no centro da linha de solda, mas usualmente antes da descontinuidade micro-estrutural (Malguarnera, 1982). Os estudos morfológicos confirmaram que a integridade da linha de solda não é alterada com a fratura ocorrendo fora da região soldada.

A morfologia das linhas de solda em materiais semicristalinos é mais complexa do que aquela dos polímeros totalmente amorfos. Existem outros fatores em ação, além da orientação das cadeias. Assim o grau de cristalização, bem como o tamanho dos agregados de cristais depende da taxa de resfriamento. A taxa de resfriamento é dependente de parâmetros de processo como a temperatura do material no estado fundido, a temperatura da cavidade de moldagem, o método (de resfriamento) e o tempo de resfriamento.

Tempos de resfriamento maiores tendem a favorecer o crescimento dos cristais, resultando em um grande número de cristais e esferulitos de grande dimensão. A morfologia com grãos de larga dimensão, assim desenvolvida, geralmente resulta em propriedades mecânicas inferiores devido aos vazios e trincas que surgem nas interfaces por entre os cristais.

Um resfriamento muito rápido tende a favorecer a nucleação de cristais, levando assim a um baixo grau de cristalinidade, pequenos cristalitos e esferulitos; além de largos domínios amorfos. Os pequenos esferulitos distribuem a tensão aplicada mais uniformemente, através de uma escala microscópica. Dessa forma, os polímeros que tenham a morfologia mencionada tendem a exibir um desempenho mecânico superior e agentes nucleantes são usados, algumas vezes, justamente para promover esse tipo de morfologia (Malguarnera, 1982).

## 2.4- A foto-degradação e as linhas de solda

A partir do que foi apresentado sobre as linhas de solda, nota-se que as características de processamento, a micro-estrutura das peças obtidas por qualquer um dos tipos de processamento e as propriedades obtidas, definidas pelo trinômio estrutura-processamento-propriedades, são responsáveis pelo comportamento do objeto que se projeta. Porém, a microestrutura dos materiais e especialmente os tamanhos das macromoléculas também são afetados por fatores outros que não estão presentes no processamento.

A radiação ultravioleta (uma radiação de alta energia que altera profundamente as cadeias poliméricas) é o principal elemento do ambiente natural responsável pela degradação de polímeros, ou seja, pela alteração dos tamanhos de suas macromoléculas.

Existem poucos estudos que procurem relacionar a degradação de materiais poliméricos a características de processamento como as linhas de solda, por exemplo. Todos os estudos que referenciamos anteriormente se prendem à influência do processamento na integridade mecânica; o que é compreensível dado que nas indústrias de transformação os fatores que levam à degradação são menos perceptíveis.

Rabello (1996), em estudo sobre a fotodegradação do polipropileno com linhas de solda, ressalta que muito embora uma considerável quantidade de trabalhos exista relacionando os efeitos de linhas de solda no comportamento de polímeros e compostos poliméricos, nenhum deles considera a influência da degradação sobre polímeros com linhas de solda.

Devido ao aumento da demanda por ciclos de moldagem cada vez mais curtos e da inerente complexidade de muitos produtos (com cavidades, superfícies convexas etc.), a presença de linhas de solda é inevitável em um vasto número de produtos.

Algumas vezes um molde é projetado com um grande número de entradas para o fluxo, como aqueles para moldar pára-choques de automóvel e que chegam a conter 20 entradas e gerar, pelo menos, 19 linhas de solda no produto moldado (Rabello, 1996). Esse e muitos outros tipos de produtos com linhas de solda podem ser submetidos à prolongada ação de intempéries ou outras fontes de degradação em serviço.

A diminuição no peso molecular e o enrijecimento da superfície causado pela degradação levam a uma larga redução nas propriedades mecânicas do polipropileno. Porém, a magnitude das mudanças depende de parâmetros estruturais do material (Rabello, 1996). De acordo com o mesmo autor, como a estrutura física da linha de solda em polipropileno moldado por injeção dupla é diferente daquela das outras partes do material, os efeitos da degradação podem ser também diferentes com a localização. O desempenho mecânico dos produtos continua



dependendo, da mesma forma, da presença de linhas de solda e da natureza da degradação nessas regiões.

Desse estudo sobre a fotodegradação de polipropileno com linhas de solda, pôde Rabello (1996) concluir o seguinte:

→ a trajetória das trincas, na superfície das amostras, seguiu as linhas de fluxo feitas durante a moldagem e assemelhou-se ao fluxo em fonte das amostras moldadas em moldes com duas entradas para o fluxo;

→ a concentração de trincas superficiais, geradas espontaneamente durante a exposição, não foi constante ao longo do comprimento das amostras moldadas por injeção. Assim, regiões com baixa concentração de trincas foram correlacionadas com regiões de baixa orientação das cadeias;

→ os danos superficiais aumentaram com a temperatura do molde, possivelmente como um resultado de diferenças de orientação na superfície;

→ as propriedades mecânicas das amostras moldadas através de moldes com entradas duplas aumentaram com a temperatura do molde, provavelmente refletindo um aumento na mistura de macromoléculas na interface interna da linha de solda;

→ a resistência mecânica, na tensão, foi geralmente menor para as amostras moldadas com duas entradas para o fluxo do que para aquelas amostras moldadas com apenas uma entrada para o fluxo e expostas pelo mesmo período de tempo. A resistência mecânica das primeiras atingiu o mínimo após um tempo em torno de 6-9 semanas de exposição. Isso significa um tempo em torno de três a quatro vezes mais curto do que para as amostras moldadas com apenas uma entrada de material. Além disso, a topografia das superfícies de fratura foi consistente com os resultados do comportamento mecânico;

→ existe uma complexa soma de fatores que definem a posição da falha em barras moldadas por injeção. Além disso, a falha pode ocorrer em regiões não diretamente expostas à radiação ultravioleta.

Tocchetto et. al (2000), em trabalho abordando a foto-degradação de compostos de polipropileno contendo linhas de solda e seu efeito sobre as propriedades mecânicas chegaram a conclusões complementares. Nesse trabalho, foi analisado o comportamento degradante de compostos de polipropileno contendo partículas com várias razões de aspecto (fibra de vidro, talco e carbonato de cálcio). Barras moldadas por injeção simples e dupla foram expostas em ambiente externo em Campina Grande por períodos de 45 semanas e depois caracterizadas usando-se espectroscopia por infravermelho, testes de tração e fractografia de superfície.

O polímero não-carregado com partículas mostrou o maior nível de deterioração mecânica, seguido pelo polipropileno contendo fibras de vidro; enquanto os compostos com talco e carbonato de cálcio foram os mais resistentes a fotodegradação. Esses resultados são causados, parcialmente, pelo espalhamento da radiação ultravioleta causado pelo talco e pelo carbonato de cálcio na superfície exposta.

Os resultados também indicaram que as linhas de solda tornaram os corpos de prova mecanicamente fracos, muito embora a perda de resistência mecânica causada pela degradação das amostras injetadas por via dupla tenha sido similar àquela das amostras injetadas por via simples. Também foi observado que a adesão entre as fibras de vidro e a matriz polimérica foi muito reduzida após o processo de envelhecimento fotodegradante, muito provavelmente como um resultado da difusão de água para a interface.

## **2.5- Degradação de compósitos poliméricos.**

O poliestireno de alto impacto, como foi dito anteriormente, é uma blenda de poliestireno e polibutadieno. Esse e outros compostos poliméricos são sempre expostos a condições agressivas de serviço, incluindo compostos químicos, altas temperaturas ou radiação ultravioleta. Isso quando todos esses elementos não agem em conjunto para causar a deterioração nas propriedades mecânicas.

Quando um material composto é colocado em contato com uma fonte de degradação, o dano pode ocorrer na matriz, na segunda fase ou na região interfacial (Bank et al, 1995), causando substancial deterioração das propriedades quando comparado com o material que não foi exposto aos fatores supracitados.

A presença de outras fases, além da matriz, pode aumentar ou inibir a degradação da mesma. Pode também interferir na eficiência dos agentes estabilizadores (Hu et al, 1994) e promotores de ligações cruzadas (Nikolova & Mateev, 1991; Bataille et al, 1994). Esses efeitos podem ocorrer por causa da presença de sítios ativos na segunda fase, incluindo agentes de acoplamento e impurezas que afetam a taxa e os mecanismos de degradação química. Uma fonte sobre métodos de teste para monitorar a degradação de compostos poliméricos foi publicada por Bank et. al (1995). Eles sugeriram que para escolher um método adequado nesse campo, deve-se ter em mente qual fase (matriz, segunda fase ou interface) está sendo degradada.

Davis & Sims (1983) citaram um número considerável de trabalhos baseados principalmente em compostos de poliéster e epóxi. Esses trabalhos indicaram que a fonte mais

comum de deterioração das propriedades dos compostos é o contato com água ou umidade, fatores esses que causam micro-vazios na matriz e reduzem a adesão entre os componentes. Esse efeito depende do estado superficial da segunda fase e da temperatura, podendo ser diminuído com a aplicação de uma cobertura de gel ou pintando a superfície do composto. Blaga & Yamasaki (in Davis & Sims, 1983) e Blaga (in Davis & Sims, 1983), por outro lado, demonstraram que a formação espontânea de trincas em compostos de poliéster/fibra de vidro ocorreu principalmente na interface, com as trincas sendo relacionadas com a exposição cíclica à umidade e/ou temperatura, ao invés de apenas umidade. Eles explicaram que esse efeito é a consequência das diferentes propriedades dos componentes do composto polimérico (como expansão por deformação e expansão térmica) e que essa diferença resulta em “corrosão por tensão” (diminuição das propriedades mecânicas por ciclos de tensão).

Chateauminois et al. (1994) sugeriram que a degradação da interface ocorria em diversas etapas de sorção de elementos na área, quando a matriz estivesse perto do nível de saturação. A influência danosa da umidade sobre o comportamento mecânico dos compostos poliméricos também foi observada por Berger et al. (1989), d’Almeida (1991), Schutte et al. (1994), Gaur et al. (1994) e Selzer & Friedrich (1995). Em pelo menos um caso, contudo, o contato com a umidade contribuiu para melhorar o material sob o aspecto mecânico: em um composto de kevlar/epóxi, devido ao relaxamento das tensões internas geradas durante a produção das amostras [Roylance & Roylance, citado por Davis & Sims, (1983)].

A degradação de matrizes poliméricas, induzida pela radiação gama, foi observada por Egusa (1988) em poliimidas reforçadas com fibras de carbono e de vidro. Ele enfatizou que o estado de degradação da matriz era responsável pela resistência mecânica, em relação com a dose absorvida de radiação pelo compósito polimérico. Mais recentemente, Bataille et al. (1994) observaram que o módulo de elasticidade e a elongação de PVC carregado com carbonato de cálcio são reduzidos com doses de radiação gama, muito embora essas propriedades em polímeros não preenchidos sejam insensíveis à radiação sob a faixa de frequência aplicada.

A degradação térmica de compostos poliméricos é um dos fatores mais importantes na degradação como um todo desses materiais, principalmente porque o processamento ocorre em altas temperaturas e porque esses materiais são projetados para aplicações em altas temperaturas também. Além disso, aditivos como pigmentos, lubrificantes ou resíduos de catalisadores podem atuar como locais de início de degradação durante a termooxidação de polímeros. O mesmo pode ocorrer na presença de outras fases, levando a um aumento no número de cromóforos que aceleram a degradação durante o processamento ou durante o uso final do produto. Isso foi

observado com fibras de vidro-E (Larena et al., 1992), que aceleraram a degradação térmica de polipropileno no estado fundido.

A fonte do efeito de degradação térmica induzida pode ser a própria fibra (Thomason 1993), impurezas contidas na segunda fase (Toermaelae et al., 1986) ou o recobrimento que é aplicado para promover a adesão e que tem uma estabilidade térmica reduzida (Pape & Plueddeman, 1991; Mascia & Zhang, 1995).

A degradação durante o processamento pode ser desejável, como no caso de polietileno reforçado com celulose (Sapieha et al., 1989). Nesse caso, a celulose degrada-se durante o processamento e os radicais livres acoplam-se com os radicais livres gerados nas cadeias poliméricas, promovendo a adesão. Uma abordagem similar foi adotada por Varghese et al. (1994), via degradação térmica por radiação gama e por ozônio, para promover a adesão de fibras de sisal em borracha natural.

Na oxidação térmica de compostos sólidos, Jiangqing et al. (1991) obtiveram mais degradação em sistemas PP/CaCO<sub>3</sub> (polipropileno/carbonato de cálcio) do que em PP puro devido à dispersão deficiente de estabilizantes térmicos. Um resultado similar, mas com uma interpretação diferente, foi obtido por Hu et al. (1994). Eles consideraram que a absorção de moléculas de estabilizante pela segunda fase era a responsável pela redução na eficiência.

A importância da dispersão da segunda fase em compostos poliméricos foi verificada por Ignatov & Vasnev (1993) que polimerizaram poliésteres termoplásticos na presença de grafite. Além de obterem melhores propriedades mecânicas, eles também observaram uma degradação térmica muito menor quando comparada com as mesmas composições feitas por mistura mecânica. Eles atribuíram os resultados ao alto peso molecular inicial do polímero e à melhor interação polímero-segunda fase.

O efeito do tratamento superficial foi estudado por Joseph et al. (1995). Eles observaram que compostos de polietileno/fibra de sisal apresentavam muito melhor resistência tanto para exposição térmica como para exposição hidrolítica, quando a segunda fase era tratada previamente com um bom agente de acoplamento.

Um número considerável de estudos feitos sobre fotodegradação natural e artificial de compósitos poliméricos indicou que a influência de outras substâncias (impurezas) presentes na matriz sobre a extensão da fotodegradação química variava largamente, de acordo com a combinação polímero/segunda fase presente. Just (1990) relatou um efeito danoso do CaCO<sub>3</sub> na fotodegradação de polipropileno (PP) (avaliada por propriedades mecânicas) como um resultado da sensibilidade a trincas, devido à inadequada ligação entre polímero/segunda fase presente na matriz. A mesma tendência foi observada por Jiangqing et al. (1991) e eles atribuíram o aumento

da taxa de fotooxidação a impurezas presentes nos elementos espalhados pela matriz e que podiam agir como cromóforos.

Rysavy & Tkadlekova (1992) investigaram a foto-oxidação da superfície de polipropileno preenchido com talco e  $\text{CaCO}_3$  e observaram que a profundidade da camada degradada diminuiu com o aumento das quantidades de fase secundária e de estabilizante. Narisawa & Kuryama (1994) estudaram a fotodegradação natural e artificial de termoplásticos de engenharia reforçados com fibra de vidro, relatando que os termoplásticos reforçados eram mais resistentes ao envelhecimento por intempéries (avaliado pela redução nas propriedades mecânicas).

Isso concordou com os resultados prévios obtidos por Qayyum & White (1990) sobre a exposição externa do sistema poliestireno/fibra de vidro, polietersulfona e compostos de polipropileno (Qayyum & White, 1989). Esses autores também observaram que a redução no peso molecular causada pelo envelhecimento às intempéries foi menor para os polímeros carregados com outras fases além da matriz. Mais recentemente, Casu & Gardette (1995) assinalaram que a taxa de fotooxidação do poli(butileno tereftalato) contendo 30% em peso de fibras de vidro situa-se em torno de 70% daquela do polímero sem a presença de fibras, em virtude da baixa penetração de radiação ultravioleta na amostra. Eles também observaram que os mecanismos de fotólise e fotooxidação não mudaram com a presença das fibras de vidro.

A degradação polimérica resulta quase sempre numa aparência superficial danificada e que, freqüentemente, torna o produto altamente descartável antes que qualquer depreciação significativa em suas propriedades mecânicas ocorra (Davis & Sims, 1983).

O poliestireno de alto impacto é um material modificado pela presença de segmentos de borracha em uma matriz de poliestireno. Esses segmentos são chamados de polibutadieno e sua presença (quanto aos aspectos fotodegradantes) levou às seguintes conclusões, relacionadas a fotooxidação (Rabek, 1995):

- 1) o segmento de polibutadieno é o ponto inicial de ataque do oxigênio, permitindo que haja o aumento de hidroperóxidos;
- 2) o componente polibutadieno age como um fotoativador da fotooxidação;
- 3) o fotólise dos hidroperóxidos leva ao surgimento de ligações cruzadas no componente polibutadieno pela adição de radicais alcóxidos aos grupos 1,2-polibutadieno e carbonilas conjugadas formadas pela quebra dos radicais alcóxidos;
- 4) as ligações cruzadas destroem as propriedades elastoméricas da fase borrachosa, com conseqüente perda de resistência ao impacto para o polímero;

- 5) o processamento em altas temperaturas ativa os polímeros modificados com polibutadieno, pois induz ao aumento da fotooxidação pela introdução de hidroperóxidos fotossensíveis em suas estruturas;
- 6) sob severas condições, as insaturações podem ser parcialmente ou completamente destruídas pela oxidação térmica, o que leva à baixa taxa de fotooxidação do polímero resultante.

### 3.0- Tenacificação de polímeros

Os polímeros vítreos possuem várias propriedades que são muito úteis para diversas aplicações, porém esses mesmos polímeros também estão sujeitos à fratura frágil quando têm algum ponto de concentração de tensões ou quando estão submetidos a altas taxas de deformação como, por exemplo, nos ensaios de impacto.

Por causa da tendência à fratura frágil dos polímeros vítreos, os polímeros tenacificados foram desenvolvidos. Eles são constituídos por uma matriz vítrea e por uma outra fase borrachosa, na forma de pequenas partículas, de forma que a fase borrachosa tenha a sua temperatura de transição vítrea abaixo daquela da matriz. Dessa forma, ocorre um aumento significativo no desempenho das propriedades mecânicas do material como um todo e esse desempenho é conhecido como tenacificação.

Existem, basicamente, duas maneiras para que a segunda fase seja adicionada à matriz vítrea. A primeira é a adição, pura e simples, de uma mistura imiscível com a matriz vítrea. A segunda caracteriza-se por uma técnica de polimerização chamada de copolimerização, onde a fase elastomérica é enxertada nos monômeros constituintes das cadeias da matriz vítrea, que se torna, então, portadora de características elastoméricas.

É interessante observar que, pela copolimerização, uma parte da molécula obtida pode apresentar características da matriz vítrea, enquanto a outra parte, por ser constituída de fase borrachosa imiscível, resulta em uma fase dispersa. Além disso, o fenômeno do surgimento de ligações covalentes entre os blocos garante uma interface estável entre as fases.

A maneira como as matrizes poliméricas tenacificadas com borracha falham sob impacto, depende de fatores externos à estrutura do material. Esses fatores são os seguintes: taxa de deformação, temperatura, forma do entalhe para os testes de impacto, tipo de carregamento aplicado, geometria do corpo de prova e mecanismo que origina a fratura (microfibrilamento, bandas de cisalhamento ou uma combinação entre ambos). Além disso, também existem os fatores intrínsecos como a microestrutura da blenda e a estrutura das cadeias que compõem a matriz da blenda (Wu, 1990).

Os materiais termoplásticos amorfos são usados para trabalho em temperaturas abaixo de suas temperaturas de transição vítrea  $T_g$ . Em geral, eles são frágeis e sensíveis nessas temperaturas e a concentração de tensão ocasionada por mudanças bruscas de desenho da peça a ser moldada, mantendo assim um escoamento mínimo. Sob essas condições, as moléculas estão

em um estado de movimentação muito restrito e não podem responder sem ruptura a qualquer tensão aplicada de forma brusca, como no caso dos impactos.

### **3.1 Mecanismos de tenacificação em polímeros**

Vários mecanismos foram propostos para explicar a tenacificação de polímeros. Um aspecto interessante é que todos eles se baseiam na dispersão de partículas de borracha através de uma matriz vítrea.

Esses mecanismos podem ser caracterizados, basicamente, como dos tipos seguintes:

- 1) absorção de energia pelas partículas de borracha;
- 2) descolamento da interface matrizes-partículas de borracha;
- 3) fibrilamento da matriz;
- 4) falha estrutural por cisalhamento (bandas de cisalhamento);
- 5) combinação de bandas de cisalhamento e “crazes” (fibrilamentos).

#### **3.1.1 Absorção de energia pelas partículas de borracha**

Os primeiros autores a proporem a idéia de que as partículas de borracha absorviam a energia e tenacificavam os materiais que as contivessem foram Merz, Claver e Baer (1956). Eles constataram, no poliestireno de alto impacto, um aumento no volume e o embranquecimento do material quando submetido à tração de alongamento. Então, concluíram que o fenômeno era devido à formação de várias micro-trincas por toda a região central do corpo de prova. Também postularam que ocorria, simultaneamente, o surgimento de pontes de copolímero butadieno-estireno através da superfície de fratura das trincas em processo de evolução, de maneira que essas pontes retardavam o crescimento da trinca até um tamanho que ocasionasse uma falha catastrófica do corpo de prova.

Logo, o mecanismo proposto acima postula uma maior absorção de energia do que em um mesmo volume de poliestireno sem a presença de partículas de polibutadieno. Além disso, a quantidade de energia absorvida no impacto pode ser atribuída à soma da energia para fraturar a matriz vítrea e o trabalho utilizado para “quebrar” as partículas de borracha.

No caso dos “epóxies”, mais recentemente os pesquisadores Kunz-Douglass, Beaumont e Ashby (1980,1981) propuseram um mecanismo muito similar para “epóxies” modificados com partículas de borracha, postulando que a energia elástica aprisionada pelas partículas de borracha,



durante o alongamento do material, é dissipada de maneira irreversível quando essas partículas se rompem.

Um ponto fraco das teorias explicitadas reside no fato de que elas estão baseadas apenas na fase borrachosa, esquecendo totalmente o papel desempenhado pela matriz. Inclusive, existem até estudos concluindo que apenas uma pequena fração da energia total de impacto, absorvida pelo material, pode ser creditada à deformação da fase borrachosa (Bucknall, 1978).

Assim, uma consequência natural é que o mecanismo proposto desempenha um papel de menor importância no processo de tenacificação de materiais poliméricos compostos por várias fases.

As teorias seguintes concentraram seus esforços para evidenciar mecanismos de deformação associados à matriz. Esses mecanismos, então, têm seu comportamento amplificado pela presença da fase borrachosa.

### **3.1.2 Fibrilamento da matriz**

Um ponto de concórdia, nessa área de estudo, é que as partículas de borracha tanto iniciam como controlam o crescimento do fenômeno de fibrilamento (“craze”) (Bucknall, 1977).

Sob tração, os fibrilamentos têm início nos pontos de máxima deformação principal, ou seja, tipicamente próximos ao centro das partículas de borracha (máxima concentração de tensões triaxiais). Depois, os fibrilamentos se propagam na direção normal à tensão de tração, muito embora os campos de tensão entre as partículas possam introduzir desvios.

Normalmente o crescimento dos fibrilamentos é finalizado quando partículas de borracha se interpõem em seus caminhos e impedem o crescimento de “crazes” muito grandes. Como resultado, um grande número de pequenos “crazes” é formado; em contraste com o pequeno número de “crazes” grandes formados no mesmo polímero sem a presença de partículas de borracha.

A quantidade de fibrilamentos, que ocorre através de um considerável volume de material multifásico, é responsável pela alta absorção de energia verificada nos testes de tração e de impacto; além do extenso embranquecimento que acompanha a deformação e a ruptura.

Estudos microscópicos(ópticos e eletrônicos), ao confirmarem que os fibrilamentos freqüentemente se iniciavam nas partículas de borracha, também contribuíram para fornecer mais informações acerca dos componentes estruturais desse fenômeno e um detalhamento maior dos mecanismos de iniciação, crescimento e término dessas estruturas em torno das partículas de borracha.

Muito embora um microfibrilamento seja muito semelhante a uma trinca, o mesmo apresentam uma diferença fundamental: a presença de estruturas em forma de fibras poliméricas orientadas de forma normal às superfícies criadas por esse fenômeno. Essas estruturas permitem o surgimento de uma rede interconectada de vazios por toda a extensão sob carga (Brown, 1979; Kramer, 1982). Essa rede interconectada é situada na frente da ponta da trinca. A ponta da trinca avança de acordo com um mecanismo conhecido como “avanço em forma de dedos” devido ao fato de que diversas frentes de avanço das trincas são estabelecidas, à maneira dos dedos em uma mão.

Os fibrilamentos são formados nas redes poliméricas por entre os espaços vazios causados pela tensão. Esses espaços ocorrem de forma coletiva e têm a forma de dedos, contendo porções de polímero altamente orientadas e com os eixos das cadeias paralelos ao eixo dos fibrilamentos formados. À medida que a ponta da trinca avança, as fibras de material orientado aumentam sua espessura porque retiram cada vez mais cadeias poliméricas das superfícies que são abertas por essa propagação.

Quanto ao tamanho das fibras de material orientado necessárias para uma tenacificação eficiente por fibrilamento, existem estudos consistentes e que situam esse tamanho na faixa entre 01 e 05  $\mu\text{m}$  (Silberberg & Man, 1978; Donald & Kramer 1982g; Turley & Keskkula, 1980).

O mecanismo de formação de microfibrilamentos em poliestireno de alto impacto (HIPS) foi examinado com atenção por Donald & Kramer (1982) e uma conclusão interessante pode ser destacada: esse mecanismo está relacionado com o tamanho das partículas de borracha e não há a formação do fenômeno com partículas de tamanhos menores do que 01  $\mu\text{m}$ .

Existem, de acordo com Donald & Kramer (1982g), dois critérios necessários para que um fibrilamento possa ocorrer a partir de uma partícula de borracha:

1. a concentração inicial de tensão, na partícula de borracha, deve ser maior do que a concentração de tensão na extremidade de um “craze” estático;
2. a distância mínima que o raio de atuação da tensão crítica para o fibrilamento deve atingir, no sentido da partícula de borracha para o interior da matriz vítrea, situa-se pelo menos em três vezes o valor do espaçamento entre as partes de material polimérico, orientado no interior dos “crazes”.

O campo de tensão em torno da partícula de borracha é independente do tamanho dessa mesma partícula, porém a extensão de atuação do campo de tensão aumenta com o diâmetro das partículas.

Logo, pelo segundo critério para o início do microfibrilamento, pode-se compreender a impossibilidade de partículas muito pequenas de borracha iniciarem o fenômeno em questão.

O efeito da composição interna das partículas de borracha, o seu efeito na diminuição da taxa de propagação do fibrilamento e a subsequente formação de trincas também foram investigados (Donald & Kramer, 1982h).

O poliestireno de alto impacto é preparado, normalmente, pela polimerização do monômero estireno contendo de 5% a 10 % de borracha dissolvida. À medida em que o processo de polimerização avança, ocorre uma separação da fase de polibutadieno como uma dispersão na fase de poliestireno.

Contudo, as partículas de borracha ficam com uma quantidade considerável de monômero estireno—quantidade essa que continua a polimerizar e forma uma dispersão de poliestireno dentro das partículas dispersas de polibutadieno (borracha). Concluindo, o sistema em questão possui uma morfologia trifásica, ou seja, tem três fases diferentes em sua constituição.

Foi descoberto que partículas de polibutadieno de grande dimensão contém, também, poliestireno em forma de oclusões em seu interior; enquanto as partículas de pequenas dimensões tendem a apresentar somente borracha em sua constituição.

A não uniformidade acima relatada impossibilita, aparentemente, um prematuro impedimento da propagação de “crazes” pelo material sob tensão. Quando essas estruturas formam-se no entorno das partículas sólidas de borracha, seja por originar-se na superfície dessas ou pelo cruzamento com as mesmas, ocorre uma significativa contração lateral, acompanhada por um alongamento da partícula na direção da aplicação da tensão.

À medida em que a contração prossegue, um descolamento da interface partícula-microfibrilamento ocorre e um vazio surge como consequência. Assim, com o aumento da carga, o vazio também aumenta, resultando em uma parada brusca da propagação do microfibrilamento, um subsequente início de trinca e a propagação da mesma.

Nas partículas não-uniformes, as oclusões de poliestireno nas partículas de polibutadieno acomodam os descolamentos, devido ao processo do microfibrilamento, pela formação de fibrilações locais na borracha que envolve cada sub-inclusão, o que ocorre sem a formação de grandes vazios.

Então pode ser afirmado que a morfologia ótima, para as partículas de borracha no poliestireno de alto impacto, deve constituir-se das seguintes características:

- 1) partículas de tamanho maior do que o diâmetro crítico (além do número máximo de partículas para iniciar a formação de “crazes”);

2) as partículas devem conter um grande número de pequenas oclusões de poliestireno envolvidas por uma fina camada de borracha, além de limitar o número de trincas inerentes durante o processo de microfibrilamento.

Tanrattanakul et al (1996), em estudo sobre a tenacificação de policarbonato com partículas de látex estruturadas na forma “core-shell” (camada-núcleo), reforçam a utilidade dessa característica afirmando que elastômeros com esse tipo de estruturação têm sido empregados para produzir blendas com uma boa dispersão e com um alto índice de tenacificação.

A composição química e a densidade de ligações cruzadas do núcleo elastomérico determinam a resistência à cavitação da partícula, enquanto a composição da camada que o envolve é escolhida para promover resistência durante o processamento e para conferir compatibilidade com a matriz-o que promove boa dispersão e adesão.

Também foi sugerido (Donald & Kramer, 1981e) que a adição de partículas rígidas pode ser utilizada para aumentar a resistência à tração de polímeros frágeis, mediante a geração de múltiplos microfibrilamentos por toda a extensão do material sob deformação.

Quando uma tensão é aplicada, essas partículas rígidas induzem concentrações de tensão na matriz, porém essas partículas descolam-se da matriz facilmente à medida em que as mesmas são impossibilitadas de deformar-se com um grau considerável. Então, desde que há uma adesão limitada entre as partículas dispersas e a matriz, elas não são bloqueadores eficientes de microfibrilamentos ou trincas, resultando em uma baixa performance quando comparadas com partículas que tenham uma boa adesão.

As estruturas com núcleos e que combinem dois ou mais polímeros podem produzir partículas do tipo “núcleo-camada” com propriedades de sinergia. São usados nesses núcleos polímeros como as redes poliméricas interpenetradas (IPN, da sigla em inglês). Esses materiais podem ser definidos como uma combinação de dois ou mais polímeros em forma de uma rede, com pelo menos um polímero sintetizado e/ou ramificado na presença de outro. O controle da composição da rede e da sua morfologia torna possível alterar de forma previsível uma série de propriedades físicas.

As redes interpenetradas poliméricas de látex podem ser preparadas por meio de polimerização por emulsão, de forma a produzir uma combinação de polímero linear e polímero ramificado, interpenetrados em cada partícula do sistema (Tanrattanakul et al, 1996).

### **3.1.3 Deformação por cisalhamento (bandas de cisalhamento)**

A deformação por cisalhamento na matriz da blenda desempenha o papel mais importante no mecanismo de tenacificação de polímeros pela adição de partículas de borracha.

A falha estrutural por cisalhamento via bandas de cisalhamento ou, de maneira mais clara, via regiões difusas de cisalhamento, comumente ocorre em conjunto com a deformação elástica.

O fenômeno em questão não ocorre apenas como um processo de absorção de energia, pois a sua existência também contribui para que a propagação de "crazes" e o crescimento de trincas sejam evitados, além de, no conjunto, retardar fraturas pelo material.

Newman & Strella (1965) foram os primeiros pesquisadores a propor que o mecanismo de falha estrutural por cisalhamento na matriz seja o responsável pela tenacificação de polímeros adicionados com partículas de borracha.

Os estudos realizados com as propriedades mecânicas e com as propriedades ópticas de materiais baseados em ABS mostraram que as fases de diminuição da área de secção reta do corpo de prova, a orientação do material na direção da tensão aplicada e o aumento da resistência à tração devido à orientação das cadeias na direção do esforço aconteceram em conjunto com a deformação plástica da matriz no entorno das partículas de borracha, sendo isso um indicador da falha por cisalhamento.

Então, uma consequência lógica seria propor que a função das partículas de borracha fosse, justamente, proporcionar um estado triaxial de tensão na matriz. De modo que, ao aumentar o volume livre na região, a suscetibilidade de que houvesse o início, em larga escala, da falha por cisalhamento e da orientação da matriz se tornasse bastante pronunciada.

Contudo, a hipótese acima aventada não permite o enquadramento do fenômeno do embranquecimento, na região deformada do material, quando a tensão atinge um certo nível e o fato de que o estado de tensão triaxial leva à formação de porções de material orientado na mesma região e à fratura frágil, ao invés da falha por cisalhamento.

Atualmente, aceita-se que o mecanismo de deformação por cisalhamento seja constituído pela cavitação das partículas de borracha, seguido de uma extensiva queda da tensão mecânica que atua sobre o material em deformação e pelo aparecimento de regiões cisalhantes através de toda a matriz (Borggreve et al, 1989b).

A cavitação das partículas de borracha explica o aparecimento da tonalidade "esbranquiçada" que ocorre com o espalhamento da luz, à medida que os vazios gerados pelo fenômeno vão aumentando. Após isso, ocorre o início do fenômeno de falha estrutural por cisalhamento, porque sobre a região onde a cavitação da partícula de borracha ocorre a tensão hidrostática é localmente diminuída, o que leva à queda, também, da tensão aplicada sobre o material em teste.

Após a cavitação, as condições de carga sobre o material (as tensões triaxiais) tendem a desaparecer e a matriz comporta-se como se a estrutura sob carga estivesse nas condições do estado plano de tensão.

As deformações, quando ocorre a falha estrutural por cisalhamento, ocorrem com mais freqüência sob o estado biaxial de tensão do que sob o estado tridimensional-o que favorece o surgimento de "crazes". Além disso, os espaços vazios deixados pelas partículas de borracha que sofreram o fenômeno da cavitação agem como regiões de concentração de tensão (Yee & Pearson, 1986).

Muito embora a cavitação das partículas de borracha envolva a absorção de energia, a contínua deformação da matriz pelo cisalhamento é o principal mecanismo de absorção da energia atuante no material. Contudo, o fenômeno da cavitação das partículas de borracha é um pré-requisito para a implementação da tenacificação, seguido, então, pela deformação da matriz por cisalhamento.

#### **3.1.4 Fibrilamento e tenacificação por cisalhamento**

Os fenômenos de fibrilamento ("craze") e tenacificação por cisalhamento ("shear yielding") podem ocorrer simultaneamente, em muitos plásticos tenacificados por borracha. O mecanismo dominante é aquele em que a matriz comumente apresenta a falha estrutural.

Contudo, a contribuição específica de cada mecanismo na fenomenologia da tenacificação do sistema matrizes-partículas de borracha depende de um número considerável de variáveis como, por exemplo:

- 1) o tamanho da partícula;
- 2) a dispersão das partículas pela matriz;
- 3) a concentração de partículas de borracha;
- 4) a taxa e a temperatura em que se efetua a deformação do material.

Com o uso da dilatometria por tensão (medidas da dilatação para cada valor de tensão aplicada), é possível avaliar a contribuição relativa de cada mecanismo no processo de tenacificação do material. Nesse processo, é assumido que as deformações causadas pelo surgimento de vazios e fibrilamentos levam a um incremento no volume do material deformado. Esse incremento é avaliado e relacionado com mudanças no interior do material. Porém, se o surgimento de vazios e porções de material orientado ocorrer simultaneamente, fica impossível distinguir as contribuições de cada fenômeno para o volume deformado.

Contudo, quando a tenacificação por cisalhamento ocorre, uma diminuição da taxa de deformação volumétrica também é levada a efeito-o que pode ser explicado pelo fato de que a falha por cisalhamento não é um processo a volume constante.

Um dos primeiros exemplos da ocorrência simultânea dos “crazes” e das bandas de cisalhamento foi colocada por Bucknall et al (1972). A constatação de que as bandas de cisalhamento eram formadas num ângulo de 45° em relação ao eixo de aplicação da tensão, aparentemente em função da intersecção com os microfibrilamentos, e o seu caminho por entre as partículas de borracha, levaram à conclusão de que as bandas de cisalhamento (inclusive aquelas formadas nas partículas de borracha) são barreiras eficientes para a contenção da propagação de microfibrilamentos.

### **3.1.5 Cavitação e formação de superfícies de fratura acidentadas**

A ocorrência de cavitação, na presença da tenacificação por cisalhamento, é verificada em polímeros amorfos tenacificados por borracha e em polímeros semicristalinos tenacificados, também, pela adição de partículas de borracha. Para polímeros amorfos veja-se (Yee & Pearson, 1986; Pearson & Yee, 1986; Breuer et al, 1977;); para PA66 semicristalino (Bucknall, 1979); para PBT (Polato, 1985); para PA6 (Borgrevve et al, 1987 [b]; Borgrevve, 1988); para epoxies (Bascom et al ,1981). Esse fenômeno não ocorre em matrizes que não foram tenacificadas pela presença de qualquer elemento.

A falha estrutural por cisalhamento não ocorre, normalmente, com a expansão da matriz, porém a presença de partículas de borracha proporciona um aumento de volume se a taxa de deformação for suficientemente alta (Yee & Pearson, 1986). Essa expansão é causada pela cavitação das partículas de borracha (Pearson & Yee, 1986).

As partículas de borracha dissipam a energia de deformação global porque sofrem cavitação, o que permite uma redução global da pressão hidrostática e uma redução da tensão de escoamento do material. Assim, a formação de bandas de cisalhamento é implementada pelos vazios causados, na matriz, pela cavitação das partículas de borracha.

Na presença de trincas pontiagudas, estabelece-se um estado de tensão triaxial à frente da extremidade da trinca. Esse fenômeno resulta numa rápida cavitação e crescimento dos vazios que existem nessa região (Yee & Pearson, 1986; Pearson & Yee, 1986). Então uma zona de vazios e bandas de cisalhamento formam-se na frente da extremidade da trinca, imediatamente após o surgimento das superfícies de fratura. Essa zona de vazios atravança a propagação de trincas e a

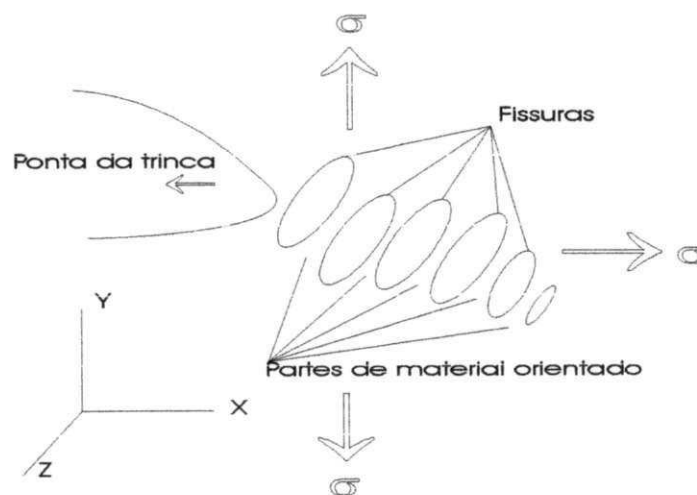
tensão adicional favorece que uma ampla zona plástica atue como o mecanismo principal de tenacificação (Yee & Pearson, 1986; Pearson & Yee, 1986).

As partículas de borracha agem como agentes tenacificantes segundo um fenômeno chamado de concentração de tensões; o que permite a ampliação da tenacificação por cisalhamento e, então, cavitando, permitir que a energia se dissipe e ocorra mais tenacificação por cisalhamento.

Um fato curioso é que a tensão crítica para a cavitação depende do módulo das partículas de borracha que estão imersas na matriz. Esse resultado foi confirmado por testes em poliamidas (Bucknall et. al, 1989).

O surgimento de superfícies de fratura rugosas, após o fenômeno da cavitação, foi notada em PA66 (Han et al, 1986). Geralmente, as rugosidades situam-se de forma paralela à trinca e geram uma série de feixes de material fortemente orientado nessa direção.

Considerando a Figura 3.1.5 , para o modelo proposto por Han et al (1986) em estudo com PA66, a considerável ductilidade desse material permite uma considerável orientação do mesmo na frente da ponta da trinca antes que um processo de formação de trincas se inicie.



**Figura 3.1.5.1- Desenho esquemático do modelo para a formação de superfícies de fratura acidentada.**

Como o material é orientado ao longo do eixo y e na direção do plano y-z, existe uma probabilidade de que ocorra também o enfraquecimento na direção perpendicular ao plano em questão. Assim, o material orientado é suscetível de delaminação na direção y devido à atuação da tensão normal  $\sigma_x$ . Isso causa fissuras secundárias ou vazios no plano y z paralelas às bandas acidentadas que se alinham ao longo das pontas das fissuras.



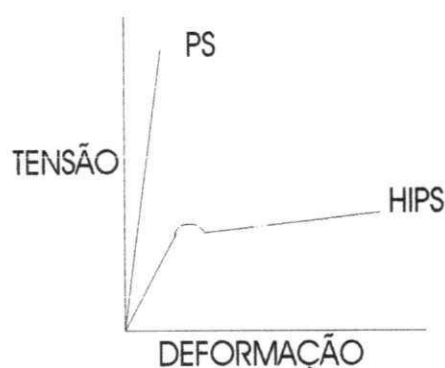
As fissuras secundárias, então, envolvem o material que está orientado na direção perpendicular à tensão aplicada  $\sigma_x$  e, no processo, unem-se— o que ocasiona o avanço da ponta da trinca na direção perpendicular à tensão  $\sigma_y$ . Isso ocorre, comumente, em blendas altamente dúcteis.

Speroni e outros (1989) consideram as superfícies de fratura acidentadas como um efeito do que eles chamam de “mecanismo octaédrico de cisalhamento”, proposto por Yee & Pearson (1986), e à cavitação em larga escala.

### 3.2 Comportamento mecânico de polímeros tenacificados por fase borrachosa.

A incorporação de segmentos de borracha, em um polímero essencialmente frágil, têm um efeito profundo do ponto de vista das propriedades mecânicas.

Para o caso do poliestireno de alto impacto, por exemplo, que é uma mistura de poliestireno e polibutadieno, observa-se uma mudança significativa da curva tensão versus deformação, conforme a Figura 3.4.1. Assim, observa-se que o poliestireno em questão passa de um comportamento fundamentalmente frágil, do ponto de vista mecânico em que sua deformação é extremamente baixa até que se rompa quando tensionado, para um comportamento claramente dúctil devido ao “crazing” e com uma elongação elevada antes que o material falhe estruturalmente.



**Figura 3.4.1-Desenho esquemático da relação tensão versus deformação para poliestireno(PS) e poliestireno de alto impacto(HIPS).**

Na fenomenologia do processo de deformação em questão, a deformação permanente é acompanhada pela descoloração do material em direção da cor branca e na zona onde a

deformação ocorre. Isso é decorrente do surgimento de partes de material orientado na direção de aplicação da tensão (microfibrilamentos) e vazios na área afetada pelo escoamento do polímero. Esse fenômeno é chamado de “craze” e, como um todo, surge na direção perpendicular àquela da aplicação da tensão.

O poliestireno é um material frágil e que se fratura antes que o ponto crítico de carregamento seja atingido na curva tensão versus deformação. Dessa maneira, o processo de surgimento e propagação de “crazes” não surge antes da fratura, senão numa pequena extensão do material sob carregamento.

Então, se não há “crazes” durante a aplicação da carga, não há também um mecanismo de absorção da energia e ocorre a fratura frágil.

Em contraste com o que ocorre no poliestireno puro, no poliestireno de alto impacto as partículas de borracha presentes promovem uma extensiva formação de “crazes” através do material. Assim, como um grande número dessas estruturas é gerado antes do surgimento de qualquer falha que permita um início e propagação de trincas, o poliestireno de alto impacto é dotado desse efetivo modo de absorção de energia e tem sua fratura atrasada para maiores deformações. Logo, é um material resistente do ponto de vista mecânico porque não rompe de forma frágil.

### **3.3 Mecanismos que atuam na tenacificação de polímeros pela adição de elastômeros.**

Os principais mecanismos de absorção de energia nos polímeros, quando sob deformação, são o fibrilamento com adição de vazios entre eles (“crazing”) e a falha localizada por cisalhamento (bandas de cisalhamento). Assim, a maior parte dos métodos para tenacificar polímeros reside na alteração de uma dada matriz— de forma que a mesma seja capaz de suportar níveis controlados dos dois fenômenos relatados acima. Então, fenômenos causadores de falha estrutural em polímeros de fase única podem ser utilizados para implementar as propriedades mecânicas quando polímeros de características diferentes são combinados.

A segunda fase, ou seja, as partículas de borracha adicionadas à matriz, têm o módulo de Young com uma magnitude cerca de três vezes menor do que a matriz vítrea. Esse fato leva à consequência de que, no centro das partículas de borracha adicionadas ao sistema, surja uma concentração de tensão durante a deformação do material em questão. Essa concentração de

tensão é semelhante àquela encontrada em ranhuras e furos de corpos retangulares submetidos a carregamento mecânico.

A presença de concentrações de tensão pode levar ao surgimento das bandas de cisalhamento ou ao fibrilamento/vazios em torno de cada partícula distribuída através do material. Dessa forma, a tensão é distribuída através de uma grande extensão do material sob deformação e concentra-se menos na região mais extrema de eventuais trincas, formadas pelos processos usuais de fratura em materiais.

Os mecanismos precisos de deformação, ao longo das partículas de borracha distribuídas na matriz vítrea, dependem do tipo de polímero em questão e das condições nas quais são realizadas os esforços mecânicos (taxa de deformação aplicada e temperatura).

A estrutura dos polímeros tenacificados pela adição de partículas de borracha é comumente mostrada por análises de microscopia eletrônica de transmissão. Nessa técnica, finas secções de material são analisadas e, algumas vezes, é possível acompanhar os processos de deformação pela análise dessas secções. Como exemplo, pode-se citar o caso do poliestireno de alto impacto (HIPS). Esse material, quando analisado por microscopia eletrônica de transmissão, mostra uma estrutura com partículas de polibutadieno distribuídas ao longo de uma matriz vítrea e, no interior dessas partículas, uma subestrutura constituída por pequenas partículas de poliestireno em uma matriz elastomérica de polibutadieno.

A diferenciação das duas estruturas, dentro das partículas distribuídas na matriz vítrea, é conseguida porque no processo de preparação da amostra a ser analisada é adsorvido na superfície da amostra o tetra-óxido de ósmio ( $\text{OsO}_4$ ). Essa substância combina-se muito bem com as regiões que possuem moléculas com ligações insaturadas (como aquelas onde está o polibutadieno) e dá um tom escuro às mesmas.

Quando são analisadas amostras de corpos de prova deformados, visíveis fibrilamentos e vazios aparecem emanando do centro das partículas de borracha. Essas partículas, a bem da verdade, são estruturas mais complexas do que meros aglomerados de polibutadieno em uma matriz de poliestireno. São, na realidade, compostas de uma estrutura um pouco parecida com aquela que se encontra ao cortar-se uma fatia de salame.

Desse modo, o que existe de fato é uma complexa estrutura tridimensional em forma de partículas de polibutadieno com subinclusões de poliestireno. Essa estrutura característica tem uma influência bastante interessante, pois permite que a fração de elastômero, em conjunto com o poliestireno como subinclusão, gere uma quantidade maior de partículas efetivamente tenacificantes, ao contrário daquelas partículas que não apresentam a estrutura anteriormente mencionada.

O interessante é que esses dois tipos de polímero são conhecidos como incompatíveis entre si (Kim & Burns, 1986; Miles & Zurek, 1988). Contudo, como se pode constatar ao lidar com o poliestireno de alto impacto, a resistência ao impacto é melhorada quando elastômeros incompatíveis com o poliestireno estão presentes nele (Miles & Zurek, 1988).

Em polímeros parcialmente miscíveis, geralmente ocorrem separações de fase. Porém, ao mesmo tempo um certo número de moléculas de um determinado polímero A pode penetrar em uma determinada fase rica em polímero do tipo B. Então, a região interfacial entre as fases a e B em contato torna-se difusa e propriedades mecânicas diferenciadas tendem a surgir como um resultado da cooperação (Lee, Kim, Burns, 1997).

Recentemente, muitos pesquisadores têm realizado análises térmicas em misturas de poliestireno e polibutadieno (Kim & Burns, 1986). Nessas análises são usados soluções ternárias (Narasimham, Huang & Burns, 1989), métodos que usam o espalhamento de luz (Tsai & Torkelson, 1988), ressonância magnética nuclear (Cory, Boer & Veeman, 1989), microscopia eletrônica (Miles & Zurek, 1988).

Nas misturas de poliestireno e polibutadieno, por exemplo, a interação entre os dois tipos de polímero é avaliada a partir do parâmetro de interação de Flory-Huggins (Flory, 1953). Esse parâmetro é uma medida da intensidade de contato entre os dois tipos de polímero e não é um termo simples, do ponto de vista de seu uso comum em aplicações, pois envolve a medida de grandezas termodinâmicas que dependem de muitas variáveis. De qualquer forma, o parâmetro de interação permite que informações acerca da zona difusa, entre os dois tipos de polímero, sejam obtidas. Essas informações têm uma grande utilidade, pois conforme estudos recentes (Lee, Kim, Burns, 1997) existem fortes indícios de que o polibutadieno penetre mais na fase de poliestireno do que o poliestireno penetre na fase de polibutadieno.

Logo, o polibutadieno, ao penetrar na fase que contém o poliestireno, possibilita que tensões que atuam sobre o sistema sejam mais bem absorvidas pela rede de cadeias do mesmo. Essa rede de cadeias forma uma malha ao longo das partículas de poliestireno que existem como subinclusões, no interior das partículas de polibutadieno que estão espalhadas pela matriz rígida de poliestireno.

O comportamento do poliestireno de alto impacto pode ser comparado com aquele do polimetilmetacrilato tenacificado com borracha. Para esse material, normalmente um grande número de pequenas partículas é empregado. Essas partículas são da ordem de 0,2 à 0,3  $\mu\text{m}$  no seu diâmetro e têm, também, uma morfologia complexa. Elas são feitas via polimerização por emulsão e possuem uma estrutura em camadas, com um núcleo mais ao centro. Além disso, ocorre uma alternância de quatro camadas, até o núcleo, de borracha e polímero rígido com

estrutura vítrea. As camadas de material vítreo são praticamente idênticas àquelas da matriz polimérica, porém as camadas de borracha constituem-se de poli [(n-butil acrilato)-coestireno].

A presença de um material vítreo, de alto módulo, no interior das partículas, novamente garante uma tenacificação mais eficiente do que se existisse apenas partículas de borracha para cumprir essa função.

Nas micrografias de PMMA tenacificado com borracha, é possível constatar que as partículas têm uma morfologia interna do tipo dividida em camadas e com um núcleo mais ao centro. Isso pode ser visualizado porque a fase borrachosa tem uma densidade eletrônica bem maior do que a fase vítrea, o que faz com que a mesma apareça com uma cor mais escura nas micrografias mencionadas anteriormente.

Um fato interessante, nessas micrografias, é que apenas três camadas de material podem ser distinguidas, pois a camada mais externa tende a constituir-se de PMMA e misturar-se com a matriz. Então, ocorre uma série de ramificações de natureza química entre as diferentes camadas nas partículas e, como resultado, interfaces estáveis são criadas entre as partículas e a matriz; além de ocorrer no interior das próprias partículas.

No polimetilmetacrilato tenacificado com borracha, geralmente não se observa o aparecimento de "crazes" em torno das partículas de borracha para níveis de deformação medianas (25 a 30%). Isso ocorre porque o mecanismo de tenacificação desse material não acontece, preponderantemente, pela formação de "crazes". O que ocorre é a formação de bandas de cisalhamento em torno das partículas. Como as bandas de cisalhamento não causam cavitação na matriz ou mudança na densidade do polímero (diferentemente dos "crazes"), elas não podem ser vistas no microscópio eletrônico. Contudo, o material sob deformação sofre um embranquecimento, em zonas localizadas do mesmo, por causa da tensão aplicada. Isso ocorre devido a níveis de cavitação limitados ao interior das partículas que formam a fase de menor proporção.

### **3.4 O Processo de "crazing"**

Enquanto o cisalhamento é normalmente relacionado com o comportamento dúctil, o processo de "craze" é constantemente associado com o comportamento frágil. Essas associações têm sua razão de ser para o caso de polímeros que não estão misturados com outros polímeros como, por exemplo, o poliestireno sem a presença de polibutadieno. Porém, quando se mistura

dois ou mais polímeros, observa-se que a nitidez, quanto aos processos de deformação, desaparece e pode-se observar a atuação dos dois mecanismos acima citados em um mesmo material.

A diferença acima ocorre por causa dos vazios que o processo de microfibrilamento ocasiona no polímero. Vazios esses que facilmente originam trincas por toda a extensão onde ocorrem.

A natureza morfológica do microfibrilamento não pode ser visualizada por microscopia óptica, devido ao fato de que a escala da estrutura é demasiadamente pequena. Porém, a grande resolução da microscopia eletrônica de transmissão mostra que o fibrilamento consiste de uma seqüência de cadeias fortemente orientadas na direção do carregamento e vazios por entre as mesmas.

Os microfibrilamentos crescem de forma perpendicular ao plano onde atua a tensão principal de carregamento. Eles podem crescer na escala de milímetros a centímetros no comprimento e frações de milímetro na espessura, se condições para evitar a falha prematura e a propagação de trincas forem fornecidas. Contudo, normalmente eles são muito pequenos-particularmente em polímeros tenacificados pela presença de partículas.

Por causa da estrutura constituída de vazios alternados com segmentos de material orientado na direção do esforço aplicado e, além disso, devido ao fato de que o índice de refração da luz é diferente na região deformada e na região que não sofreu deformação, observa-se um espalhamento da radiação eletromagnética quando a mesma interage com os segmentos de material orientado ao longo da região em questão.

Antes que a estrutura do microfibrilamento fosse observada, sabia-se que esse fenômeno era diferente das trincas. Isso em conseqüência de que, muito embora houvesse uma grande semelhança, as trincas não podem sustentar grandes esforços, enquanto os microfibrilamentos sustentam tensões ao longo de todo o material.

Uma grande parte dos mais recentes trabalhos que procuram caracterizar os "crazes" concentra-se nas condições de carga sob as quais eles se desenvolvem. Ocorre que esses estudos têm um problema em comum, pois embora quase sempre o processo de fibrilamento tenha início em defeitos e/ou na superfície do espécime sob carga, o estado de tensão nesses lugares não é conhecido em profundidade.

Se métodos óticos são usados na detecção de "crazes", a maior parte da fenomenologia de crescimento do fibrilamento, além da fase inicial, pode ser atualmente monitorada. Então, em geral a tensão para a propagação do fenômeno é medida.

Sternstein, Ongchin e Silverman (1968) concentraram seus esforços nas condições de aplicação de carga para que o microfibrilamento pudesse ocorrer no polimetilmetacrilato (PMMA). Eles puderam comprovar que os microfibrilamentos formam-se de maneira perpendicular ao plano onde atua a tensão aplicada, além da exigência de que essa tensão tem que exceder um certo valor crítico. Contudo, a expressão que eles construíram não é atualmente aceita.

Autores como Bowden e Oxborough (1973) construíram um critério, em termos de uma deformação sob tensão de tração que depende da componente normal do tensor de tensão. Ela pode ser escrita da seguinte forma:

$$\sigma_{1,v} \sigma_{2,v} \sigma_3 = Y + \frac{X}{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3} \quad \text{Equação 3.4.1}$$

Onde X e Y são dependentes do tempo e da temperatura.

O fato de que o componente normal do tensor de tensão de tração seja um importante parâmetro não é algo que cause surpresa, pois quando se atenta para a estrutura vazio-microfibrilamentos (característica do "craze") significa que existe uma substancial dilatação do material onde ocorre o fenômeno em questão.

Se os microfibrilamentos podem deformar-se globalmente com o componente normal do tensor tensão de tração ou sob deformação é algo muito difícil de afirmar, devido às incertezas que existem acerca dos campos de tensão (tração e compressão) locais em torno dos defeitos do material e onde os mesmos são mais prováveis de originar-se.

Se as condições para que o microfibrilamento ocorra sob tensão de tração são difíceis de determinar, os mecanismos microscópicos também são difíceis de esclarecer. Argumentos plausíveis, sobre as várias fases envolvidas, até que têm sido construídos, porém evidências concretas acerca deles são raras.

Kramer (1983) sintetizou os mais prováveis eventos envolvidos no início da formação do "craze". A seqüência básica pode ser descrita da seguinte forma:

- 1) deformação plástica, por cisalhamento, nas vizinhanças dos defeitos do material ou de partículas adicionadas ao mesmo, o que leva ao aumento substancial de tensões laterais;
- 2) nucleação de vazios para relaxar o estado de tensão triaxial;
- 3) crescimento dos vazios e aumento da resistência à deformação dos filamentos poliméricos que ficam entre os vazios, como uma consequência da orientação molecular.

Assim, a incipiente estrutura do microfibrilamento é estabilizada e o mesmo pode propagar-se sob condições adequadas de carregamento.

Se o aumento da tensão na fase um, descrita acima por Kramer, promove um aumento da deformação cisalhante então, de forma clara, o núcleo microfibrilante não pode formar-se. Existem meios para decidir quais os polímeros deformam por microfibrilamento ou por cisalhamento e esses argumentos aplicam-se à propagação dos mesmos, de uma forma muito consistente.

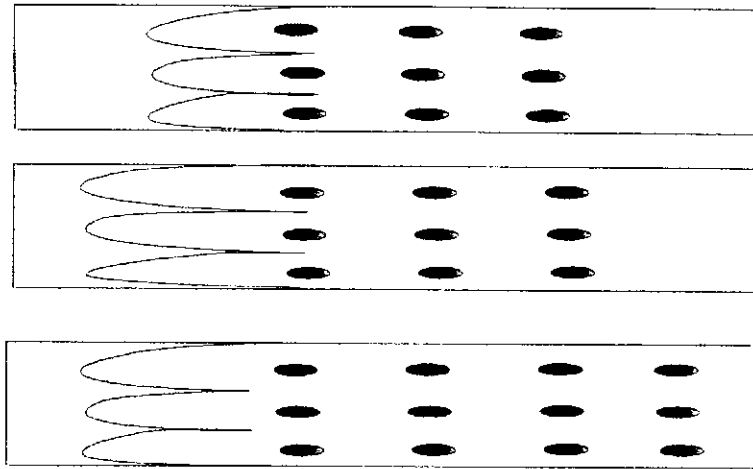
Enfatizados os três processos acima, a questão central reside em saber qual deles é o estágio crítico. O estágio considerado usualmente como crítico é aquele da nucleação de vazios. Argon & Hanoosh (1977), com essa hipótese, realizaram experiências interessantes e testaram-na com a consideração de que existe uma porosidade crítica no poliestireno, de modo que se pode relacionar a carga aplicada a essa porosidade.

Uma consequência de que a fase crítica seja, justamente, a da nucleação de vazios é a observação de que há também um tamanho crítico associado ao núcleo em seu estágio crítico. A evidência de que esse fator é válido adveio de um estudo realizado com o poliestireno de alto impacto (HIPS) (Donald & Kramer, 1982g), quando se constatou que partículas muito pequenas de elastômero são ineficientes no processo de tenacificação desse sistema.

Se um tamanho crítico é necessário para que se tenha início um processo de microfibrilamento, isso também ocasiona a necessidade de que o nível de tensão também deve permanecer, necessariamente, alto na escala em que os fenômenos ocorrem. Uma vez que a escala de concentração de tensão ao redor da partícula de borracha acompanha o tamanho da mesma, uma consequência é que as pequenas partículas são menos prováveis de satisfazer o critério estabelecido, sendo caracterizadas como agentes ineficientes para a nucleação de “crazes” – como observado através de experimentação.

O mecanismo de propagação do “craze” é mais bem compreendido. A idéia de que a propagação do fenômeno ocorre pela instabilidade do menisco foi, inicialmente, proposta por Argon & Salama (1977). Uma visão esquemática de como esse mecanismo pode levar à estrutura vazio-fibras de material orientado, no fenômeno do “craze”, é mostrada na Figura 3.4.2.





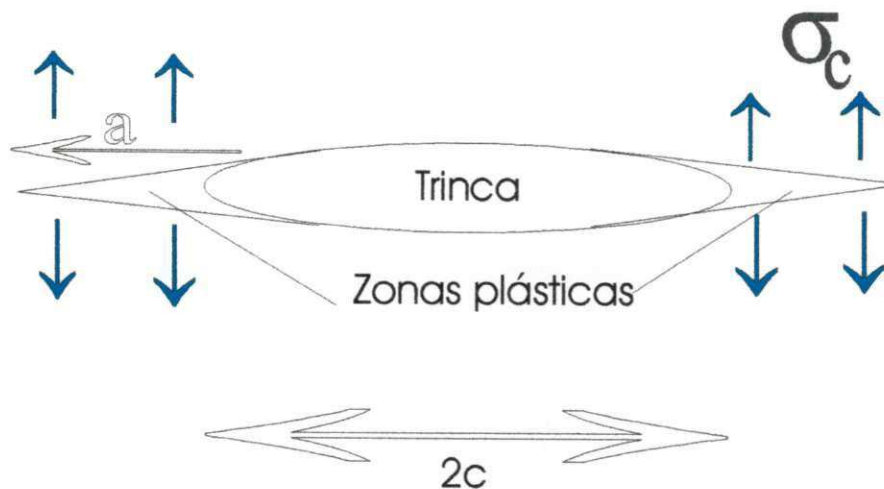
**Figura 3.4.2: Etapas sucessivas mostrando como a instabilidade do menisco leva à estrutura vazio-fibras de material orientado no “craze”.**

Na Figura 3.4.2, a deformação das frentes de penetração, à medida em que elas avançam no material não deformado leva a formação de fibras na seqüência desse movimento (elipses de cor cinza).

A evidência experimental que apóia o esquema acima proposto partiu de imagens da parte final do microfibrilamento, ou seja, daquela parte que tem o papel de ir abrindo caminho no material virgem e essas imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (Donald & Kramer, 1981e). No momento atual é aceito que o mesmo mecanismo atue também no aumento da largura do microfibrilamento.

Um método usado para investigar o comportamento dos microfibrilamentos chama-se interferometria óptica. A técnica se utiliza o fato de que a estrutura repleta de vazios do microfibrilamento implementa mudanças no índice de refração e que existe uma fina interface entre o material fibrilado e aquele que está intacto. Então, uma série de franjas de interferência permite que a forma do microfibrilamento seja elucidada, após várias considerações relacionando o índice de refração do mesmo e sua variação com a deformação terem sido feitas (Doll, 1983).

Analisando os dados obtidos dessa maneira, comparações do perfil de microfibrilamento observado com previsões teóricas, baseadas em um perfil de craze conhecido como perfil de Dugdale, podem ser feitas. Esse modelo, especificamente, caracteriza-se por considerar uma trinca de forma elíptica, com zonas plásticas estreitas em suas extremidades e com uma tensão superficial  $\sigma_c$  atuando nas bordas das zonas plásticas (Figura 3.4.3).



**Figura 3.4.3: Representação esquemática do sistema trinca mais craze no modelo de Dugdale.**

Aplicando a condição de que não existem tensões significativas atuando na ponta da trinca, Dugdale derivou uma expressão para o comprimento das zonas plásticas em termos do comprimento médio  $c$  da trinca e da tensão aplicada  $\sigma$  (Dugdale, 1960). Se  $a$  é o comprimento do craze mais a metade da trinca, então:

$$\frac{a}{c} = \sec\left(\frac{\pi\sigma}{2\sigma_c}\right) \quad \text{Equação 3.4.2}$$

A equação acima permite que o perfil de deslocamento  $w_c$  sobre o comprimento do craze  $c < x < a$  possa ser avaliado em termos desses mesmos parâmetros, ou seja, pode-se saber como varia a largura do craze em relação à ponta da trinca (Doll, 1983).

### 3.5 Mecanismos moleculares envolvidos no processo de deformação de polímeros

Normalmente a deformação por cisalhamento em polímeros aparentemente envolve apenas o movimento de segmentos moleculares ao nível local, de forma que o peso molecular não é o parâmetro principal responsável pelo comportamento cisalhante. De forma contrária, a tensão de ruptura é sensível a fatores como degradação das macromoléculas, taxa de deformação e temperatura.

Ao invés de originar-se de forma pontual, o fenômeno do microfibrilamento envolve movimentos das cadeias como um todo e exige que as mesmas sejam orientadas e esticadas até a formação de estruturas fibriladas de material orientado. A extensão com que as cadeias envolvidas no processo são esticadas é obtida pelos valores da razão de extensão crítica,  $\lambda$ . Esse

parâmetro é medido por microscopia eletrônica de transmissão e, para o poliestireno, o valor situa-se mais ou menos em torno de 4,0 (Lauterwasser & Kramer, 1978). Fisicamente, ele permite uma medida da capacidade de determinada macromolécula se distender sob a ação de alguma tensão.

O peso molecular é, reconhecidamente, um fator importante para o processo de “craze” e admite-se que um processo de microfibrilamento estável não possa surgir abaixo de um peso molecular crítico (Wellingoff & Baer, 1975).

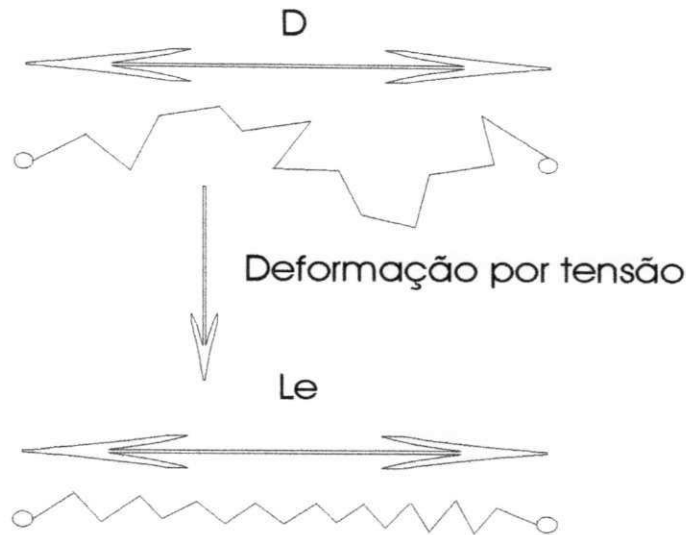
È interessante notar que microfibrilamentos de pequena escala e muito instáveis são, possivelmente, um parâmetro indicador do início de trincas (Kramer, 1978c).

Existe também a possibilidade de que o início de uma abertura de trinca possa ser dependente do peso molecular, aumentando, então, com o comprimento das cadeias (Doll, 1983). Contudo, recentes trabalhos sugerem que a tensão crítica para o início do fenômeno é independente do peso molecular, uma vez que o peso molecular crítico tenha sido largamente ultrapassado (Fellers & Kee, 1974).

Partindo de um ponto de vista simplificado, onde os emaranhados são considerados como obstáculos localizados de maneira pontual, pode-se imaginar o que ocorre quando tensão é aplicada sobre essa estrutura, levando os pontos a deslocarem-se uns em relação aos outros. Assim, pode-se imaginar que inicialmente exista uma molécula ligando dois emaranhados e que, ao sofrer a ação de uma tensão qualquer (Figura 3.5.1), a mesma seja tracionada e passe para um estado de maior ordenação, com os dois emaranhados mais distantes entre si (Donald & Kramer, 1982a). Isso permite que se possa definir um termo chamado de razão de extensão crítica, definido pela relação seguinte:

$$\lambda = \frac{l_c}{D} \qquad \text{Equação 3.5.1}$$

Dessa forma, se essa razão de extensão crítica for ultrapassada, observa-se um significativo enrijecimento com o prosseguimento da deformação.



**Figura 3.5.1: Efeito da deformação de uma cadeia entre dois emaranhados.**

A distância  $l_e$  (o comprimento do contorno de cadeia entre os emaranhados) pode ser determinado à partir do conhecimento do peso molecular do emaranhado  $M_e$  e do comprimento médio projetado sobre a cadeia ( $l_0$ ) de uma unidade vetorial, considerando para isso que a cadeia possa ser descrita como um conjunto de vetores. Assim:

$$l_e = \frac{l_0 M_e}{M_0} \quad \text{Equação 3.5.2}$$

onde  $M_0$  é o peso molecular da unidade considerada nos cálculos.

O fator  $d$ , na equação que define a razão de extensão  $\lambda$ , é a raiz quadrada média da distância entre os pontos emaranhados— o tamanho da malha de emaranhados— e define-se como

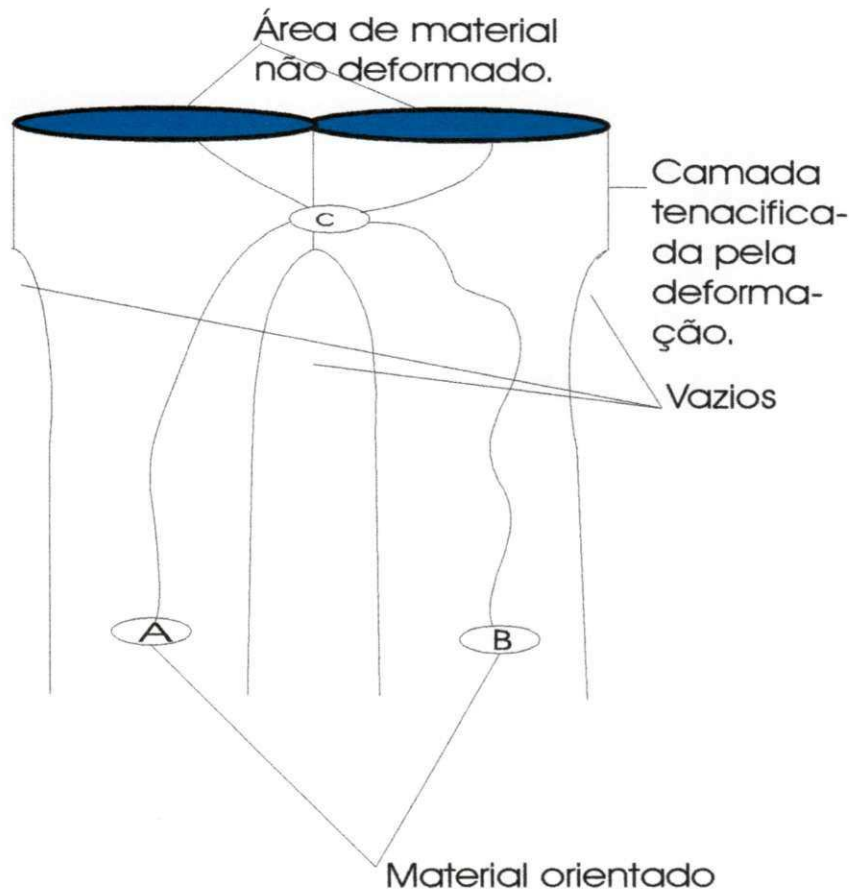
$$d = k(M_e)^{1/2} \quad \text{Equação 3.5.3}$$

onde  $k$  relaciona a dimensão espacial da cadeia com o seu comprimento e pode ser obtido através da técnica de espalhamento de nêutrons.

A aplicação da equação que define a razão de extensão, para uma larga gama de polímeros amorfos, permitiu uma boa concordância entre os valores previstos pela equação para o  $\lambda$  e àqueles medidos com o uso de microscopia eletrônica de transmissão.

Contudo, uma vez que o processo de fibrilamento também envolve o surgimento de vazios, torna-se evidente que o quadro traçado anteriormente deve ser refinado e que o modelo deve dar conta da descrição do comportamento cisalhante dos polímeros. As medidas da razão de extensão crítica  $\lambda$  nas zonas deformadas mostram que a correlação ainda é válida, sendo que o  $\lambda_{\text{craze}}$  (razão de extensão crítica para a zona de microfibrilamento) fica em torno de  $0,6\lambda$  e o  $\lambda$  nas zonas deformadas fica em torno de  $0,8\lambda$ . Então, para que o microfibrilamento se forme deve

haver algum processo de destruição de emaranhados, de modo que isso permita o surgimento de estruturas constituídas de material fortemente orientado na forma de fibras e vazios por entre os mesmos.



**Figura 3.5.2: Representação esquemática do mecanismo de orientação superficial durante o crescimento do “craze”. As cadeias A e B estão enroscadas em C e esse obstáculo deve ser quebrado para que as cadeias continuem a mover-se através dos fibrilamentos.**

Observando-se a Figura 3.5.2., constata-se que o enovelamento no ponto C deve ser desfeito para que as duas cadeias (A e B) possam ter a liberdade de se movimentar na direção definida pelos dois cilindros de material orientado. A destruição do enovelamento pode ocorrer pela quebra de alguma das cadeias (as mesmas literalmente partem-se) ou pelo movimento relativo de ambas as cadeias, o que leva ao desatamento do emaranhado no ponto C.

Considerando primeiramente o poliestireno, existe a evidência de que quanto maior o peso molecular menor a dependência da tensão para que haja o início do “craze” do fator M (peso molecular do PS) na temperatura ambiente (Fellers & Kee, 1974). Isso sugere que o fenômeno da cisão das cadeias predomina, já que o outro meio para que haja a destruição dos emaranhados é, justamente, o deslizamento das cadeias entre si.

Assumindo que a hipótese acima seja válida, é possível que uma expressão para a energia superficial dos vazios criados durante o processo seja obtida. Deve haver, então, duas contribuições para o fenômeno em questão: um termo levando em conta a energia de Van der Waals  $\gamma$  e um termo que surge em função da energia necessária para que os emaranhados sejam rompidos.

Um argumento geométrico permite que a enumeração da quantidade de emaranhados perdidos, quando do surgimento dos fibrilamentos, seja aventada. Esse número é, então,  $1/4dv_e$  onde  $v_e$  é a densidade de emaranhados (Kramer, 1983b). Esse termo permite que a contribuição para a energia superficial tenha a forma  $1/4dv_eU$ , onde  $U$  é a quantidade de energia necessária para quebrar uma ligação. Logo, a energia total pode ser definida como:

$$\tau = \gamma + \frac{1}{4}dv_eU \quad \text{Equação 3.5.4}$$

Berger & Kramer (1987) mostraram que a tensão para a propagação do microfibrilamento  $S_c$ , pela instável trinca gerada, desde que esse mecanismo seja efetivo para o alargamento do mesmo, bem como para o avanço da extremidade do microfibrilamento (Donald & Kramer, 1990c), é dependente do termo de energia acima por uma expressão da forma.

$$S_c \propto (\tau\sigma_y T)^{1/2} \varepsilon^{1/2n} \quad \text{Equação 3.5.4}$$

onde  $n$  é um índice empírico, numa equação constitutiva do tipo lei da potência, para o fluxo de polímero tenacificado pela deformação mecânica.

A expressão acima mostra que, por exemplo, para o poliestireno (que tem um baixo valor para a densidade de emaranhados  $v_e$ ), o valor da tensão para a propagação de “crazes” pode ser relativamente alto. Para polímeros que têm um valor muito alto da densidade de emaranhados, ocorre um aumento correspondente da energia superficial para que se abra uma trinca e no valor da tensão  $S_c$  para que os “crazes” se propaguem.

Os polímeros que têm um alto valor da densidade de emaranhados,  $v_e$ , têm um valor para a razão de extensão crítica  $\lambda$  baixo. Isso é coerente com a observação de que uma rede com uma alta densidade de emaranhados não pode apresentar um grau de deformação considerável, em virtude do “amarramento” que os emaranhados provocam para que as cadeias deslizem umas em relação às outras.

Um exemplo interessante, para ilustrar a discussão, reside no caso do policarbonato. Esse material é normalmente considerado como resistente a tensões mecânicas e não tem um comportamento frágil. De outra forma, aqueles polímeros que se encaixem no perfil de comportamento mecânico descrito para o policarbonato provavelmente terão um alto valor para a

tensão de propagação de microfibrilamentos  $S_c$  e, naturalmente, não deformam-se pelo processo de formação de microfibrilamentos e sua subsequente evolução— como naqueles polímeros de caráter mais frágil.

Outro caso ilustrativo da discussão em foco ocorre com o poliestireno . Esse material é normalmente frágil, em virtude da presença em suas cadeias de seqüências de anéis benzênicos que dificultam o deslizamento das cadeias e a acomodação de tensões mecânicas. Então, tende a falhar pela nucleação de “crazes” e sua propagação por todo o material.

Com a adição de um outro material com alto índice de emaranhados  $v_e$ , como por exemplo o poli-óxido-fenileno, os valores da razão de extensão crítica,  $\lambda$ , também mudam em sintonia com o menor tempo de resposta aos esforços externos de uma rede com emaranhados mais próximos. Dessa forma, o comportamento mecânico passa a ocorrer de forma mais dúctil à medida que o valor para o parâmetro  $v_e$  vai aumentando ( Donald & Kramer, 1982).

O processo de cisão das cadeias não é o único mecanismo pelo qual os emaranhados podem ser desfeitos. Afinal, também existe o desenrolamento dos emaranhados e esse fenômeno compete com o processo de cisão das cadeias.

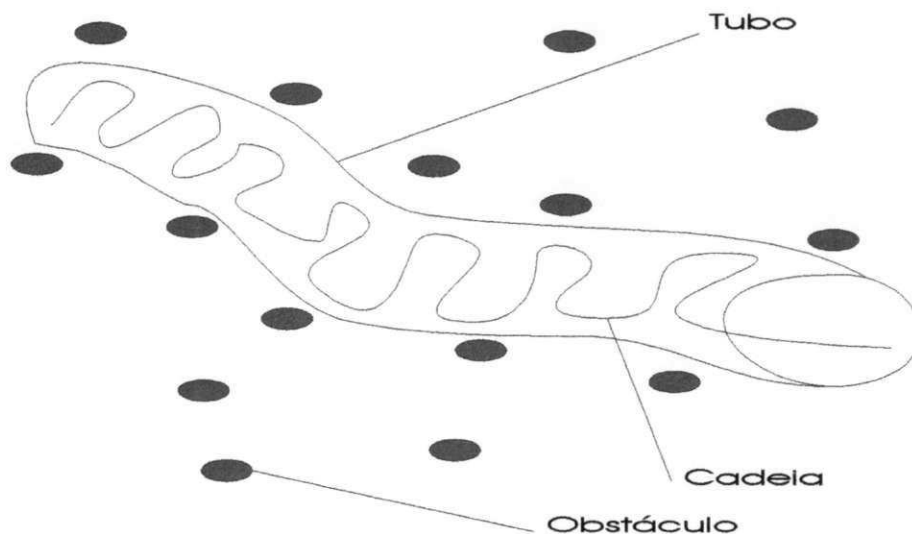
Para o poliestireno, existe a evidência de que o mecanismo de cisão de cadeias é o mais eficiente na quebra dos emaranhados. Essa hipótese é evidenciada, ainda mais, pela falta de uma dependência entre o peso molecular e a tensão para o início e propagação de “crazes”. Porém, à medida que a temperatura aumenta na direção da temperatura de transição vítrea  $T_g$ , começa a surgir uma dependência em relação ao peso molecular (Donald, 1985).

Isso foi observado, primeiramente, como uma mudança na natureza da deformação com o peso molecular, ou seja, amostras de baixo peso molecular continuam a nuclear e propagar microfibrilamentos em amplas faixas de temperatura, enquanto as cadeias longas mostram transição para uma resposta mais dúctil nas temperaturas próximas da temperatura de transição vítrea  $T_g$ . Logo, isso pode ser enquadrado como uma consequência do desenrolamento dos emaranhados por causa do deslizamento das cadeias entre si.

É preciso levar em conta que, não necessariamente, os emaranhados devem ser considerados como pontos estáticos. Nesse sentido, os modelos de De Gennes (1971) sugerem que os impedimentos para que uma cadeia se movimente podem ser representados por uma forma geométrica como um tubo (Figura 3.5.3) de diâmetro igual à distância entre os emaranhados e onde a cadeia permanece limitada em sua trajetória.

Quando a cadeia se move, o deslocamento é feito apenas no espaço delimitado pelo tubo anteriormente falado. Esse processo é conhecido como reptação e a cadeia em questão jamais pode sair das fronteiras definidas.

À medida que a cadeia se move e sua parte final deixa o tubo, a forma com que a mesma atravessou aquele percurso é perdida. Isso significa que uma cadeia, nas condições colocadas, pode se difundir através de uma amostra no estado fundido, porém o processo é muito mais lento do que se os emaranhados que dificultam o movimento não existissem.



**Figura 3.5.3: Representação esquemática do modelo para “reptação” de macromoléculas.**

No estado fundido, o movimento browniano permite que as partes finais da cadeia saiam do tubo de uma forma aleatória e eventualmente a cadeia pode difundir e perder toda a memória de sua conformação inicial.

Durante a propagação de microfibrilamentos, não é o movimento browniano o principal fator que permite o movimento da cadeia, mas a presença da tensão aplicada sobre o sistema. Nesse caso, o movimento da cadeia pode ser rotulado como reptação forçada e difere do conceito original justamente porque o movimento não é aleatório, mas orientado na direção da tensão aplicada.

O modelo em questão prevê uma dependência com o peso molecular para que o movimento da cadeia possa ocorrer, muito embora essa dependência tenha alguma diferença daquela para a reptação convencional. Então, o arcabouço detalhado para descrever a reptação forçada permite que se chegue à conclusão de que o processo de desenlace dos emaranhados deve ser mais suscetível para as cadeias curtas, em baixas taxas de deformação e altas temperaturas.



Assim, o aumento da importância do desenlace de cadeias curtas é uma das razões que explicam porque a presença de uma pequena variação na distribuição de peso molecular pode afetar, significativamente, o comportamento mecânico na deformação dos polímeros.

O modelo de reptação forçada pode ser usado para explicar porque o poliestireno de baixo peso molecular apresenta microfibrilamentos em todas as temperaturas, enquanto o poliestireno de alto peso molecular mostra uma transição para um comportamento cisalhante. Nesse raciocínio, se o processo de desenlace de emaranhados ocorre, o segundo termo na equação  $\tau = \gamma + \frac{1}{4} dv_e U$ , para a energia superficial quando do surgimento de superfícies pelo processo de "craze", não contribui significativamente e, então, a tensão para a propagação de "crazes"  $S_c \propto [\tau \sigma_y (T)]^{1/2} (\epsilon)^{1/2n}$  também deve mudar. Isso significa que  $S_c$  para as cadeias curtas é menor do que aquele para as cadeias longas.

À medida que a temperatura aumenta, a tensão de cisalhamento para o escoamento também deve mudar. Então, surge a possibilidade de que o cisalhamento possa ocorrer em tensões mais baixas do que aquela para que ocorra o processo de "craze". Segundo Berger & Kramer (1987), a tensão para a formação da zona de deformação cisalhante tem uma dependência com a temperatura mais pronunciada do que a tensão para a propagação de "crazes"  $S_c$ . Essa mudança do processo de microfibrilamento, que ocorre de forma brusca, para o processo de escoamento sob tensão, deve ocorrer em menores temperaturas para as cadeias longas do que para as cadeias curtas, em virtude de que as cadeias menores têm um valor maior para  $S_c$ .

O poliestireno comporta-se de uma forma intuitivamente previsível: à medida em que a temperatura torna-se maior, o material tende a tornar-se menos frágil. Porém, nem todos os polímeros comportam-se dessa maneira. Os polímeros que têm uma alta densidade de emaranhados  $v_e$  deformam-se por cisalhamento na temperatura ambiente, mas tornam-se crescentemente mais frágeis com o aumento da temperatura. A tendência à fragilidade, com o aumento da temperatura, pode ser compreendida usando-se o arcabouço teórico anterior. O primeiro ponto que deve ser notado reside no fato de que polímeros com um alto índice de emaranhados têm, naturalmente, um valor alto para o parâmetro  $\tau = \gamma + \frac{1}{4} dv_e U$  e, conseqüentemente, leva a um valor alto para a tensão de propagação de microfibrilamentos  $S_c \propto [\tau \sigma_y (T)]^{1/2} (\epsilon)^{1/2n}$ . Então, esses polímeros não tendem a deformar-se pelo processo de nucleação e propagação de "crazes" na temperatura ambiente, principalmente porque o processo de escoamento ocorre numa tensão abaixo daquela requerida para a propagação deles ( $S_c$ ).

Por outro lado, à medida que a temperatura aumenta as cadeias tornam-se mais móveis e a possibilidade de que os emaranhados se desfaçam é considerável. Isso pode ocorrer de forma

particularmente fácil em polímeros de alto índice de emaranhados, porém com cadeias de baixo peso molecular. Esses polímeros existem na forma comercial, possuindo um número de emaranhados suficiente para que surjam propriedades mecânicas que permitam o uso em aplicações cotidianas. Como exemplo podem-se citar o policarbonato e o polietersulfona que tipicamente possuem pesos moleculares de umas poucas dezenas de milhares enquanto o poliestireno de uso comercial chega a atingir um peso molecular dez vezes mais alto.

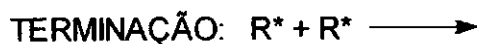
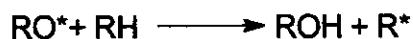
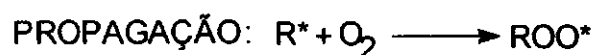
À medida que o desenrolamento dos emaranhados cresce, a tensão crítica para o início do microfibrilamento também deve mudar. Também ocorre uma transição do processo de formação e propagação de microfibrilamentos para o cisalhamento conforme a temperatura aumenta. A temperatura na qual essa transição ocorre depende do comprimento das cadeias, pois uma alta temperatura deve ser fornecida para que longas cadeias adquiram suficiente mobilidade, ao contrário das cadeias menores. Um exemplo ilustrativo foi apresentado por Plummer & Donald (1989). Trabalhando com o polietersulfona envelhecido por 70 horas a 200 °C e com dois pesos moleculares diferentes (47000 e 69000), foi possível constatar a transição da deformação por cisalhamento para a deformação por microfibrilamentos, conforme a temperatura aumentava em curvas deformação versus temperatura.

Outros fatores que afetam a temperatura de transição para os processos de deformação de polímeros são a maneira como o polímero envelheceu (esse fator pode aumentar a tensão de escoamento) e a taxa de deformação (uma baixa taxa pode favorecer o desenrolamento dos emaranhados). O efeito global é que os polímeros normalmente dúcteis e tenazes como o policarbonato e o polietersulfona podem tornar-se suscetíveis à fratura frágil em temperaturas próximas à T<sub>g</sub>. Isso é mais aparente sob condições de baixa taxa de deformação (Davis, 1983).

## 4.0- A fotodegradação do poliestireno

Os poliestirenos são extremamente utilizados na confecção de artigos de baixo custo, como por exemplo, os copos descartáveis. Se forem modificados com elastômeros pela mistura ou pela copolimerização, pode-se obter polímeros com alta resistência ao impacto (HIPS) ou polímeros como o acrilonitrila-butadieno-estireno (Young & Lovell, 1991).

Devido à sua grande aplicabilidade, os poliestirenos são um dos polímeros sintéticos mais intensivamente estudados com relação à fotodegradação (Rabek, 1995). O mecanismo geral da fotodegradação pode ser descrito pela figura 4.1, na qual têm-se as etapas de iniciação (com a geração de radicais livres), de propagação (em que os radicais livres se combinam com oxigênio e formam radicais peróxido), de ramificação e de terminação, com a geração de produtos inertes (Rabek, 1995).



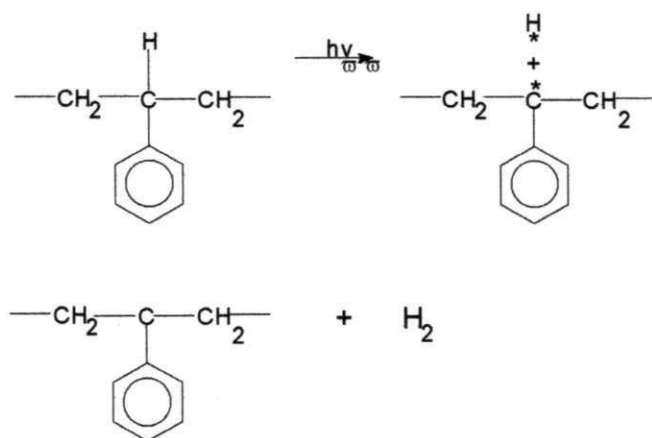
**Figura 4.1: Mecanismo geral da foto-degradação.**

As reações químicas que ocorrem em polímeros, induzidas pela radiação ultravioleta, surgem como um resultado da ativação de moléculas para os estados excitados do tipo singleto

(s\*) e/ou tripleto (t\*). A degradação pura (cisão de cadeia e/ou ramificação) ocorre somente em atmosfera inerte (vácuo, nitrogênio ou argônio). Quando o oxigênio está presente, ocorre a degradação fotooxidante. Na degradação desse tipo, a fenomenologia é semelhante à anterior, porém entra em ação uma etapa de propagação caracterizada pela reação dos radicais poliméricos com o oxigênio, produção de radicais alcali, peroxi e radicais poliméricos secundários, resultando assim na cisão de cadeias.

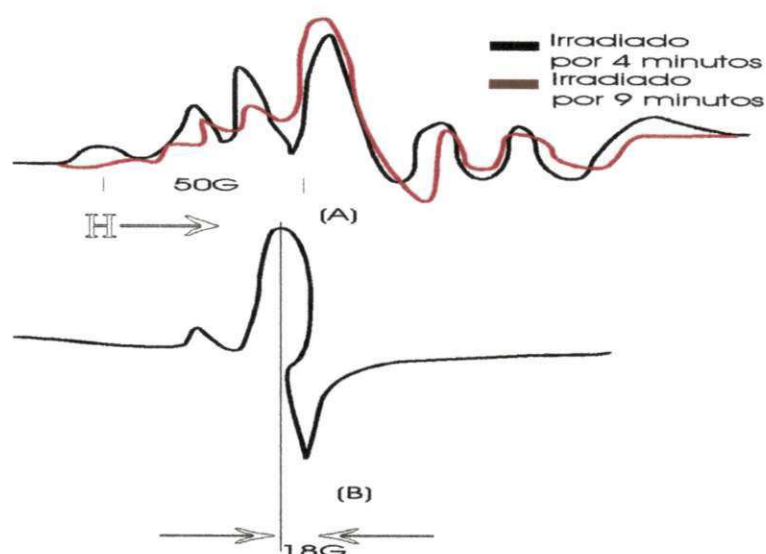
#### 4.1-O poliestireno em ausência de oxigênio

Quando no vácuo, o primeiro fenômeno gerado no poliestireno pela irradiação de ultravioleta (para comprimentos de onda em torno de 254nm) é a formação de radicais poliméricos alquila, duplas ligações na cadeia polimérica principal e a formação do gás hidrogênio, como demonstrado na Figura 4.1.1(Grassie & Weir, 1965a e 1965b in Rabek, 1995; Wolinski et al, 1984):



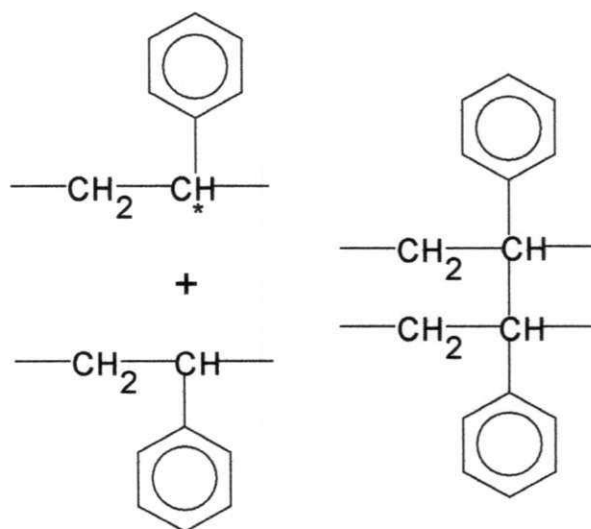
**Figura 4.1.1: Degradação do poliestireno no vácuo.**

No espectro ESR (ressonância eletrônica de spin) para o poliestireno (Figura 4.1.2a), geralmente ocorre uma linha com sete picos de máximo, sendo que um desses máximos é uma evidência direta da formação do radical alquila em sua estrutura (Cozzens et al, 1968 e Lucki & Ranby, 1979 in Rabek,1995). Quando a amostra irradiada por ultravioleta é depois exposta ao ar, um novo e assimétrico espectro ESR é formado (Figura 4.1.2b). Esse sinal é uma evidência da formação do radical peróxido no polímero em estudo ( $\text{PO}_2^*$ ).



**Figura 4.1.2:** Espectro de ESR do poliestireno irradiado com UV: a) no vácuo à 77k e b) no ar, na temperatura ambiente.

O poliestireno, quando irradiado por ultravioleta no vácuo, torna-se insolúvel (reticulado) e levemente amarelado, devido à formação de estruturas do tipo dieno e trieno, conforme a Figura 4.1.3:



**Figura 4.1.3:** Reticulação gerada por foto-degradação.

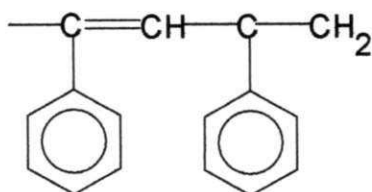
Na fenomenologia de fotodegradação do poliestireno no vácuo a energia de ativação para o processo é de 2,9 Kcal/mol e a taxa de fotólise é independente do peso molecular. O hidrogênio não é produzido quando é utilizada radiação de 365nm ou maior. As energias de dissociação dos três tipos de ligação C-H no poliestireno, ou seja, aquelas no anel benzênico e as ligações secundárias e terciárias na cadeia são 104, 76 e 71Kcal/mol, respectivamente (Grassie, 1965a in Rabek, 1995).

A energia associada à radiação de comprimento de onda em torno de 254nm (112 Kcal/mol) é suficiente para quebrar todas essas ligações, o que permite concluir que ela pode ser transferida, também, aos anéis benzênicos em seus estados excitados, pois a energia de dissociação de suas ligações é 104 Kcal/mol (Rabek, 1995c).

#### 4.2- Impurezas externas no poliestireno

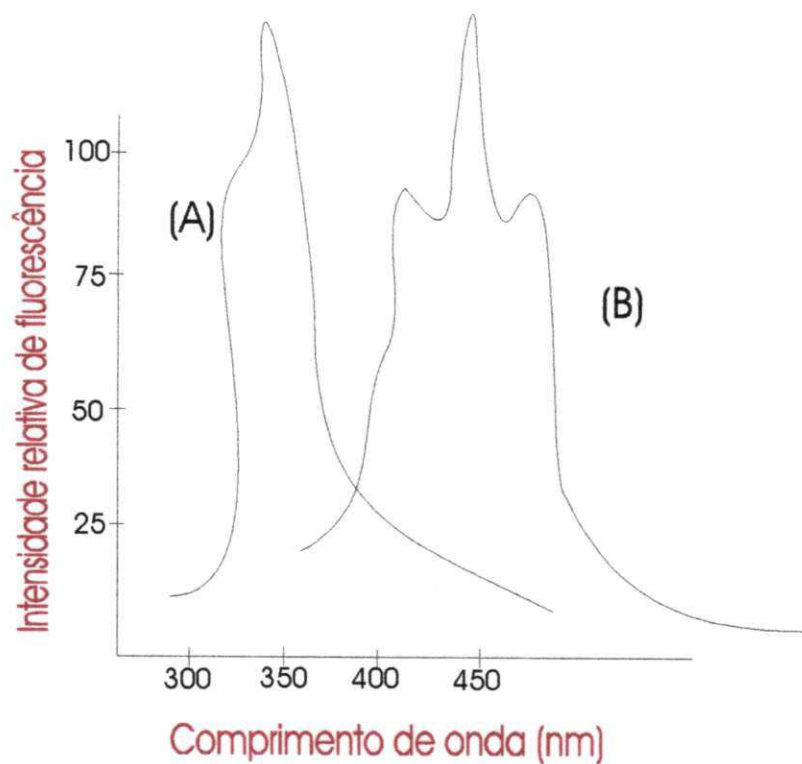
Normalmente, a fotodegradação do poliestireno depende muito da maneira como ele foi sintetizado e de qual tipo de impurezas existem, internamente, na matriz polimérica ( Lawrence & Weir (1973) e Weir et al (1989) in Rabek, 1995; Weir & Whiting, 1989). Os poliestirenos, preparados pelo processo de polimerização via radicais, podem apresentar as seguintes estruturas anormais:

1. ligações duplas, que podem causar o surgimento de átomos do tipo alfa-hidrogênio, isto é: o processo de polimerização via radicais pode levar esse átomo a estar ligado de forma a diminuir a energia de dissociação da ligação terciária carbono-hidrogênio. Ou seja:

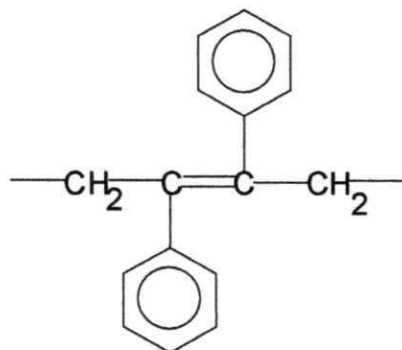


**Figura 4.2.1: Poliestireno com regiões de fraca energia de ligação.**

A emissão de fluorescência pelo poliestireno (Klopper (1975) in Rabek, 1995) (Figura 4.2.2) mostra que existem pequenas quantidades de estireno monomérico e grupos trans-estilbeno (Figura 4.2.3), os quais provavelmente podem ser formados a partir de sítios do tipo cabeça-cabeça no polímero. Esse tipo de ligação é reconhecido como sendo de ordem muito fraca, possuindo uma energia de dissociação (~40 Kcal/mol) mais baixa do que a ligação C-C normal (~80 Kcal/mol).

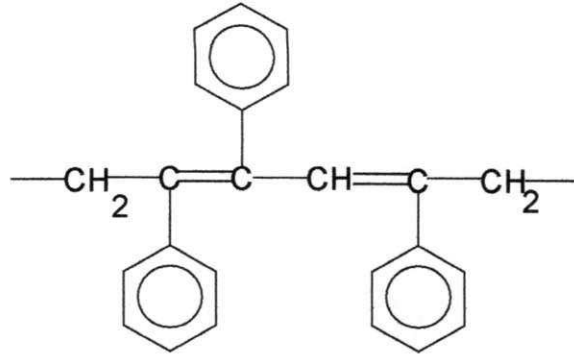


**Figura 4.2.2: Espectro de fluorescência de dois filmes de poliestireno: a)tipo HRM e b)tipo SB.**



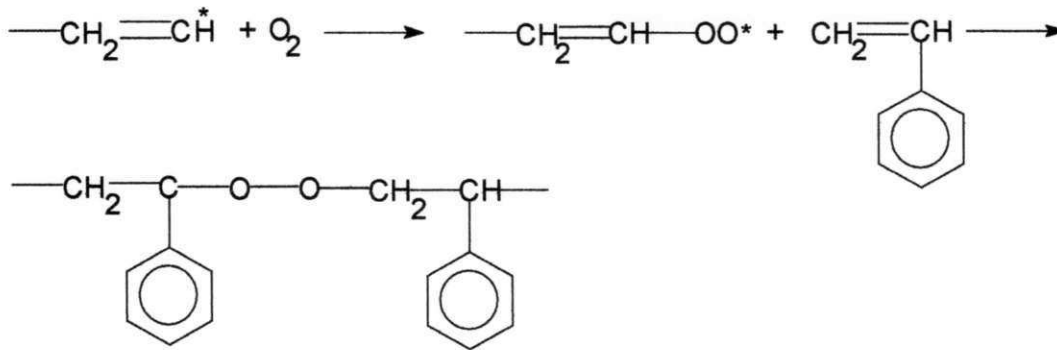
**Figura 4.2.3: Estireno monomérico e grupos trans-estilbeno.**

A fluorescência, na faixa espectral correspondente ao azul, indica a presença de cromóforos formados por ligações duplas conjugadas e grupos fenila. Essas substâncias, como dito anteriormente, são responsáveis pela instabilidade do polímero frente à radiação ultravioleta (Klopfer, 1975 in Rabek, 1995).



**Figura 4.2.4: Ligações duplas conjugadas e grupos fenila.**

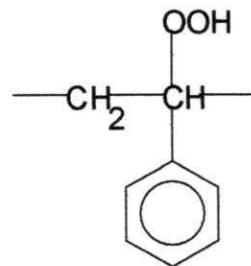
2. pontes do tipo peróxido intracadeia, podendo ser formadas durante a síntese do poliestireno pela reação de oxigênio residual com os radicais poliestirila (Burchil, & George (1974), George & Hodgeman (1976a e 1977b), Lawrence & Weir (1973), Weir & Milkie (1978) in Rabek, 1995) em crescimento.



**Figura 4.2.5: Formação de ligações peróxido.**

Como as ligações peróxido têm uma baixa energia de dissociação (36 Kcal/mol) [Kerr (1966), George & Hodgeman (1976a), Burchill & George (1974) in Rabek, 1995] os produtos são instáveis e novas reações degradantes são iniciadas.

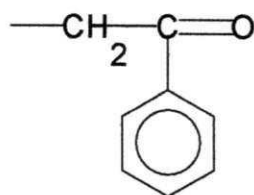
3. hidroperóxidos poliméricos, os quais podem surgir como um resultado da oxidação moderada durante a polimerização e/ou processamento [(Burchil & George (1974), George (1974c), George & Hodgeman (1976a e 1977b), Geuskens (1980), Klopfer (1975), Weir & Whiting (1989c) in Rabek, 1995)].



**Figura 4.2.6: Hidroperóxido polimérico.**



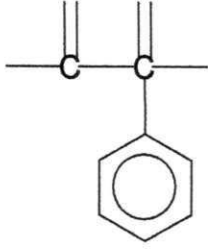
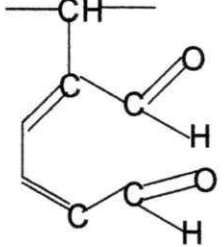
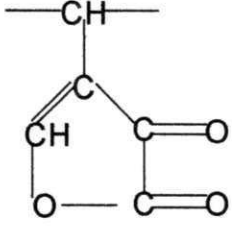
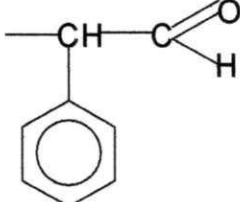
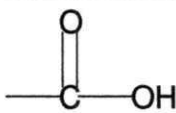
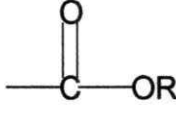
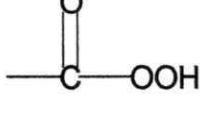
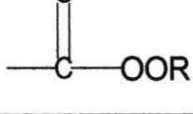
4. grupos terminais do tipo aceto-fenona (Figura 4.2.7), que aparecem como um resultado da fotodecomposição dos grupos hidroperóxidos.



**Figura 4.2.7: Grupo terminal aceto-fenona.**

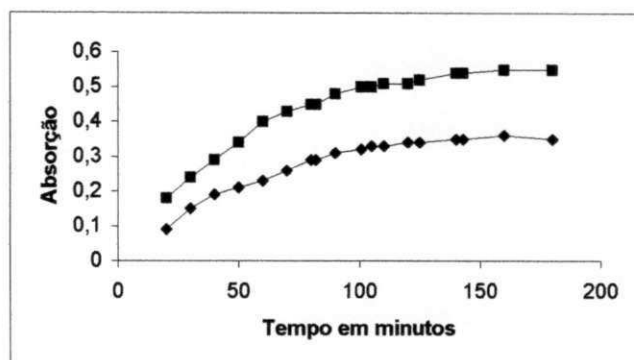
5. Outros grupos que contêm oxigênio (Tabela 4.1).

Grupo carbonila	Estrutura	Região de absorção	Referências
Cetonas alifáticas		1715cm <sup>-1</sup>	[Geuskens & David (1975b), Lucki & Ranby (1979 a, 1979b); in Rabek (1995)]
Acetofenonas		1685cm <sup>-1</sup>	[Beachel & Smiley (1967), Geuskens et al (1978 e 1975), Grassie & Weir (1965), Khalil et al (1987), Kowal et al (1978) in Rabek (1995)]
Benzo-acetofenona		1740cm <sup>-1</sup>	Kubika et al ( 1977) in Rabek (1995)

Dicarbonilas		1660cm <sup>-1</sup>	Ziegler et al (1985) in Rabek (1995)
Muconodialdeídos		1740cm <sup>-1</sup>	Lucki & Ranby (1979), Rabek & Ranby (1974), in Rabek (1995)
Cetonas duplas em anel		1775cm <sup>-1</sup>	Lucki & Ranby (1979) in Rabek (1995)
Aldeídos		1720cm <sup>-1</sup>	Lucki & Ranby (1979) in Rabek (1995)
Carboxila		1730cm <sup>-1</sup>	Ito & Porter (1982) in Rabek (1995)
Ésteres		1184cm <sup>-1</sup>	Khalil et al (1987) in Rabek (1995)
Perácidos		1760-1770cm <sup>-1</sup>	Geuskens (1978c, 1975b) in Rabek (1995)
Peresteres		1184cm <sup>-1</sup>	Ito & Porter (1982) in Rabek (1995)

**Tabela 1-Freqüências características das vibrações de carbonila em poliestireno foto-degradado.**

Durante a irradiação, o poliestireno aumenta o seu espectro de absorção. As taxas iniciais de aumento na absorbância são relativamente altas, contudo elas gradualmente declinam (Figura 4.2.8). As quedas nas taxas podem ser atribuídas a um efeito chamado de filtro óptico. Nesse efeito os produtos, que possuem altos coeficientes de extinção para a radiação de 254nm, absorvem algumas radiações incidentes em competição direta com o polímero (Weir & Milkie, 1986e in Rabek, 1995)).



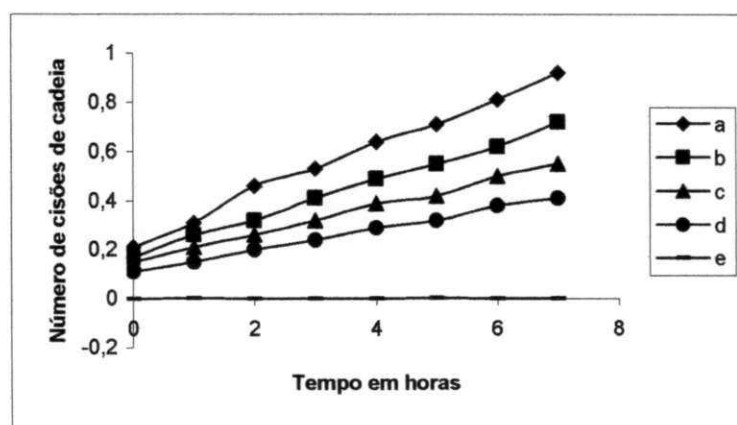
**Figura 4.2.8:** Aumento das taxas de absorção de filmes de poliestireno irradiados com UV no vácuo para comprimento de onda de (quadrados) 240 nm e (losangos) 400 nm.

Apesar da ausência de grupos químicos capazes de absorver radiação ultravioleta de longo comprimento de onda (maiores do que 300nm), o poliestireno sofre a degradação fotoquímica quando exposto à radiação solar terrestre ( $\lambda > 300\text{nm}$ ) [Burchil & George (1974), Easton & MacCallaum (1981), Grassie & Weir (1965), Lawrence & Weir (1973), Weir et al (1989) in Rabek, 1995]. Esse tipo de fotodegradação é atribuído à presença, nas cadeias, de impurezas estruturais internas, que agem como cromóforos e sofrem fotólise, levando diretamente e/ou indiretamente à cisão de cadeia e outros tipos de reação como, por exemplo, à iniciação da oxidação do polímero.

A fotodegradação do poliestireno é, então, dependente da maneira como ocorreu sua polimerização. Assim, o poliestireno preparado pela via aniônica é completamente estável contra a fotodegradação sob radiação de longo comprimento de onda (Lawrence & Weir (1973), Weir et al (1989) in Rabek, 1995). Porém, o poliestireno preparado pela via dos radicais livres (o qual contém muitos defeitos estruturais), é instável quimicamente e degrada-se facilmente, bastando a energia transportada pela radiação ultravioleta para que tenha suas ligações químicas quebradas e surjam radicais livres para degradar o material.

### 4.3-Degradação fotooxidante do poliestireno

O processo de degradação fotooxidante do poliestireno ocorre numa ampla faixa espectral, nos comprimentos de onda de 254 a 400 nanômetros. Sendo assim, a iniciação da degradação fotooxidante só pode ser atribuída à presença de impurezas internas que agem como “sorvedouros de energia”, absorvendo a radiação ultravioleta. A natureza dessas substâncias é tema de muita controvérsia, por isso mesmo é assunto sob intensa pesquisa. A Figura 4.3.1 é o resultado da irradiação de ultravioleta em atmosfera de oxigênio (1 atm) em vários tipos de poliestirenos.

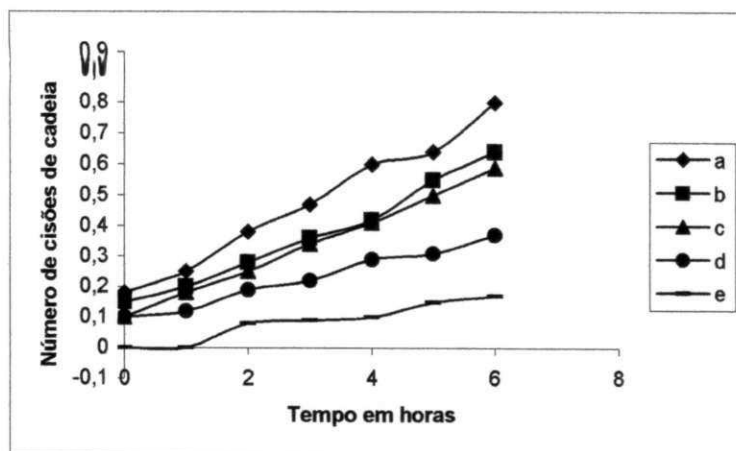


**Figura 4.3.1:** Número de cisões de cadeia como uma função do tempo de foto-oxidação de diferentes poliestirenos: a) iniciado via redox; b) AIBN (azo-bis-isobutiro-nitrila); c) térmico (80°C); d) térmico (60°C) e) polimerizado por via aniônica [Weir et al (1989) in Rabek, 1995].

De acordo com os resultados obtidos, o processo de fotooxidação, com  $\lambda > 300\text{nm}$  e presença de  $\text{O}_2$ , ocorre em dois estágios diferentes, como indicado no processo de cisão de cadeia de forma aleatória. Quais sejam:

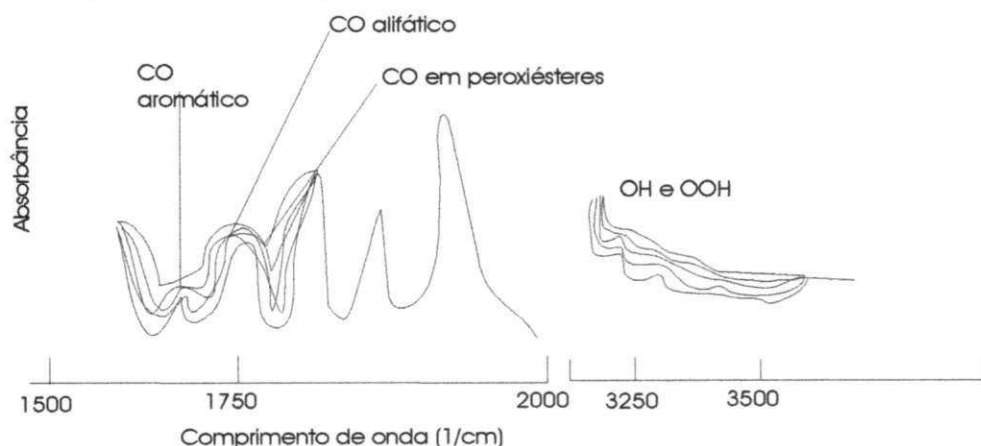
1. o processo de fotodegradação puro, independente do oxigênio, é largamente completo antes do começo da oxidação em nível apreciável, como se vê pela progressiva extensão do fenômeno de cisão de cadeia;

2. a fotólise dos produtos do processo de oxidação (grupos hidroperóxidos, cadeias de peróxidos e grupos cetona) formados durante a preparação do poliestireno. Se os hidroperóxidos estão presentes (Figura 4.2.6), as taxas de oxidação são aumentadas e a degradação pode também ser induzida no poliestireno obtido pela via aniônica.



**Figura 4.3.2:** Número de cisões de cadeia como uma função do tempo de foto-oxidação de diferentes poliestirenos hidropoxidados: a)hidroperóxido redox; b) poliestireno redox c)AIBN (azo-bis-isobutironitrila); d) poliestireno iniciado por AIBN e e)hidroperóxido aniônico [Weir et al (1989) in Rabek, 1995].

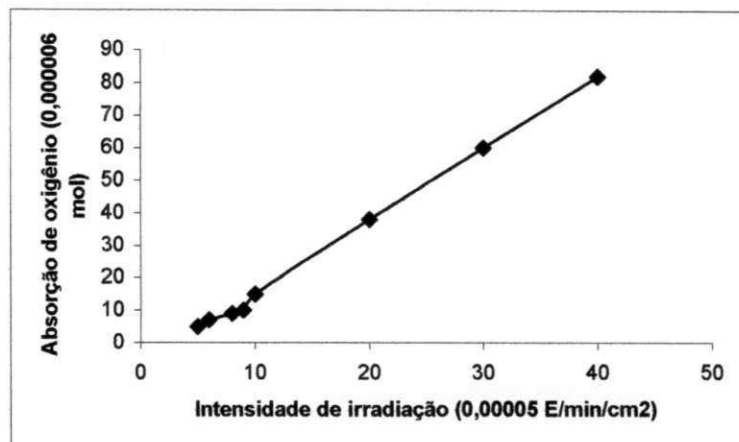
A absorção de oxigênio, inicialmente, resulta na formação de hidroperóxidos. Esses compostos são facilmente detectáveis no espectro de infravermelho, na região 3200-3400/cm (Figura 4.3.3). As concentrações aumentam linearmente com o tempo. Na auto-oxidação de polímeros a mesma, usualmente, passa por de um máximo que corresponde ao início do estágio autocatalítico no processo de oxidação.



**Figura 4.3.3:** Espectro de infravermelho de um filme de poliestireno irradiado (253,7nm) em atmosfera de oxigênio [Geuskens et al (1978) in Rabek, 1995].

A quantidade de oxigênio absorvida pode ser determinada a partir da parte linear do gráfico da Figura 4.3.4. Ela é independente da intensidade de radiação, mas aumenta linearmente com a pressão de oxigênio. Numa pressão de 600 torr, por exemplo, ela é de  $\phi_{O_2}=2,7 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1}$ .

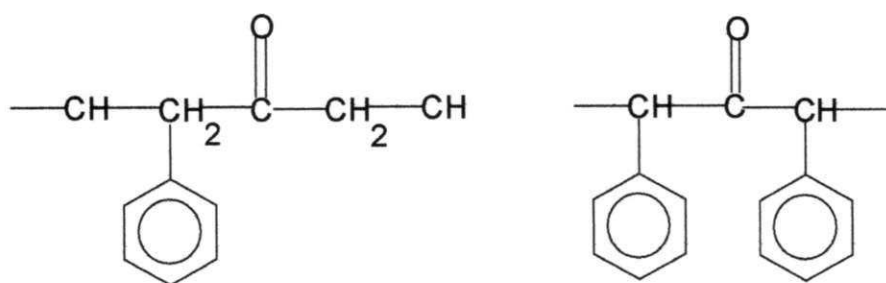
Esse valor permanece constante e com uma variação experimental de, mais ou menos, 15% para amostras de poliestireno preparadas sob condições variadas.



**Figura 4.3.4:** Absorção de oxigênio versus intensidade irradiada, para filme de poliestireno irradiado (253,7nm) em atmosfera de oxigênio [Geuskens et al (1978) in Rabek, 1995].

A quantidade de hidroperóxidos formada é de  $\phi_{\text{POOH}} = 8,6 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$  (para radiação de 253,7nm). A quantidade dessas substâncias é muito menor do que o oxigênio absorvido para gerá-las— isso porque uma grande parte delas é decomposta, durante a fotooxidação, para gerar produtos secundários de oxidação.

A fotodecomposição de hidroperóxidos leva à formação de grupos terminais aceto-fenona e a dois tipos de cetonas alifáticas (Figura 4.3.5). Essas substâncias sofrem absorções, no infravermelho, em 1720/cm.



**Figura 4.3.5:** Cetonas alifáticas.

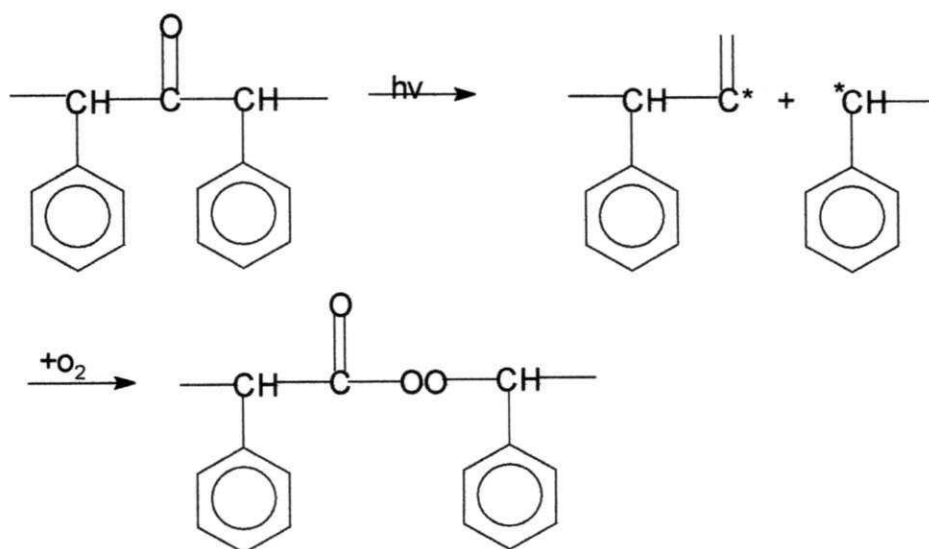
As quantidades formadas de aceto-fenona e cetonas alifáticas são, respectivamente,  $\phi = 6,4 \times 10^{-4}$  e  $\phi = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$  (Geuskens et al, 1978c). As quantidades geradas de cisões de cadeia e a formação de aceto-fenonas aumentam em cerca de uma ordem em magnitude com o aumento de temperatura, à medida que ocorre a transição da fase  $\gamma$  para a fase  $\alpha$  ( $T_g$ ), em poliestirenos. Um considerável aumento na quantidade obtida de cisões de cadeia é observado na região de transição

$\gamma$ , ou seja, na região onde as cadeias começam a se movimentar e onde o grupo fenila começa a rotacionar. Esse resultado sugere que, em baixas temperaturas e abaixo da região de transição vítrea, quando praticamente todos os movimentos dos anéis de fenila são restringidos, a transferência de energia do cromóforo para a ligação carbono-hidrogênio e a subsequente indução de cisões de cadeia são restringidas.

Na região de transição vítrea, quando o grupo fenila começa a se mover, a probabilidade de transferência de energia dos cromóforos para a ligação C-H aumenta.

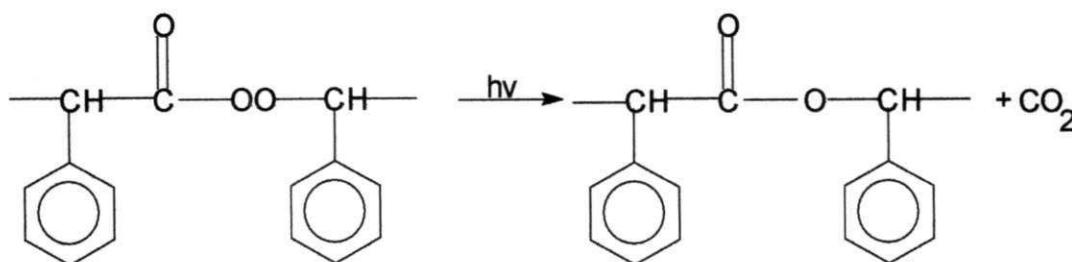
O dióxido de carbono e a água são também gerados durante o processo de fotooxidação do poliestireno [Grassie & Weir (1965a) in Rabek, 1995). A quantidade de  $\text{CO}_2$  obtida depende da técnica utilizada:  $\theta_{\text{CO}_2}=1,2 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1}$  (da absorção sobre carbo-soda, isto é, asbestos de soda) ou  $\theta_{\text{CO}_2}=8,3 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$  (de medições cromatográficas). A quantidade de água formada é de  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}=9,5 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$  [Geuskens et al (1978c) in Rabek, 1995).

O dióxido de carbono pode ser formado da seguinte forma:



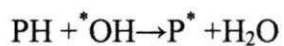
**Figura 4.3.6: Formação de peroxiésteres.**

Os peroxiésteres são depois quebrados pela radiação, com formação de  $\text{CO}_2$ :



**Figura 4.3.7: Formação do dióxido de carbono.**

A água pode também ser formada pela reação dos radicais hidroxila ( $\text{HO}^*$ ), formados a partir da decomposição dos grupos hidroperóxido com os hidrogênios das cadeias de poliestireno:



O mecanismo de degradação fotooxidante do poliestireno também foi investigado usando-se compostos de baixo peso molecular [Lucki & Rabek (1979), Lucki & Ranby (1979), George (1974), George & Hodgeman (1977), Lawrence & Weir (1974), Geuskens & Lu-Vihn (1982), Kubica & Waligora (1977), Mailhot & Gardette (1992) in Rabek, 1995].



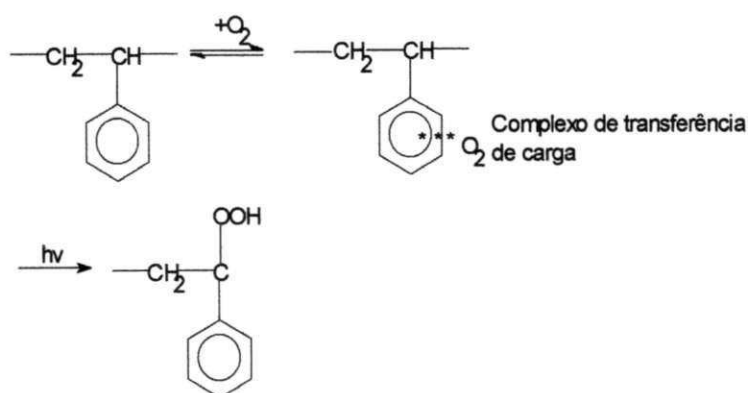
#### 4.4- Complexos de transferência de carga oxigênio-poliestireno

O poliestireno pode formar complexos de transferência de carga, principalmente com o oxigênio [Akaishi et al (1972), MacCallum & Ramsay (1977), Nowakowska et al (1978, 1975), Rabek & Ranby (1974), Rabek & Sanetra (1986, 1986), Yamamoto et al (1972) in Rabek, 1995]. A banda de absorção desses sistemas pode se estender do comprimento de onda de 350nm até bem maiores do que esses [Nowakowska et al (1978) in Rabek, 1995]. A alta pressão de oxigênio favorece a formação dos complexos de transferência de carga [Nowakowska et al (1978a, 1978b) in Rabek, 1995] e a taxa de fotooxidação, porém não influencia o mecanismo de degradação fotooxidante [Nowakowska et al (1978, 1978) in Rabek,1995].

Geralmente, a concentração de complexos de transferência de carga depende de dois fatores:

1. a solubilidade do oxigênio na matriz polimérica, que aumenta com a pressão;
2. a constante de equilíbrio estável para a reação.

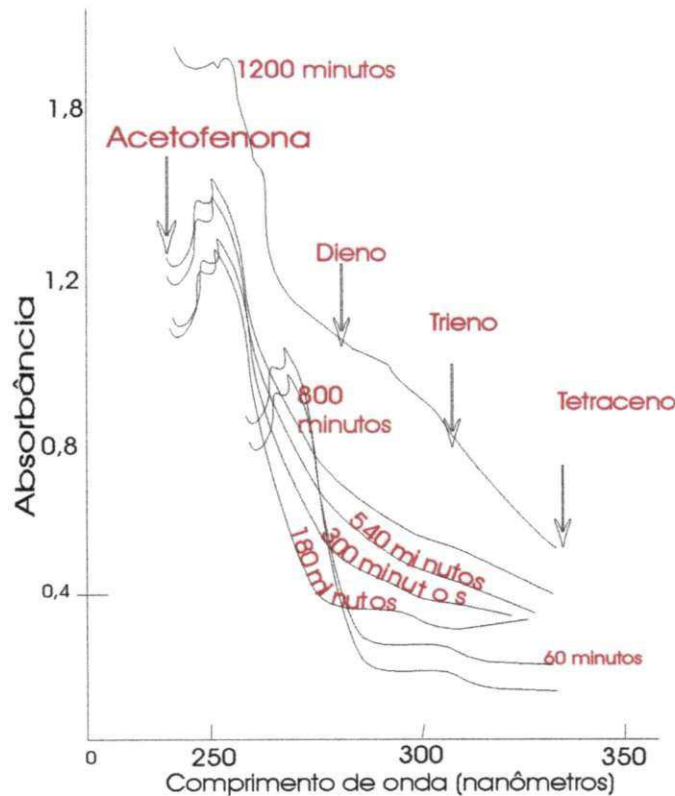
Os grupos peróxido podem surgir a partir dos complexos de transferência de carga, quando os mesmos forem excitados pela radiação ultravioleta [MacCallum & Ramsay (1977) in Rabek,1995] (Figura 4.4.1).



**Figura 4.4.1: Grupos hidroperóxido formados diretamente do complexo de transferência de carga, quando este é excitado por radiação ultravioleta.**

#### 4.5- Mudança de cor do poliestireno durante a irradiação por ultravioleta

Na presença de oxigênio e irradiado com ultravioleta na faixa de 254nm, o poliestireno tende a mudar seu espectro de absorção (Figura 4.5.1) e a amostra torna-se levemente amarelada.

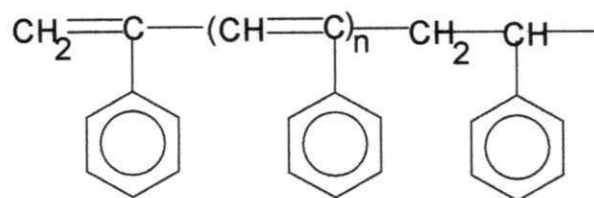


**Figura 4.5.1:** Espectro de absorção para filmes de poliestireno (espessura de 5  $\mu\text{m}$ ), irradiados com UV em atmosfera de oxigênio [Geuskens et al (1978) in Rabek, 1995].

A mudança de cor do poliestireno pode ser causada pela formação de vários grupos cromóforos. Quais sejam:

1) grupos poliênicos:

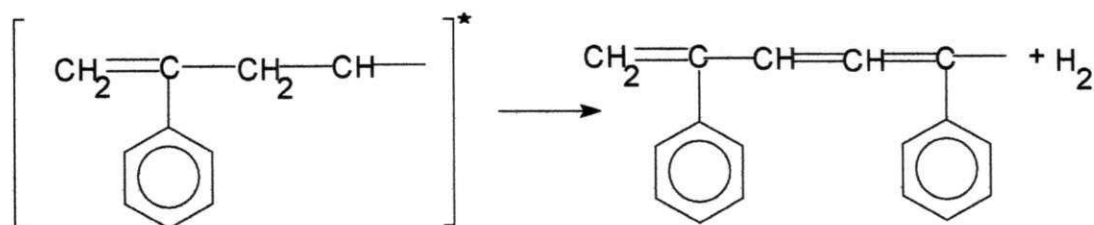
A formação de um máximo de absorção na amostra de poliestireno irradiado (Figura 4.5.1) foi atribuída por Geuskens et. al (1978) à formação de estruturas poliênicas (Figura 4.5.2) com  $n=1$  (dieno, em 280 nm),  $n=2$  (trieno, em 310nm) e  $n=3$  (tetraceno, em 340 nm).



**Figura 4.5.2:** Grupos poliênicos.

O poliestireno, quando absorve radiação, pode ser excitado para ambos os estados do tipo singlete e tripleto. No estado excitado do tipo singlete, o poliestireno pode facilmente formar um “excímero”, o qual pode participar no processo de transferência de energia ao longo da macromolécula. A transferência de energia ocorre de forma mais eficiente do poliestireno para o estireno monomérico [Basile (1964) in Rabek, 1995]. Contudo, os produtos de degradação podem atuar como transportadores da energia dos singletos em migração no poliestireno [David et al (1973), Geuskens et al (1978), Gupta & Gupta (1987) in Rabek, 1995]. Os produtos da fotooxidação do poliestireno extinguem ambas as fluorescências do monômero e do “excímero” [Gupta & Gupta (1987) in Rabek, 1995].

A formação de polienos a partir dos grupos terminais insaturados das cadeias, ocorre pela excitação por transferência de energia dos grupos fenila no poliestireno. O grupo insaturado e excitado, então, se decompõe com o surgimento de hidrogênio no processo e por mecanismos moleculares resulta em dieno conjugado:



**Figura 4.5.3: Dienos conjugados.**

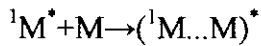
O surgimento do hidrogênio por esse mecanismo foi observado durante a fotólise do benzeno substituído por grupos alquila [Brey (1988) in Rabek, 1995]. Energia adicional transferida aos dienos resulta na formação de trienos e assim sucessivamente. Evidências de formação de seqüências conjugadas de ligações duplas foram obtidas de espectros de fluorescência.

3) grupos acetofenona benzênicos [Geuskens et al (1978), Grassie & Weir (1965), Khalil et al (1987), Skowronski et al (1983, 1984) in Rabek, 1995];

4) cetonas alfa e beta-insaturadas [Khalil et al (1987) in Rabek, 1995];

5) produtos de reações por abertura de anel [Achhammer et al (1956) in Rabek, 1995].

Quando o poliestireno absorve radiação, pode ser excitado para os estados do tipo singlete ou tripleto. No estado excitado do tipo singlete, o poliestireno facilmente forma um “excímero”, ou seja, um agregado molecular formado entre uma molécula excitada para o seu mais baixo nível de excitação, no estado do tipo singlete ( $^1M^*$ ), e uma molécula em seu estado do tipo singlete padrão(M):



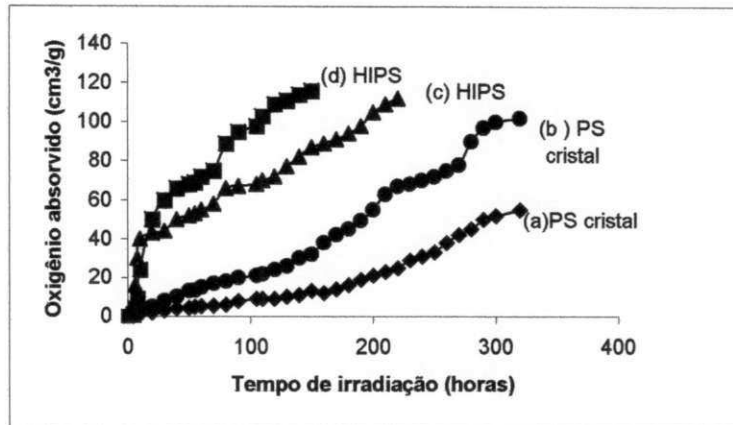
O poliestireno puro pode ser sensível à radiação se estiver misturado com poliestireno reciclado e fotodegradado. Stevenson & White (2002) prepararam várias blendas contendo diversas combinações de poliestireno virgem, poliestireno reciclado e poliestireno fotodegradado, para investigar qual o reciclado e preparado a partir de resíduos fotodegradados teve sua sensibilidade à fotodegradação aumentada após a reciclagem.

Barras moldadas por injeção a partir de material virgem foram usadas para gerar material fotodegradado usando exposição ao ultravioleta em laboratório. O poliestireno reciclado foi preparado com (i) jitos e material dos canais da cavidade de moldagem e (ii) resíduos virgens de material que contêm outros “grades” e algum material que foi reciclado pelo menos uma vez.

As misturas de polímero virgem e fotodegradado mostraram uma acelerada degradação quando comparadas com blendas similares de polímero virgem com reciclado e que não foram expostas à radiação ultravioleta. Esse efeito foi maior para tempos de exposição pequenos (< 6 semanas), porém o efeito inicial do material fotodegradado foi menos severo em longos tempos de exposição (Stevenson & White, 2002).

#### 4.6- A fotodegradação do HIPS

As fotooxidação do poliestireno e do poliacrilonitrila, por exemplo, é consideravelmente acelerada quando há a presença de polibutadieno. Para o poliestireno puro, a fotooxidação torna-se pronunciada após 250 horas, enquanto para o HIPS (poliestireno-polibutadieno) o mesmo fenômeno ocorre com apenas 25 horas de exposição ao ultravioleta (Figura 4.6.1).



**Figura 4.6.1: Absorção de oxigênio para (a) Poliestireno cristal com tamanho de partícula de 25 µm, (b) Poliestireno cristal com 15 µm, (c) HIPS com 25 µm, (d) HIPS com 15 µm.**

Assim, a fase elastomérica comporta-se como um elemento pró-oxidante, por absorção de radiação, para a matriz de poliestireno. Além disso, durante o processo como um todo a fase elastomérica vai sendo destruída e, com o tempo, ocorre a diminuição da resistência ao impacto do material.

O processamento aumenta a taxa inicial de fotooxidação do poliestireno, em função das altas temperaturas e das altas tensões necessárias ao processo. Isso é comprovado porque, com o aumento da temperatura, ocorre o aumento da absorção de oxigênio. Além do oxigênio, a presença de hidroperóxidos pode ser detectada no polímero até mesmo após um tempo de processamento muito curto (Rabek, 1995).

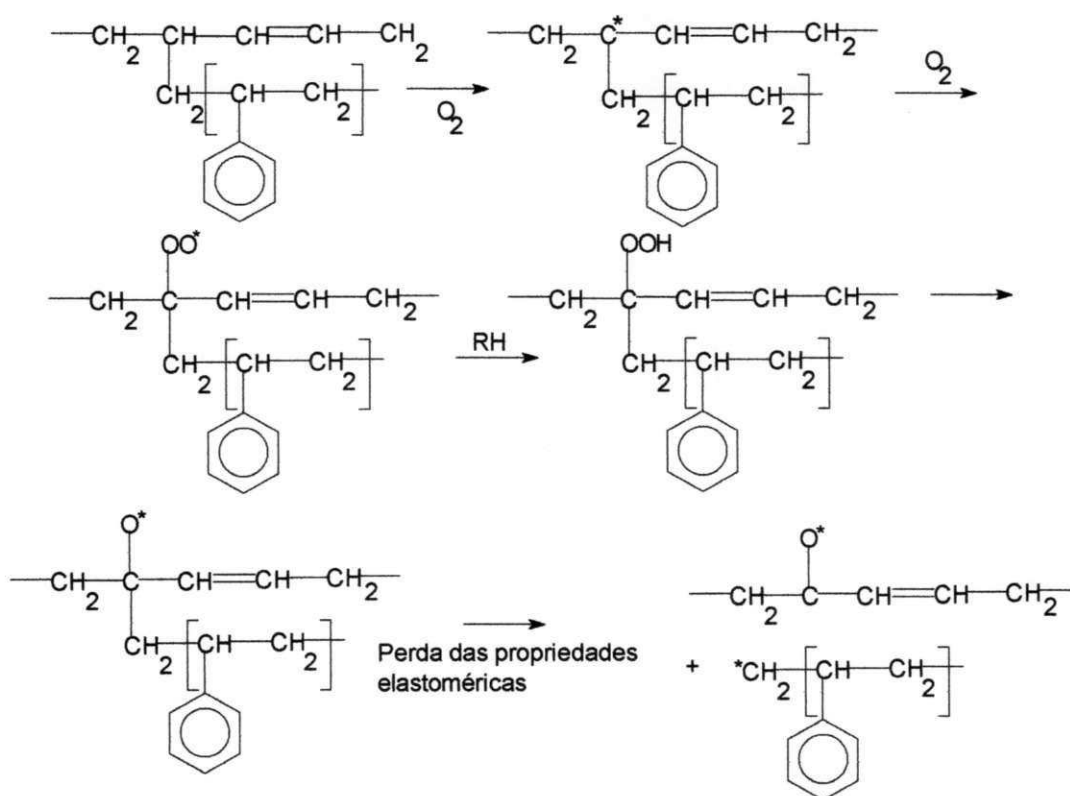
Um comportamento semelhante foi observado para o componente polibutadieno de blendas poliméricas: acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), metilmetacrilato-butadieno-estireno (MBS) e metilmetacrilato-acrilonitrila-butadieno-estireno (MABS). Nesses sistemas, o efeito acelerado da foto-oxidação é relacionado à quantidade de grupos insaturados presentes no butadieno (Rabek, 1995).

A perda acelerada das propriedades elastoméricas do poliestireno de alto impacto, bem como da resistência ao impacto e do alongamento na ruptura com a fotodegradação são explicadas em termos das cisões de cadeia que o polibutadieno enxertado na matriz polimérica sofre. A

separação do enxerto é produzida pela cisão de cadeia- no caso do poliestireno enxertado com segmentos de polibutadieno.

Conjectura-se também que os hidroperóxidos introduzidos no poliestireno de alto-impacto (poliestireno modificado com polibutadieno) pelo aquecimento em presença de oxigênio sejam os principais responsáveis pelo início do processo que leva à destruição das propriedades do material pela ação da fotooxidação.

A argumentação acima pode ser resumida pela seguinte esquema de reação (Figura 4.6.2):



**Figura 4.6.2: Perda das propriedades elastoméricas com a fotooxidação.**

O processo de degradação, contudo, é completado com as reações que levam à formação de ligações cruzadas entre as cadeias do poliestireno e, em síntese, esses dois processos são responsáveis pela diminuição das propriedades usuais do poliestireno de alto impacto (Rabek, 1995).

## 5.0-Metodologia

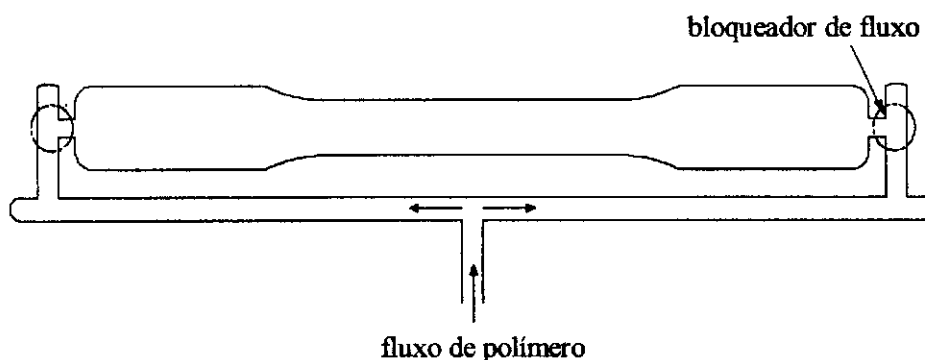
Para o estudo em questão, foi utilizado o poliestireno de alto impacto (HIPS). Esse material foi fornecido pela EDN do Nordeste, sob os códigos EDN 492, Lote S 96070201-9 e EDN 492, Lote S 94 071835, sendo constituído basicamente de poliestireno e polibutadieno.

O poliestireno de alto impacto é um copolímero de poliestireno e polibutadieno. Com o processo de copolimerização, surgem duas fases distintas e compostas dos dois tipos de material.

### 5.1- Moldagem por injeção

Para avaliar o efeito da foto-degradação sobre as propriedades mecânicas do poliestireno de alto impacto, foram injetados corpos de prova em molde especificamente construído para uso do Departamento de Engenharia de Materiais do Campus II da Universidade Federal de Campina Grande. Esse molde foi acoplado a uma injetora pertencente a KBK Ltda, empresa de transformação e moldagem de artigos plásticos situada no Distrito Industrial do Ligeiro, na cidade de Campina Grande/PB.

Os corpos de prova foram produzidos na forma de barras de tração tipo 5 (segundo ASTM D638) com 3mm de espessura utilizando-se uma injetora da Semeraro com perfil de temperatura de 170/180/200°C e molde mantido a ~35°C. A cavidade do molde permitia a produção de amostras por injeção simples ou dupla via o re-arranjo de bloqueadores de fluxo (ver Figura 5.1). Nas amostras produzidas por injeção dupla, uma linha de solda foi formada nas proximidades da parte central do corpo de prova.



**Figura 5.1: Representação esquemática da cavidade do molde e injeção simples ou dupla.**

A cavidade do molde permite a obtenção de corpos de prova para testes de tração e de impacto. Como o trabalho tem seu foco nas propriedades mecânicas relacionadas à tração, a

passagem que permite a moldagem dos corpos de prova para ensaios de impacto foi obstruída e apenas os corpos de prova para ensaios de tração foram moldados.

Para que o efeito de orientação pudesse ser levado em conta e a linha de solda pudesse ser obtida, os corpos de prova foram moldados da maneira que se convencionou chamar de injeção do tipo simples e injeção do tipo dupla. Na injeção do tipo simples, corpos de prova sem a presença de linhas de solda, em sua parte mediana, foram obtidos pelo do fechamento de uma das entradas por onde o fluxo de material fundido preenchia a cavidade do mesmo. Da mesma forma, na injeção do tipo dupla os corpos de prova foram obtidos permitindo que o fluxo de material fundido entrasse na cavidade do molde pelas duas entradas disponíveis.

Dessa forma, a pressão de injeção utilizada foi de 99 quilogramas-força por milímetro quadrado (Kgf/mm<sup>2</sup>). A rotação da rosca no interior do barril, onde o material é fundido, foi de 85 rpm e permite, se desejado, que se saiba a taxa de cisalhamento a que o poliestireno é submetido ao longo do processo de injeção. O ciclo de abertura-fechamento do molde foi de 15 segundos e o ciclo total da máquina de 22 segundos. A injetora utilizada foi fabricada em 1992, possuindo uma força de fechamento de 10 toneladas. Todos esses valores se referem aos utilizados no processo de transformação de polímeros, na indústria onde os corpos de prova foram moldados.

## **5.2- Procedimento de exposição**

Normalmente, a exposição à radiação ultravioleta para estudos de fotodegradação é realizada utilizando-se lâmpadas fluorescentes UVA-340, sendo muito comum que as mesmas sejam fabricadas pela Q-PANEL Co. Então, foram aplicados dois procedimentos de exposição, ambos utilizando-se lâmpadas Q-Panel UVA 340 que emite radiação ultravioleta em comprimentos de onda superiores a 290nm e corresponde razoavelmente bem com o espectro solar. De forma esquemática:

1. Câmara simples. Nesse sistema os corpos de prova foram dispostos em uma estante de exposição situada em ambiente controlado por temperatura (22°C). As exposições foram programadas em ciclos de 4 horas com lâmpadas ligadas e 4 horas com lâmpadas desligadas;
2. Câmara tipo C-UV. Nesse sistema utilizou-se uma câmara de intemperismo acelerado marca Comexim, que consiste de fonte de radiação ultravioleta, sistema de aquecimento e saturação de umidade. A câmara foi programada para ciclos de 4 horas de exposição a 60°C e sem umidade, seguido de 4 horas a 40°C sem radiação ultravioleta e com saturação de umidade.



Na câmara simples, as lâmpadas foram montadas de tal forma que os corpos de prova ficassem dispostos de maneira a receber a radiação ultravioleta. Isso é conseguido fazendo-se com que os corpos de prova fiquem apoiados acima e abaixo das lâmpadas que emitem a radiação. Então, com esse arranjo os corpos de prova recebem energia apenas em uma de suas faces; tendo a outra ocultada.

No estudo em questão os corpos de prova foram expostos por tempos diferenciados, para que a evolução da degradação pudesse ser relacionada com o comportamento mecânico. Então, a fotodegradação e sua influência nas propriedades mecânicas foram analisadas para tempos diferenciados de 12, 36, 60, 80, 120 e 150 dias.

Durante a exposição, um temporizador foi acoplado ao aparato de sustentação e atuação da radiação ultravioleta para que ciclos de funcionamento e não funcionamento da máquina simulassem períodos de dia e noite, tendo esses ciclos a duração de quatro horas. Assim, foi possível simular os períodos da atmosfera que estão e não estão sob a atuação da luz do sol.

O aparato descrito acima foi chamado de câmara de ultravioleta e consistia, basicamente, de: uma estante com prateleiras para os corpos de prova, duas lâmpadas de ultravioleta, uma cobertura para que o sistema ficasse apenas sob a atuação da radiação ultravioleta e um temporizador para variar os ciclos de atuação da radiação. Além disso, todo o sistema ficava em uma sala com a temperatura controlada em  $22 \pm 2$  °C.

Além da câmara de ultravioleta propriamente dita, corpos de prova também foram submetidos ao envelhecimento em uma câmara de ultravioleta com atmosfera de água. Essa água, então, atuava como mais um fator de degradação no sistema; além do calor e da radiação ultravioleta.

### **5.3 - Avaliação das propriedades**

Os corpos de prova degradados por exposição ao ultravioleta e à umidade foram testados mecanicamente, de forma que os valores da tensão de ruptura e do alongamento na ruptura pudessem fornecer informações sobre como os processos de fotodegradação e os efeitos de orientação das cadeias alteram as propriedades mecânicas do poliestireno de alto impacto.

Todos os testes mecânicos foram realizados no Laboratório de Engenharia de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG. Esses testes ocorreram em uma máquina Testometric Micro 350, operando a uma velocidade de 50mm/min em um ambiente com temperatura controlada ( $23 \pm 1$ °C). Nas duas condições de exposição, foram expostos 06 corpos

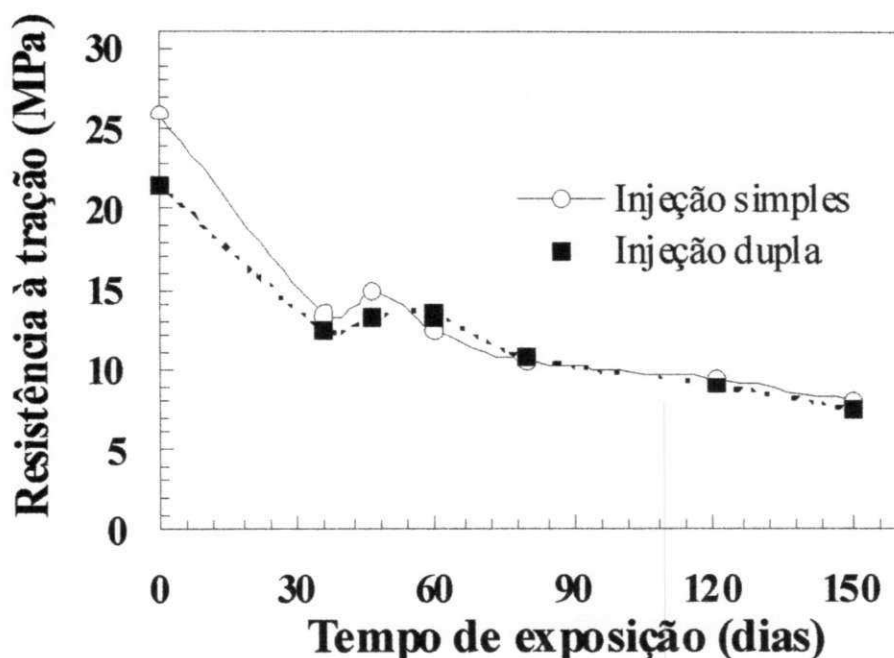
de prova para cada tempo de análise. Desses, 04 corpos de prova foram testados para cada condição de exposição e 02 corpos de prova foram separados como backup.

Além dos testes mecânicos, foi feita a caracterização, para cada tempo de envelhecimento, através de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As análises de FTIR foram realizadas em amostras retiradas de uma profundidade de 0,2mm da superfície exposta, utilizando-se um espectrofotômetro NICOLET 360, numa faixa de 400 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2 $\text{cm}^{-1}$ . Essa análises tiveram o objetivo de constatar a presença de grupos vinila e carbonila no HIPS como uma prova do processo de fotodegradação com o tempo de exposição.

## 6.0- Resultados e Discussão

Os resultados de tração para a avaliação da tensão de ruptura e alongamento máximo com o tempo de envelhecimento das amostras expostas em câmara de ultravioleta com vapor de água e em câmara de ultravioleta com a temperatura controlada ( $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ) são apresentados abaixo.

De início, os gráficos de tensão de ruptura versus tempo de exposição para a degradação em câmara de ultravioleta apenas e em câmara de ultravioleta com vapor de água foram construídos usando-se a média de quatro valores para resistência à tração em cada ponto. A Figura 6.1 mostra os resultados. Nos anexos, estão os desvios-padrão para cada ponto das curvas.



**Figura 6.1: Efeito do método de injeção na resistência à tração para injeção simples e injeção dupla em câmara de ultravioleta com umidade.**

No gráfico resistência à tração versus tempo de exposição, avaliando a influência do método de injeção sobre a tensão de ruptura com o tempo de exposição, pode-se constatar que os valores para a variável em questão são diferentes no início do processo ( $t=0$ ). Isso implica que o material injetado na cavidade de moldagem por apenas uma entrada para o fluxo de material fundido tem um valor para a tensão de ruptura maior do que aquele injetado por duas entradas. Esse fenômeno ocorre pelo efeito que os dois modos de injeção introduzem na orientação das cadeias ao longo do corpo de prova. Assim, para o material injetado por injeção simples as cadeias

estão orientadas paralelamente por toda a extensão do corpo de prova e, como não há ainda a influência da fotodegradação, esse fator prepondera na influência sobre a tensão de ruptura.

O material injetado por injeção dupla tem suas cadeias com a orientação diferente daquele injetado por via simples. Nesse caso, as cadeias orientam-se de forma paralela pelo corpo de prova e, ao chegar no ponto mediano do mesmo, ocorre uma coalescência das frentes de fluxo, levando as macromoléculas a terem uma orientação diferente, na região de coalescência, em relação ao resto do material. Essa orientação caracteriza-se pela nova organização das cadeias na região de linha de solda, de forma perpendicular ao fluxo que as formou e de forma paralela à linha de solda.

Então, com a aplicação de tensão sobre o sistema, o material que tem as cadeias alinhadas na direção do esforço aplicado tende a suportar mais esforços do que o material que possui uma linha de solda com cadeias orientadas de forma perpendicular à tensão que deforma o material. Desse modo, o esforço é sustentado, no material moldado por injeção simples, pelas cadeias paralelas à tensão aplicada e, no material moldado por injeção dupla, por um misto de cadeias orientadas na direção da tensão, cadeias orientadas perpendicularmente ao esforço aplicado na linha de solda e emaranhados moleculares.

Como é sabido, quando as cadeias estão orientadas de forma paralela à tensão atuante sobre o material o esforço é sustentado, em grande parte, pelas cadeias principais onde estão as ligações que têm uma maior energia de coesão. Essas ligações devem ser um dos fatores responsáveis pela alta resistência mecânica do material moldado por injeção simples.

No material moldado por injeção dupla, a resistência à tração situa-se em um valor um pouco menor. Levando em conta apenas o fator orientação das cadeias, pode-se dizer que a queda verificada ocorre em função da concentração de tensões na região de linha de solda e porque as tensões na região são sustentadas por cadeias perpendiculares à tensão aplicada e por emaranhados distribuídos na região. Como as cadeias estão de forma paralela à linha de solda, a tensão atuante sobre elas terá de ser sustentada, em parte, por interações e por emaranhados moleculares.

Também há que se considerar os mecanismos de absorção da energia de deformação, atuantes nos polímeros. Como visto anteriormente, esses mecanismos se dividem em microfibrilamentos e bandas de cisalhamento, podendo atuar de forma separada ou simultaneamente, dependendo do tipo de material em questão. Normalmente o microfibrilamento é associado com a fratura frágil e as bandas de cisalhamento com a fratura dúctil.

Quando se adicionam partículas de borracha ao poliestireno, obtendo-se o HIPS, observa-se uma mudança da tendência à fratura frágil para um comportamento que permite a presença de

ductilidade. As partículas de borracha, então, mudam o caráter frágil do poliestireno e permitem que o mesmo sofra uma considerável deformação antes da ruptura.

O poliestireno é um material normalmente frágil em função de sua estrutura molecular. Os grandes anéis benzênicos, distribuídos ao longo de suas cadeias, aumentam sua temperatura de transição vítrea e impedem que as cadeias deslizem entre si, o que aumenta sua tendência à fratura frágil. Assim, esse tipo de material se deforma pela ação dos microfibrilamentos e são essas estruturas as responsáveis pela absorção da energia introduzida pela tensão no sistema.

Como o poliestireno de alto impacto é constituído de poliestireno em sua matriz e de polibutadieno como fase dispersa, deve haver o surgimento de microfibrilamentos e de bandas de cisalhamento atuando em conjunto para dissipar a energia que a tensão faz incidir sobre o sistema. De fato, na linha central das partículas de borracha ocorre uma grande concentração de tensão e esse fator acaba levando ao surgimento de microfibrilamentos na região. Assim, com essas estruturas distribuídas por toda a extensão do material a energia é facilmente dissipada como deformação microfibrilar, adiando a formação de trincas e a fratura final.

Então, basicamente, os efeitos de orientação e morfologia do material podem ser considerados como parâmetros essenciais para explicar as diferenças na resistência à tração para o material injetado por via simples e por via dupla sem a presença de fotodegradação.

Com a fotodegradação, uma série de mudanças surge no poliestireno e no polibutadieno. Entre essas está o surgimento de alterações na estrutura química dos dois polímeros, de forma que essas alterações contribuem para alterar o seu comportamento mecânico.

Como descrito anteriormente, o poliestireno em ausência de oxigênio apresenta as seguintes mudanças em sua estrutura química:

- 1) formação do radical polimérico alquila;
- 2) formação de ligações duplas na cadeia principal;
- 3) surgimento e evolução da quantidade de hidrogênio.

Além disso, o material torna-se insolúvel em virtude da formação de ligações cruzadas e apresenta uma cor levemente amarelada em função do surgimento de estruturas do tipo dieno e trieno, estruturas essas suscetíveis à fotodegradação.

Com a presença de oxigênio e radiação ultravioleta, outro fator entra em cena para mudar a estrutura do poliestireno: a fotooxidação que depende das impurezas presentes em sua estrutura e advindas da forma como esse tipo de material é sintetizado.

O polibutadieno, presente como fase menor na matriz de poliestireno, é um polímero altamente suscetível à fotooxidação. Assim, esse material comporta-se como um elemento pró-oxidante porque absorve altas doses de radiação e, com o tempo, vai se quebrando em cadeias

menores e/ou reticulando-se, o que contribui para diminuir a resistência mecânica do poliestireno de alto impacto, pois a fase elastomérica vai perdendo a capacidade de acomodar tensões pela sua concentração, preponderantemente, em sua linha central. Assim, se não há uma deformação concentrada na linha central das partículas de borracha (em função do seu módulo de elasticidade menor), o mecanismo de surgimento e propagação de “crazes” será afetado e a capacidade de absorver energia de deformação também.

Considerando, então, os fatores de orientação das cadeias, os mecanismos de absorção de energia de deformação para os polímeros e as modificações que a radiação ultravioleta e outros fatores introduzem na estrutura dos tipos de polímero no sistema HIPS, pode-se pensar na relação entre esses parâmetros e as propriedades mecânicas como resistência à tração e deformação na ruptura.

Logo, quando se observa a Figura 6.1, verifica-se uma queda brusca da resistência à tração para os primeiros 36 dias, muito provavelmente, em função do elevado número de cisões de cadeia no poliestireno e causado pela fotooxidação.

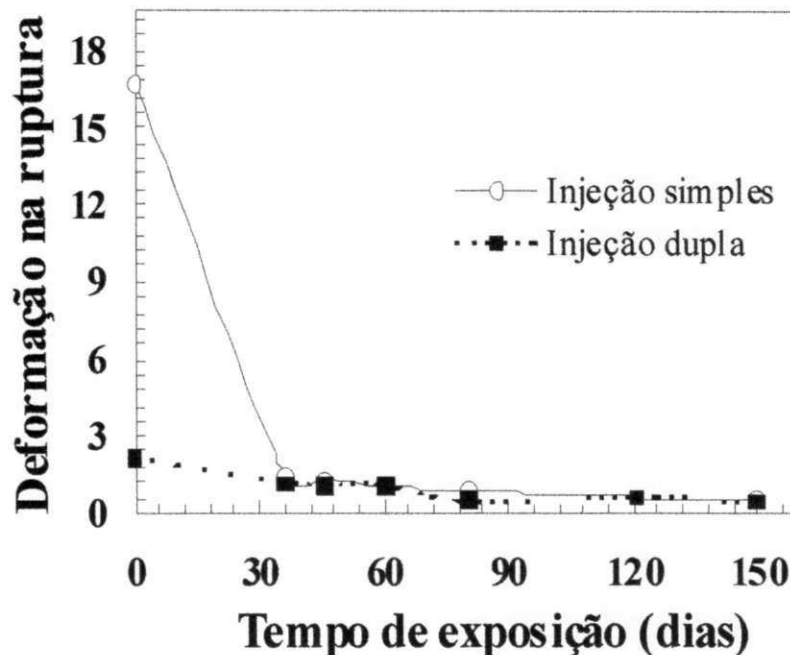
Essa alteração deve estar mais relacionada a fatores ligados à microestrutura dos polímeros, pois a brusca queda, nos primeiros 36 dias, é muito semelhante entre os materiais injetados por injeção simples e injeção dupla; o que indica uma influência menor da orientação das cadeias. Então, se levarmos em conta a matriz de poliestireno, os efeitos da fotodegradação sobre sua microestrutura, descritos acima, são bastante emblemáticos e têm uma forte influência no seu comportamento mecânico.

Deve-se atentar também para um importante fator no desempenho mecânico: a presença de partículas de borracha ao longo do material e na região de linha de solda. É um parâmetro importante porque a interação dessas partículas com a matriz, a depender da intensidade, influencia bastante na tensão de ruptura. Assim, se houver descolamento entre as partículas e a matriz pode surgir um sítio de início e propagação de trincas.

Além disso, com a fotodegradação, a região de interface deve se alterar com a alteração das cadeias que fazem a ponte entre as duas fases. Então, se essas pontes forem degradadas pela radiação ultravioleta, as tensões não serão bem distribuídas pelo material e, novamente, poderá surgir o fenômeno do descolamento matriz-interface e facilmente o surgimento/propagação de trincas na região.

Logo, além das cadeias paralelas à linha de solda (que não suportam tensões em seus eixos principais), dos emaranhados na mesma região (que enrijecem com a fotodegradação e não deslizam entre si), existem partículas de borracha que podem descolar-se da matriz e contribuir em muito para a fratura do poliestireno de alto impacto.

Como visto na secção 3.6, na presença de oxigênio, o HIPS tende a agregar hidroperóxidos em sua estrutura e essa substância, ao se decompor, deixa um oxigênio excitado ligado a um carbono terciário que, para se equilibrar, forma uma ligação dupla com esse carbono, cedendo o elétron para o grupo lateral da cadeia principal. Esse grupo fica excitado, o que leva à cisão de sua ligação com a cadeia principal e, globalmente, à perda de peso molecular ao longo das cadeias.



**Figura 6.2: Efeito do método de injeção na deformação na ruptura (câmara de ultravioleta com umidade).**

Não se deve deixar de levar em conta que a presença de água e temperaturas de clima tropical (de 30 °C a 50 °C), em ciclos variáveis na câmara de ultravioleta com umidade, deve influir na queda das propriedades mecânicas, pois é conhecido que a água contribui para diminuir o desempenho da interface entre fases em materiais bifásicos. Além disso, os ciclos de 04 horas em altas temperaturas (lâmpadas de ultravioleta ligadas) seguidos de ciclos de 04 horas em temperatura ambiente (lâmpadas de UV desligadas) submetem os corpos de prova a um regime de dilatação e contração que deve contribuir para que a água e o oxigênio cheguem à interface poliestireno/polibutadieno, pois os dois materiais dilatam-se em taxas diferenciadas.

Assim sendo, pode-se observar que, além de uma grande queda no valor da resistência à tração para os primeiros 36 dias no caso da injeção simples, também se observa uma grande queda no valor para a deformação na ruptura (Figura 6.2) e isso pode ser causado, em conjunto com outros fatores como a cisão de cadeias, pela alteração do meio entre as fases de polibutadieno e poliestireno pela ação da radiação ultravioleta.

A propriedade de deformação na ruptura tem um comportamento interessante para o caso da injeção simples e dupla. Enquanto a resistência à tração aproxima-se bastante em seus valores para o material injetado de forma simples e dupla para um tempo zero de ação da radiação ultravioleta (Figura 6.1); a deformação na ruptura (Figura 6.2) difere bastante para os dois tipos de injeção.

Então, pode-se afirmar que o material em questão (HIPS) pode suportar uma tensão considerável quando efeitos de orientação não estão presentes. Ao se introduzirem esses efeitos, quando do método de injeção em uma cavidade de moldagem com duas entradas para o fluxo, deve surgir uma grande concentração de tensões na região de linha de solda em função do sulco que fica na superfície do corpo de prova, logo acima da região de linha de solda (“V-notches”).

Assim, além da diferença nos valores para a resistência à tração e deformação na ruptura para os materiais sem a ação de fotodegradação, verificamos que, com a presença de radiação ultravioleta, a tensão de ruptura cai bruscamente nos 36 primeiros dias e a deformação na ruptura também. Esse fenômeno se agrava com o tempo de exposição (Figuras 6.1 e 6.2).

Após os primeiros 36 dias, ocorre um pequeno aumento da resistência à tração com o tempo de exposição. Como é um efeito de menor expressão, quando comparado à rápida queda com o período anterior, deve esse fenômeno ser o resultado da presença de uma região dúctil preservada e localizada, não chegando a estender-se por toda a massa polimérica. Essa região dúctil pode ter sido preservada pelo surgimento de uma camada fotodegradada na superfície do material, fator esse que diminui muito a penetração profunda da radiação ultravioleta e, conseqüentemente, os efeitos degradantes secundários. Além disso, sabe-se que a camada fotodegradada “descola-se” do material no interior do corpo de prova e esse fenômeno impede que as tensões sejam transmitidas de forma homogênea.

Posteriormente aos 46 dias de exposição, nova queda da resistência à tração ocorre. A extensão não é a mesma do período inicial, mas a intensidade de queda é considerável e a taxa é próxima da fase inicial, indicando que o processo ocorre com grande intensidade, mas provavelmente em pontos localizados.

Após 60 dias de exposição, a resistência à tração continua a cair de forma mais suave, porém contínua, até chegar aos 150 dias. Pode-se verificar que a queda é semelhante para o material injetado por via dupla e aquele injetado por via simples; o mesmo ocorrendo para a deformação na ruptura. Isso sugere que os efeitos da fotodegradação, após 60 dias de exposição, superam os efeitos da presença de linhas de solda. Esse fenômeno deve ser a resultante, também, da formação de uma camada fotodegradada na superfície em exposição; região essa que diminui



sensivelmente a contínua entrada de radiação ultravioleta e, conseqüentemente, também diminui o potencial de degradação secundária dos outros agentes como a água e as impurezas presentes.

É necessário enfatizar que ocorre um processo de fotooxidação forte para o polibutadieno presente na matriz de poliestireno. Porém, o próprio poliestireno também tem seu modo de degradação e, aliado à perda das propriedades elastoméricas com a fotooxidação, observa-se o enrijecimento e uma diminuição de sua resistência à tração. Logo, o material tende a tornar-se frágil e de baixa tenacidade.

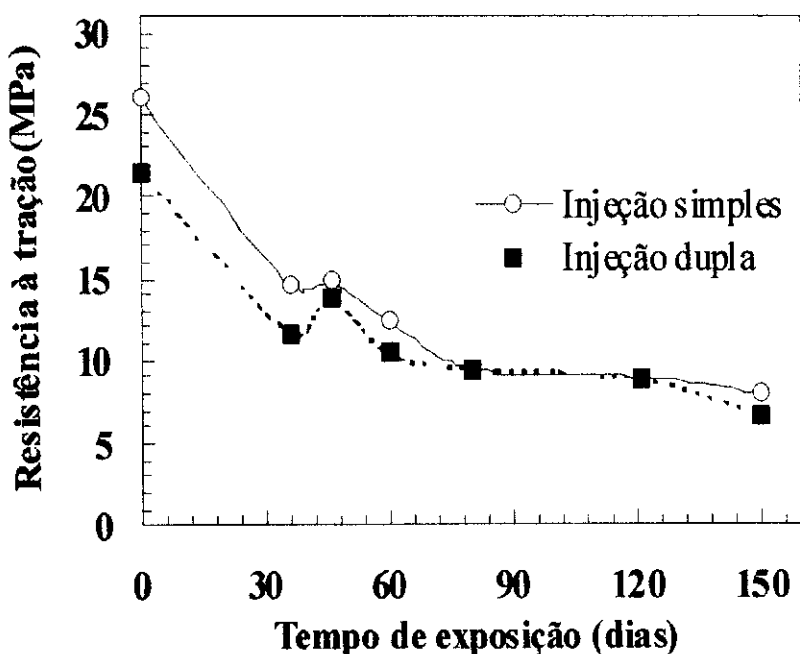


Figura 6.3: Efeito do método de injeção na resistência à tração para injeção simples e dupla em câmara de ultravioleta.

Após os primeiros 36 dias a taxa de queda na resistência à tração é semelhante; porém menos pronunciada do que aquela da fotodegradação em câmara de ultravioleta com umidade, evidenciando que um mesmo fenômeno esteja ocorrendo nessa etapa. Muito provavelmente, a cisão de cadeias de poliestireno e a fotooxidação em larga escala do polibutadieno sejam a causa dessa queda brusca (Figuras 6.4 e 6.5).

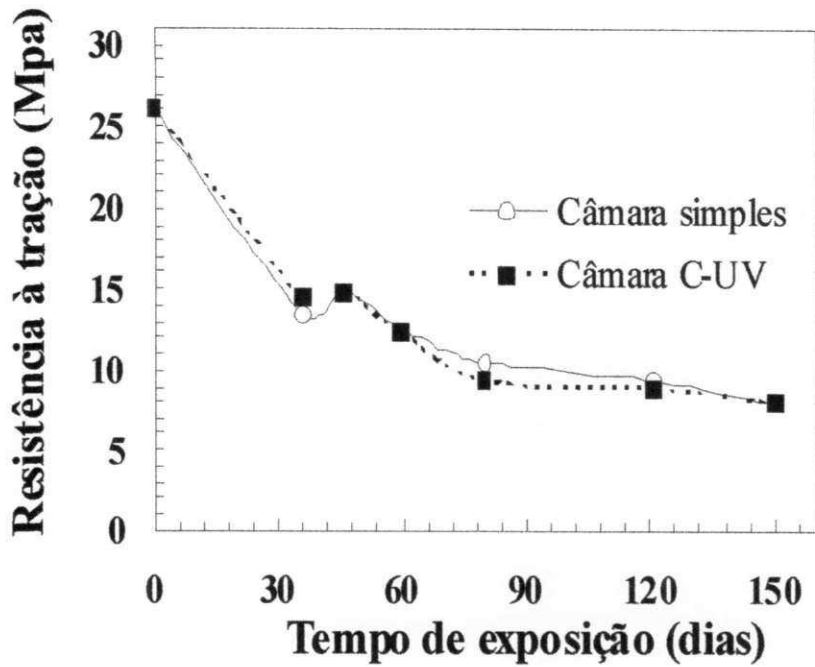


Figura 6.4: Efeito do tempo de exposição na resistência à tração para injeção simples em câmara de UV e injeção simples em câmara de UV com umidade.

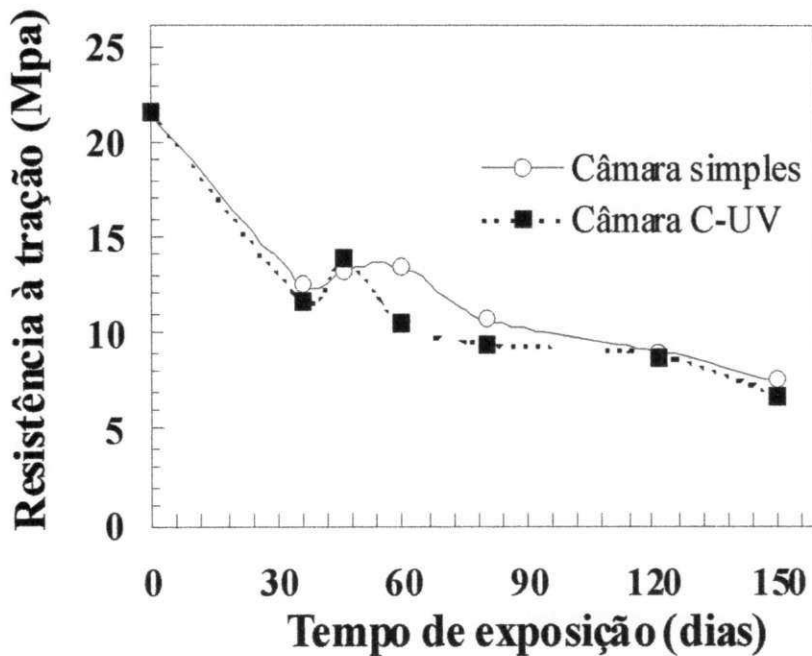


Figura 6.5: Efeito do tempo de exposição na resistência à tração para injeção dupla em câmara de UV e injeção dupla em câmara de UV com umidade.

Quanto à deformação na ruptura (Figura 6.6), ocorre uma queda abrupta para o material injetado por via simples e uma queda quase imperceptível para aquele injetado por via dupla, nos

primeiros 36 dias de exposição. Para o material moldado por via simples, fica claro que essa queda se deve aos mecanismos de fotodegradação e fotooxidação atuantes sobre os dois tipos de polímero no material (poliestireno e polibutadieno). Para o material injetado por via dupla, os efeitos de orientação explicam a diferença entre a deformação na ruptura para o mesmo e o material injetado por via simples na fase sem a atuação de radiação ultravioleta.

Naturalmente, a quase invariabilidade na variação da deformação na ruptura (Figura 6.6), nos primeiros 36 dias de exposição, para os valores dos corpos moldados por via dupla mostra que o fator orientação das cadeias é muito importante nessa fase. Pois, como discutido anteriormente, as cadeias orientadas na região de linha de solda introduzem limitações na capacidade do material sofrer largas deformações, em virtude do esforço aplicado não se distribuir uniformemente ao longo da área em questão. Então, como um resultado dessas características o corpo de prova tende a romper com um valor baixo de tensão quando comparado com os corpos de prova injetados por via simples. Também, por já ser frágil antes da exposição, é mais difícil diminuir, ainda mais, a deformação na ruptura das amostras moldadas por injeção dupla.

Posteriormente ocorre um aumento relativo da resistência à tração, também indicando uma etapa de atuação de alguma massa dúctil embaixo da camada fotodegradada e, após 46 dias, o início de uma queda brusca para a injeção simples e a tendência de estabilidade para a injeção dupla. No caso da injeção simples, a queda pode ser causada pelo rompimento de ligações devido aos processos secundários de fotodegradação, preferencialmente.

No caso da injeção dupla, um efeito na interface de contato da linha de solda pode amenizar a queda da resistência à tração, ou seja, próximo à superfície pode ocorrer variação brusca devido aos efeitos da fotodegradação e à presença de oxigênio atmosférico, aprisionado quando do contato das frentes de fluxo. Porém, nas camadas mais profundas, onde a radiação penetra de acordo com a lei de Lambert-Beer (quanto mais profundidade, menor a quantidade de radiação incidente), os emaranhados moleculares da região de interface podem estar preservados dos efeitos da fotodegradação e, assim, manter a integridade das propriedades mecânicas nessa região, o que pode explicar, parcialmente, a manutenção da resistência à tração para o caso da injeção dupla em câmara de ultravioleta.

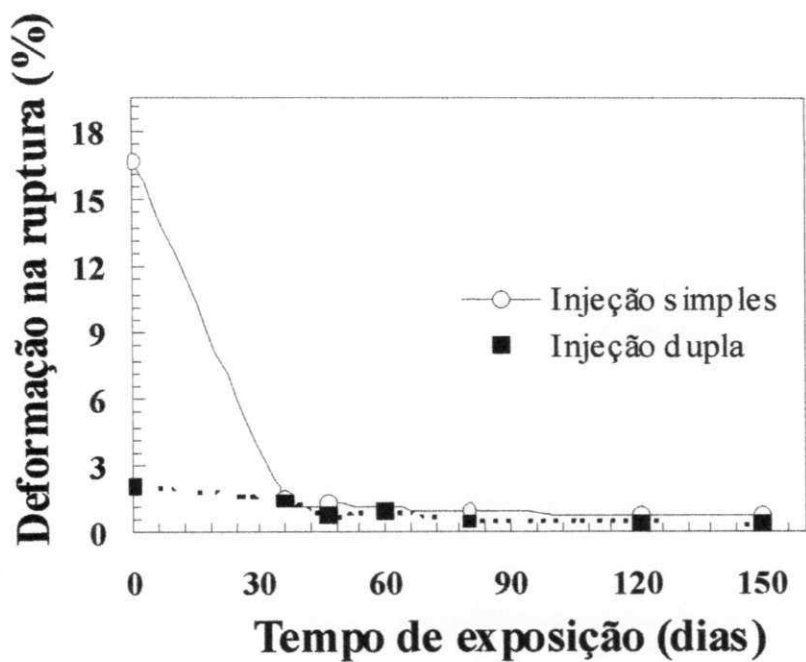


Figura 6.6: Efeito do método de injeção na deformação na para injeção simples e injeção dupla em câmara de ultravioleta.

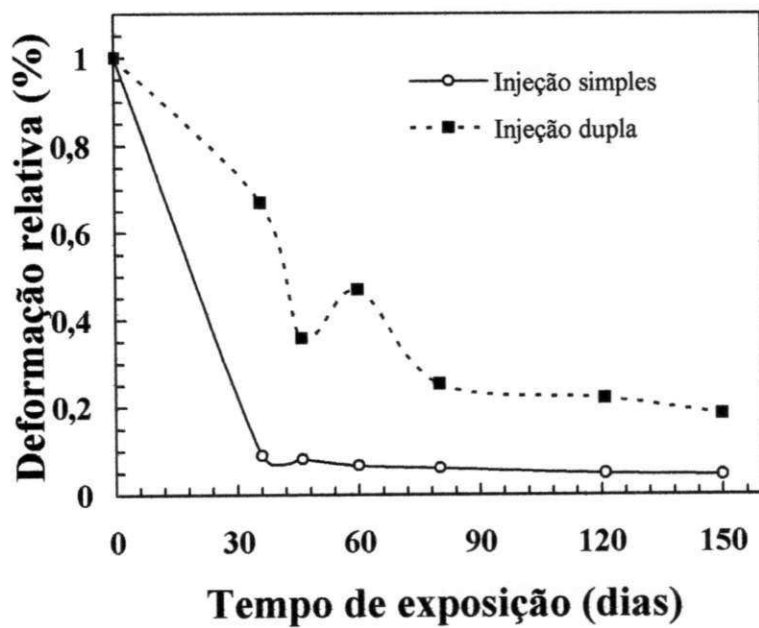
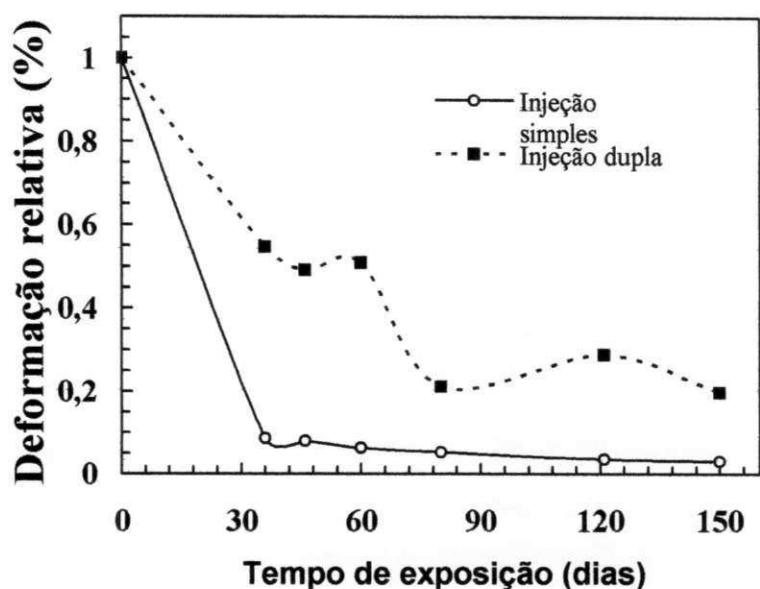


Figura 6.7: Deformação relativa em câmara de UV.



**Figura 6.8: Deformação relativa em câmara de UV com umidade.**

Porém, quando são plotados os gráficos de deformação relativa (Figuras 6.7 e 6.8), observa-se que ocorre uma nítida diferenciação das curvas (para injeção simples e dupla). Isso mostra que os argumentos dos parágrafos anteriores devem ser revistos, pois podem aplicar-se apenas para a injeção simples, onde efeitos de linhas de solda não estão presentes.

Na deformação na ruptura (Figura 6.6), após a fase inicial (36 dias), ocorre uma aproximação das duas curvas, de forma que os efeitos de orientação e degradação pela radiação parecem não atuar de maneira radical. Novamente, os efeitos de fotodegradação parecem superar os efeitos da presença de linhas de solda.

Após os 60 dias de exposição, a resistência à tração vai caindo de forma relativamente suave até os 150 dias de exposição. Tanto o material injetado pela via simples quanto aquele injetado pela via dupla têm suas curvas muito próximas, o que permite aventar que os efeitos de orientação deixam de atuar, preponderantemente, e os efeitos devidos aos fenômenos de degradação residual, pelo ultravioleta, adquirem um status de maior relevância.

Deve-se registrar que, no caso analisado, apenas a radiação ultravioleta atua sobre os corpos de prova, não havendo a presença de temperaturas altas e umidade—fatores que aceleram a degradação do material e, junto com os efeitos de orientação e morfologia, influenciam as propriedades mecânicas. Então, se compararmos os gráficos de exposição ao ultravioleta apenas e ao ultravioleta com umidade e temperatura, verificaremos que as taxas de diminuição das propriedades serão,

levemente, menos pronunciadas para o primeiro caso. Novamente, os efeitos de fotodegradação parecem superar os efeitos da presença de linhas de solda.

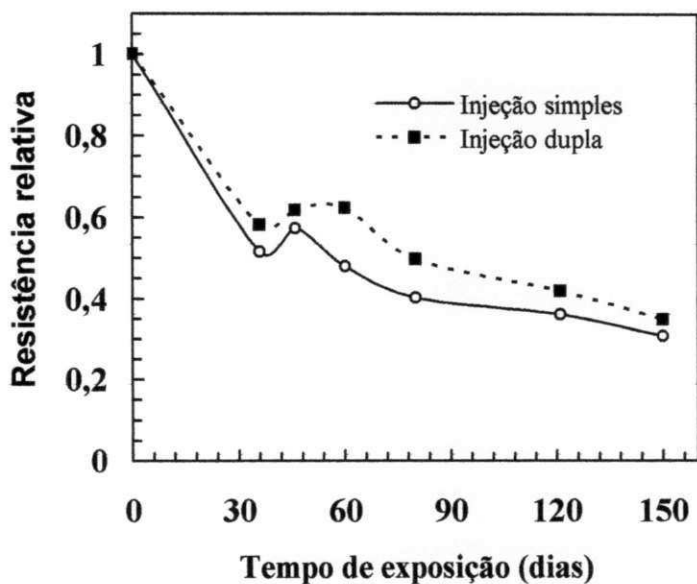


Figura 6.9: Evolução da resistência à tração relativa versus tempo de exposição, para material degradado em câmara de UV.

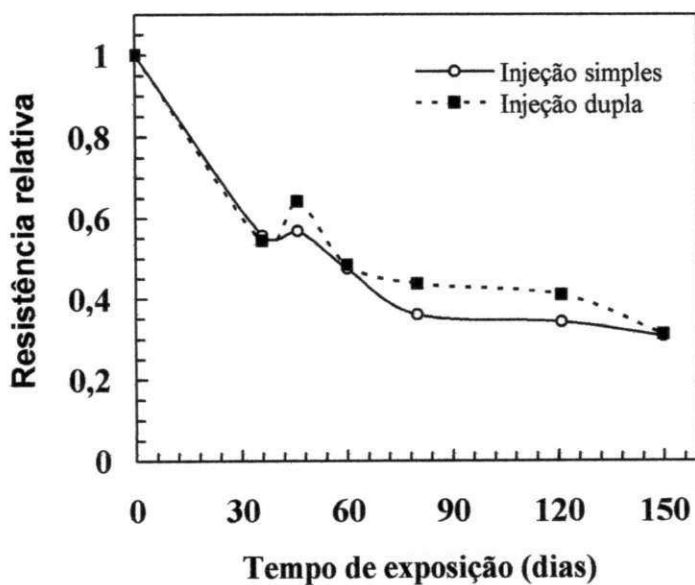
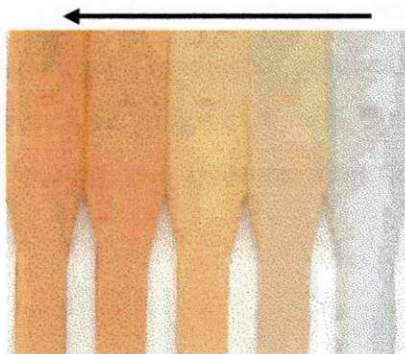


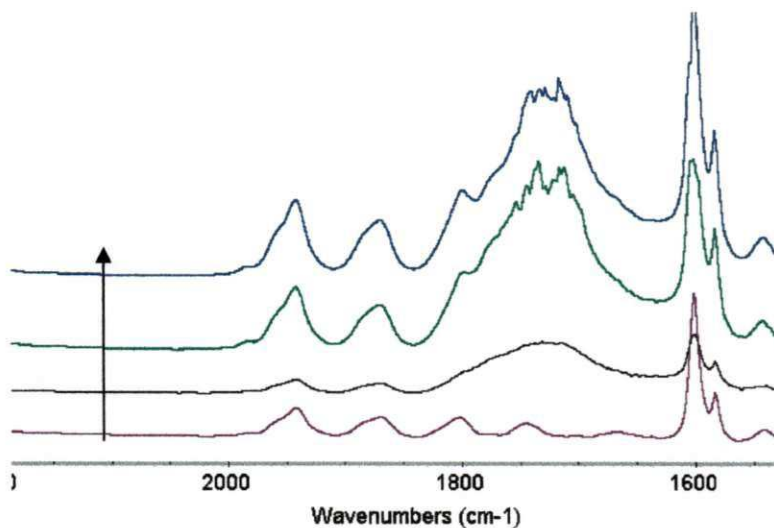
Figura 6.10: Evolução da resistência à tração relativa versus tempo de exposição, para material degradado em câmara de UV com umidade.

Avaliando globalmente os valores de resistência à tração relativa (Figuras 6.9 e 6.10) para os dois métodos de envelhecimento, nota-se que o modo como a resistência diminui com o tempo é muito próximo para o caso da injeção simples e injeção dupla. Porém, os corpos de prova injetados por via dupla tendem a perder mais capacidade de suportar cargas quando estão sob a degradação em câmara de ultravioleta com umidade (Figura 6.10), quando comparados com os mesmos corpos em câmara de ultravioleta apenas.

Nota-se, também, que os corpos injetados por via simples apresentam uma queda das propriedades mecânicas ligeiramente maior do que os corpos injetados por via dupla. É um fato, à primeira vista, contraditório se pensarmos que os fatores de anisotropia operam em conjunto com a radiação ultravioleta na queda das propriedades mecânicas. Porém, deve-se ter em mente que a radiação ultravioleta parece superar os efeitos de linhas de solda nos processos de degradação polimérica, conforme colocado em parágrafo anterior quando da análise do alongamento na ruptura (Figura 6.6).



**Figura 6.11: Imagem das amostras fotodegradadas em câmara simples. A amostra à direita é o HIPS não degradado e a seta indica tempos crescentes de exposição (0, 12, 36, 60 e 121 dias).**



**Figura 6.12: Espectros de FTIR do HIPS expostos a diferentes tempos em câmara CUV. A seta indica tempos crescentes de exposição (0, 36, 60 e 121 dias).**

No que se refere ao aspecto visual, pode-se verificar na Figura 6.11 o amarelamento das amostras em virtude do surgimento de estruturas diênicas com a fotodegradação. Essas estruturas devem ter um papel quanto ao aspecto mecânico, pois o material tende a ficar mais frágil em relação com o grau de amarelecimento.

Os espectros de FTIR da Figura 6.12 demonstram que, com o tempo de exposição, o material tende a absorver quantidades maiores de radiação, principalmente na faixa de 1650 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ , onde há a absorção característica de grupos carbonila, típicos da fotodegradação da fase PS no HIPS. Isso comprova que o poliestireno apresenta altos níveis de degradação.



## 7.0-Conclusões

Com base apenas nos valores para a resistência à ruptura e deformação na ruptura, é difícil avaliar com profundidade o que ocorre em cada etapa do processo de fotodegradação e fotooxidação do poliestireno de alto impacto.

A literatura publicada sobre fotodegradação, para esse tipo de polímero, é relativamente restrita e algumas hipóteses que fundamentem uma teoria são bastante consistentes, porém, em alguns casos, resultados contraditórios também são encontrados.

Existe uma concordância de que a fotooxidação tem um grande efeito na degradação do poliestireno de alto impacto, em virtude da presença do polibutadieno como uma fase dispersa na matriz de poliestireno e ao fato de que essa substância absorve grandes quantidades de oxigênio.

Deve-se salientar que, com o avanço da fotodegradação e da foto-oxidação, o HIPS tende a ficar cada vez mais frágil, isto é, menos capaz de absorver grandes quantidades de energia em tempos curtos. Assim, o fenômeno que permite uma certa deformação para o HIPS, no estado não degradado, tende a diminuir de intensidade com a degradação.

Quando ocorre a degradação, o material tende à fragilidade e não sofre a deformação que tinha quando no estado não degradado. Assim, a trinca tende a se propagar com mais velocidade e uma relação entre a velocidade de propagação de trincas, a fotodegradação e a fotooxidação deve existir, pois os elementos que degradam o HIPS devem fazê-lo também na interface poliestireno/polibutadieno, mudando nessa região o estado de tensão residual.

No trabalho desenvolvido com dois sistemas de envelhecimento, foi possível constatar-se que os corpos de prova injetados por via dupla, apesar de possuírem menor resistência mecânica, não apresentaram maior suscetibilidade à deterioração mecânica causada por radiação ultravioleta. Além disso, a perda em propriedades ocorreu de forma semelhante nos dois tipos de dispositivos de exposição, indicando que a fonte de radiação é fator dominante para controlar a degradação do HIPS em relação à temperatura e à umidade.

## 8.0-Perspectivas

Uma avaliação da fotodegradação, em condições naturais, pode dar um quadro mais real da mudança das propriedades mecânicas com o tempo de exposição.

Um estudo das propriedades da interface poliestireno-polibutadieno por microscopia eletrônica, para avaliar o comportamento com a evolução da foto-degradação pode ser importante. Afinal, o acoplamento nessa região e as mudanças de tensão na área, com o tempo de exposição, devem influir bastante na mudança de propriedades.

A aplicação da microscopia eletrônica de varredura, para avaliar a mudança da superfície de fratura com o tempo de exposição e a inferência, a partir dessas análises, do modo de fratura, seria bastante válida na percepção dos parâmetros de aplicabilidade tecnológica desse sistema.

Os estudos de variação do peso molecular, através de técnicas que não sejam influenciadas pelo fato de se estar trabalhando com uma blenda (como o GPC), podem permitir a inferência do tempo em que o HIPS pode ficar sem ter as suas propriedades mecânicas fortemente alteradas.

A mudança dos parâmetros de processamento, como temperatura e pressão, e sua relação com a foto-degradação e as propriedades mecânicas, constitui-se num outro campo de estudo muito importante para o espectro de aplicação do sistema poliestireno-polibutadieno.

De acordo com o modelo da figura 3.5.2 (página 48), para o mecanismo de orientação superficial durante o crescimento do "craze", as cadeias no ponto C devem ser desfeitas para que o processo siga seu curso e o material absorva a energia que entra no sistema. Então, se esse processo depende do estado das cadeias moleculares no seu aspecto conformacional (pois a degradação tende a alterar a capacidade de movimentação das cadeias), pode-se relacionar essas mudanças com as alterações nas propriedades mecânicas. Esse trabalho pode ser feito, por exemplo, com a técnica de ressonância magnética nuclear com o monitoramento dos modos de conformação e da mudança da capacidade de se movimentar da cadeia ("reptar") com o tempo de fotodegradação. Assim, de posse dessas variáveis, pode-se relacionar características moleculares com aspectos macroscópicos como a tensão de ruptura.

Existem modelos que fazem a previsão da resistência mecânica de linhas de solda. Um desses modelos pode ser aplicado para a verificação de sua eficiência ao sistema em estudo e se é possível fazer inferências do comportamento do sistema poliestireno-polibutadieno em outras condições de processamento, sem o uso de experimentação.

## 9.0- Referências bibliográficas

- ACHHAMMER, B.G., REINEY, M.J., WALL, L.A., REINHART, F. W., "Natural Bureau Standard Circ.", 525, 205, **1956**;
- ARGON, A.S. e HANOOSH, J.G. "Philosophical Magazine", 36, 1195, **1977**;
- ARGON, A.S. e SALAMA, M.M. "Philosophical Magazine", 35, 1217, **1977**;
- BALL, G.R., COOK, D.C., ROGERS, D.D., *Plastics Engineering*, 35(8), 18, **1979**;
- BALLMAN, R.L. and TORR, Mod. Plast. P.113 (Outubro de **1960**);
- BANK, L.C., GENTRY, T.R., BARKATT, A., *Journal of Reinforced Plastics Composites*, 14, 559-587, **1995**;
- BARBER, P., ATKINSON, J.R., *Journal of Materials Science*, 9, 1456, **1974**[b];
- BARBER, P., ATKINSON, J.R., *Journal of Materials Science*, 7, 1131, **1972**[a];
- BASCOM, W.D., TING, R.Y., MOULTON, R.J., RIEW, C.K., SIEBERT, A.R., *Journal of Materials Science*, 16, 2657, **1981**;
- BASILE, L.J., "Transactions of Faraday Society", 60, 1702, **1964**;
- BATAILLE, P., MAHLOUS, M., SCHREIBER, H.P., *Polymer Engineering Science*, 34, 981-985, **1994**;
- BEACHEL, H.C., SMILEY, L.H., "Journal of Polymer Science, A1, 5, 1635, **1967**;
- BECK, R.D., *Plastic product Design*, 2nd ed., Van Nostrand Reinhold, Nova York, p.229; **1980**;
- BERGER, L.L., KRAMER, E.J. (1987), *Macromolecules*, 20, **1980**;
- BIRGER, S., MOSHONOV, A., KENIG, S., *Composites* 20, 341-348, **1989**;
- BORGGREVE, R.J.M., GAYMANS, R.J., SCHUIJER, J. e INGEN HOUSZ, A.J., *Polymer*, 28, 1489-96 e; **1987**
- BORGREVE, R. J.M., GAYMANS, R.J., EICHENWALD, H.M., *Polymer*, 30, 79, **1989 a**;
- BORGREVE, R.J.M., GAYMANS, R.J., SCHUIJER, J., INGEN HOUSZ, A. J., *Polymer*, 28, 1489-96, (1987); B., In *Polymer Blends*, Academic Press, New York, 91 (1979) b;
- BORGREVE, R.J.M., PhD Thesis, University of Twente, **1988 c**;
- BORGREVE, R.J.M., GAYMANS, R.J. e LUTTMER, A.R. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 16, 195, **1988 d**;
- BOWDEN, P.B. e OXBOROUGH, R.J., *Philosophical Magazine*, 28, 547; **1973**;
- BRETZ, P.E., PhD Thesis, Lehigh University, **1980**;
- BREUER, H., HAAF, F., STABENOUR, J., "J. Macromol. Sci. Phys. B", 14, 387, **1977**;
- BREY, W.D., Academic Press, New York, **1988**;
- BROWN, H.R., *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 17, 1431, **1979**;

BUCKNALL, C.B., *Advanced Polymer Science*. 27, 121, 1978;

BUCKNALL, C.B., "In *Polymer Blends*" (eds D.R. Paul and S. Newman), Academic Press, New York, p. 91, 1979;

BUCKNALL, C.B., CLAYTON, D., KEAST, W.E., *Journal of Materials Science*, 7, 1443, 1972 ;

BUCKNALL, C.B., HEATHER, P.S., LAZZERI, A., *Journal of Materials Science*, 16, 2255, 1989 ;

BUCKNALL, C.B. e STREET, D.G. *SCI Monography*, 26, 272 f;

BUCKNELL, C.B., DRINKWATER, I.C., SMITH, G.R., *Polymer Engineering Science*, 20(6), 432, 1980;

CARVALHO, L.H. e de MELO, T.J.A., BRITO, K.G.Q., D'ALMEIDA, J.R.M., SPIETH, E., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 10, número 2, p. 82-89, 2000;

CASU, A., GARDETTE, J., *Polymer* 36, 4005-4009, 1995;

CECERE, A. GRECO, R., RAGOSTA, G. SCARINZI, G., e TAGLIALATELA, A. (1990) *Polymer*, 31,1239;

CHATEAUMINOIS, A., VINCENT, L., CHAVERT, B., SOULIER, J.P., *Polymer* 35, 4766-4774, 1994;

CLIFFORD, T.H., CORSER, M.L. JOHL, R.J., *SPE J.*, 25, 53 (Novembro de 1969);

CORY, D.G., BOER, J.C., VEEMAN, W.S., "Macromolecules", 22, 1618 (1989);

COZZENZ, R.F., MONIZ, W, B., FOX, R.B., "Journal of Chemical Physics, 48, 581, 1968;

D'ALMEIDA, J.R.M., *Composites* 22, 448-450, 1991;

DAVID, C., BAYENS-VOLANT, D., GEUSKENS, G., "European Polymer Journal", 9, 533, 1973;

DAVIS, A. e SIMS, D., "Weathering of Polymers", Applied Science, Barking, 1983;

De GENNES, P.G., *J. Chem. Phys.*, 55, 572, 1971;

DOLL, W., *Advances in Polymer Science*, 52-53, 105, 1983;

DONALD, A.M., "Journal of Materials Science. 20, 2630, 1982d;

DONALD, A.M., "Journal of Materials Science", 20, 2630, 1985i;

DONALD, A.M., KRAMER, E.J., "Philosophical Magazine A", Ser. 8, 43, 857, 1981e;

DONALD, A.M., KRAMER, E.J., *J. Mater. Sci.*, 17, 1871, 1980b;

DONALD, A.M., KRAMER, E.J., *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, 20, 899, 1982a;

DONALD, A.M., KRAMER, E.J., *Journal of Applied Polymer Science*, 27, 3729, 1982f;

DONALD, A.M., KRAMER, E.J., *Journal of Materials Science*, 17, 2351, 1982g;

DONALD, A.M., KRAMER, E.J., *Polymer*, 23, 461, 1982;

DONALD, A.M. e KRAMER, E.J., *Journal of Materials Science*, 17, 1765, 1982;

Du Pont, Br. Patente 998, 439, 14 Julho de 1965;

EGUSA, S., *Journal of Materials Science* 23, 2753-2760, 1988;

ELMENDORP, J.J., PhD Thesis, University of Technology, Delft, 1986;

FELLERS, J., KEE, B.F., "Journal of Applied Polymer Science, 18, 2355, 1974;

FLORY, P.J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, NY, capítulo 12, 1953;

FOWLER, M.E., KESKKULA, H., PAUL, D.R., Journal of Applied Polymer Science, 35, 1563, 1988;

FOWLER, M.E., KESKKULA, H., PAUL, D.R., Polymer, 28, 1730, 1987;

FRANKEL, E.J., WANG, K.K., Polymer Engineering Science, 20(6), 396, 1980;

GAUR, U., CHOU, C.T., MILLER, B., Composites 25, 609-612, 1994;

GEORGE, G.A., "Journal of Applied Polymer Science", 18, 419, 1974c;

GEORGE, G.A., HODGEMAN, D.K.C., "European Polymer Journal", 13, 63, 1977b;

GEORGE, G.A., HODGEMAN, D.K.C., "Journal of Polymer Science, Polymer Symposium, 55, 195, 1976a;

GEUSKENS, G., BAEYENS-VOLANT, D., DELAUNOIS, G., LU-VINH, Q., PIRET, W., DAVID, C., "European Polymer Journal" 14, 291, 1978c;

GEUSKENS, G., BASTIN, P., LU-VIHN, Q., RENS, M., "Polymer Degradation and Stabilization", 3, 295, 1980a;

GEUSKENS, G., DAVID, C., "Degradation and Stabilization of Polymers" (ed. G. Geuskens), Wiley, New York, p.113, 1975;

GEUSKENS, G., LU-VINH, Q., "European Polymer Journal", 18, 307, 1982d;

GRAESSLEY, W.W, Journal of Polymer Science- Polymer Physics Edition, 18, 27, 1980;

GRASSIE, N., WEIR, N.A., "Journal of Applied Polymer Science", 9, 963, 1965a;

GRASSIE, N., WEIR, N.A., "Journal of Applied Polymer Science", 9, 975, 1965b;

GRASSIE, N., WEIR, N.A., "Journal of Applied Polymer Science", 9, 987, 1965c;

GUPTA, M.C., GUPTA, A., "Polymer Photochemical", 3, 211, 1983;

HAHN, M.T., HERTZBERG, R.W., MANSON, J.A., Journal of Materials Science, 21, 31, 39-45, 1986;

HENKEE, C.S., KRAMER, E.J., Journal of Polymer Science B, Polymer Physics, 22, 721, 1984;

HOBBS, S.Y., BOPP, R.C., WATKINS, V.H., "Polymer Engineering Science" 23 (7), 381, 1983;

HOBBS, S.Y., Polymer Engineering Science, 26, 74, 1986;

HORROCKS, A.R.; MWILA, J.; MIRAFTAB, M; LIU, M.; CHOCHAN. S.S.; Polymer Degradation and Stabilization, 65, 25-36, 1999;

HU, X., XU, H., ZHANG, Z., Polymer Degradation and Stabilization", 43, 225-228, 1994;

IGNATOV, V.N., VASNEV, V.A., Polym. Prepr. American Chemical Society, Division of Polymer Chemical 34, 2, 125-126, 1993;

ITO, M., PORTER, R.S., "Journal of Applied Polymer Science", 27, 4471, 1982;

JIANGQUING, P., HONGMEI, X., JUYING, Q., JINFEN, C., ZHENMIN, M., Polymer Degradation and Stabilization 33, 67-75, 1991;

JOSEPH, K., THOMAS, S., PAVITHRAN, C., Composites Science Technology 53, 99-110, 1995;

JUST, M., *Kunstst. Ger. Plast.* 80, 1303-1308, **1990**;

KAMBOUR, R.P., FAULKNER, D., KAMPF, E.E., MILLER, S., NIZNIK, E.E., SCHULTZ, A.R., *Advanced Chemical Ser.*, 26, 312, **1976a**;

KAMBOUR, R.P., *Polymer Communications*, 24, 292, **1983b**;

KERR, J.A., "Chemical Review, 66, 466, **1966**;

KHALIL, Z., MICHAILE, S., LEMAIRE, J., "MAKROMOL. CHEM.", 188, 1743, **1987**;

KIM, W.N. e BURNS, C.M., "Journal of Applied Polymer Science", 32, 2989 (1986);

KINLOCH, A.J., YOUNG, R.J., *Applied Science*, London, **1983**;

KLOPFER, W., "European Polymer Journal, 11, 203, **1975**;

KOWAL, J., NOWAKOWSKA, M., WALOGORA, B., "Polymer", 19, 1313, **1978**;

KRAMER, E.J., "Advanced Polymer Science", 52-53, 1, **1983**;

KRAMER, E.J., "Journal of Materials Science", 14, 1381, **1978c**;

KRAMER, E.J., "Polymer Compatibility and Incompatibility Principles and Practices", (ed. K. Solc), Symposium Series, Volume 22, Harwood Academic Publishers, New York, 251, **1982**;

KRAMER, E.J., BERGER, L.L., "Advanced Polymer Science", 91-92, 1, **1990d**;

KUBIKA, J., WALIGORA, B., "European Polymer Journal", 13, 325, **1977**;

KUNZ-DOUGLASS, S., BEAUMONT, P.W.R., ASHBY, M.F. b, *Journal of Materials Science*, 16, 3141, **1981**;

KUNZ-DUGLASS, S., BEAUMONT, P.W.R., ASHBY, M.F. a, *Journal of Materials Science*, 15, 1109, **1980**;

LARENA, A., ODERN, M., URREAGA, J., *Polymer Degradation and Stabilization* 36, 81-84, **1992**;

LAUTERWASSER, B.D., KRAMER, E.J., *Philos. Mag. A*, 39,469, 1979;

LAWRENCE, J.B., WEIR, N.A., "Journal of Applied Polymer Science", 18, 1821, **1974b**;

LAWRENCE, J.B., WEIR, N.A., "Journal of Polymer Science, A1, 11, 105, **1973a**;

LEE, H.S., KIM, W.N., BURNS, C.M., *Journal of Polymer Science*, 64, 1301-1308, **1997**;

LUCKI, J., RABEK, J.F., RANBY, B., "Journal of Applied Polymer Science", 35, 275, **1979c**;

LUCKI, J., RANBY, B., "Polymer Degradation and Stabilization, 1, 1, **1979a**;

LUCKI, J., RANBY, B., "Polymer Degradation and Stabilization, 1, 251, **1979b**;

MAILHOT, B., GARDETTE, J.L., "Macromolecules", 25, 4119, **1992**;

MALGUARNERA, S.C., *Polymer Plastics Technology Engineering*, 18 (1), 1-45, **1982**;

MANISALI, A., MS THESIS, Department of Mechanical Engineering, Texas A&M University, **1980**;

MASCIA, L., ZHANG, J., *Journal of Applied Polymer Science* 55, 1771-1777, 1995;

MATSUO, M., *Polymer Engineering Science*, 9, 206, **1969**;

MENGES, G., BERNDTSEN, N. e OPPERMAN, J. *Plastics Rubber Processing* 4, 156, **1979a**;



- MERZ, E.H., CLAVER, G.C., BAER, M., "Journal of Polymer Science, 22,325, 1956;
- MILES, I.S. e ZUREK, A. "Polymer Engineering Science", 28, 796, 1988;
- MILES, I.S. e ZUREK, A., "Polymer Engineering Science", 28, 796, 1988;
- MOORE, J.D. "Polymer", 12, 478, 1971;
- MORBITZER, L., KRANZ, D., HUMME, G., OTT, K.H., Journal of Applied Polymer Science 20, 2691, 1976;
- MOREL, D., GRUBB, D.T., Journal of Materials Science Lett. 3, 5, 1984;
- MORGAN, R., American Society for Composites- Second Technical Conference, Delaware, pp. 250-256, 1987;
- NARASIMHAM, V., HUANG, R.Y.M., BURNS, C.M. "Journal of Applied Polymer Science", 37, 1909 1989;
- NARISAWA, I., ISHIKAWA, M., OGATA, H., "Journal of Materials Science, 18, 2826, 1983a;
- NARISAWA, I., KURYAMA, T., Angew. Makromol. Chemic. 216, 87-99, 1994;
- NEWMAN, S., STRELLA, S., Journal of Applied Polymer Science, 9, 2297, 1965;
- NIKOLOVA, M., MATEEV, M., Polymer Degradation and Stabilization, 31, 89-96, 1991;
- O'DONNELL, WHITE, J.R, Journal of Materials Science 29, p. 39-55/3963, 1994;
- ODA, K., WHITE, J.L., CLARK, J.S., Polymer Eng. Sci., 16(8), 585, 1976;
- PAPE, P.G., PLUEDDEMAN, E.P., Journal of Adhesion Science Technology 5, 831-842, 1991;
- PARKER, D.S., SUE, H.J., YEE, A.F. Polymer, 31, 2267, 1990;
- PEARSON, R.A., YEE, A.F., "Journal of Materials Science", 21, 2475, 1986;
- PEARSON, R.A., YEE, A.F., Journal of Materials Science, 21, 2475, 1986;
- PETRICH, R.P., Polymer Engineering Science, 13, 248, 1973;
- PLUMMER, C.J.G., DONALD, A.M., "Journal of Polymer Science", Polymer Physics Edition, 27, 325, 1989;
- POLATO, F., "Journal of Materials Science, 20, 1455, 1985;
- QAYYUM, M.M, WHITE, J.R., Plastics Rubber Processing Application 12, 171-178, 1989;
- QAYYUM, M.M., WHITE, J.R., Polymer Composites 11, 24-31, 1990;
- RABEK, J.R., "Photo degradation of Polymers", pág.243, 1995a;
- RABEK, J.R., "Photo degradation of Polymers", pág. 190, 1995 c;
- RABEK, J.R., "Photo degradation of polymers", pág. 1, 1995 a;
- RABEK, J.R., RANBY, B., "Journal of Polymer Science", A112, 273, 1974 d;
- RABELLO, M.S., WHITE, J.R., Polymer Composites, 17, 691-704, 1996;
- RABELLO, M.S., 17-29, University of Newcastle upon Tyne, 1996;
- RIEW, C.K., ROWE, E.H., SIEBERT, A.R., ACS Adv. Chem. Ser., 154, 326, 1976;

RYSAVY, D., TKADLECKOVA, H., *Polymer Degradation and Stabilization* 37, 19-23, **1992**;

SANG-GOOK, K.SUHN, N.P., *Polymer Engineering and Science*, September, Volume 26, 17, **1986**;

SAPIEHA, S., PUPO, J.F., SCHREIBER, H.P., *Journal of Applied Polymer Science* 37, 233-240, **1989**;

SCHUTTE, C.L., McDonough, W., SHIOYA, M., McAULIFFE, M., GREENWOOD, M., *Composites* 25, 617, **1994**;

SCOTT, G., TAHAN, M., *European Polymer Journal*, 13, 981, **1977**;

SELZER, R., FRIEDRICH, K., *Journal of Materials Science*, 30, 334-338, **1995**;

SIEGMAN, A., English, L.K., BAER, E. e HILTNER, A., *Polymer Engineering Science*, 24, 877, **1985**;

SILBERBERG, J., MAN, C.D., "*Journal of Applied Polymer Science*, 22, 599, **1978**;

SKOWRONSKI, T.A., RABEK, J.R, RANBY, B., "*Polymer Photochemical*", 3, 341, **1983a**;

SKOWRONSKI, T.A., RABEK, J.R, RANBY, B., "*Polymer Photochemical*", 5, 77, **1984b**;

SKOWRONSKI, T.A., RABEK, J.R, RANBY, B., "*Polymer Photochemical*", 24, 278, **1984c**;

SPERONI, F., CASTOLDI, E., FABBRI, P., CASIRAGHI, T. *Journal of Materials Science*, 24, 2165, **1989**;

STERNSTEIN, S.S., ONGCHIN, L., SILVERMAN, A., *Applied Polymer Symposium*, 7, 175, **1968**;

STEVENSON, W., WHITE, J.R., "*Journal of Materials Science*", 37 (6), 1091-1100, **2002**;

TADMOR, Z. e GOGOS, G.C., "*Principles of Polymer Processing*", Wiley, New York, pg. 503, **1979**;

TANRATTANAKUL, V., BAER, E., HILTNER, A., HU, R., DIMONIE, V.L., EL-AASSER, M.S., SPERLING, L.H., MYLONAKIS, S.G., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 62, 2005-2013, **1996**;

TAYLOR, G.I., "*Proceedings of Real Society London, Ser. A*, 245, 312, **1958**;

THOMASON, J.L., *Plast. Rubb. Compos. Proc. Appl.* 20, 265-270, **1993**;

TOCCHETTO, R.S., RABELLO, M.S., BARROS, L.A., D'ALMEIDA, J.R.M., WHITE, J.R., *Plastics, Rubber and Composites*, Vol. 30, N<sup>o</sup> 3, **2000**;

TOERMAELAE, P., SUOKAS, E., PAEAEKKOENEN, E., JAERVELAE, P.K., *Kunstst. Ger. Plast.* 76, (9), 16-18, **1986**;

TSAI, F.J. e TORKELESON, J.M., "*Macromolecules*", 21, 1026, **1988**;

TURLEY, S.G., KESKKULA, H., *Polymer*, 21, 466, **1980**;

VALADEZ-GONZALEZ, A.; CERVANTES-UC, J.M.; VELEVA, L.; *Polymer Degradation and Stabilization* 63, 253-260, **1999**;

VARGHESE, S., KURIAKOSE, B., THOMAS, S., *Polymer Degradation and Stabilization* 44, 55-61, **1994**;

VOYUTSKII, S., Wiley Interscience, New York, **1963**;

WEIR, N.A., KUTOK, P., WHITING, K., "*Polymer Degradation and Stabilization*", 24, 247, **1989 a**;

WEIR, N.A., LAWRENCE, J.B., "*Kinetics Mechanics of Polyreactions*, 11, 323, **1962 b**;



- WEIR, N.A., MILKIE, T.H., "Makromol. Chem., 179, pg. 1989, 1978d;
- WEIR, N.A., MILKIE, T.H., "Polymer Photochemical", 7, 129, 1986e
- WEIR, N.A., WHITING, K., "European Polymer Journal, 25, 291, 1989, c;
- WELLINGHOFF, S.T., BAER, E., "Journal of Macromolecular Science Physics B, 11,367, 1975;
- WOLINSKI, L., TURZYNSKI, Z., WITKOWSKI, K., ZALESKA, W., "Makromol. Chem., 185, 75, 1984;
- WU, S., "Polymer Engineering Science, 30 (13), 753-61, 1990;
- WU, S., "Polymer", 26, 1855, 1985;
- YEE, A.F., PEARSON, R.A., "Journal of Materials Science", 21, 2462, 1986;
- YEE, A.F., Proc. Conf. On Toughening of Plastics, PRI, London, 1985;
- YOUNG, R.J., LOVELL, P.A., "Introduction to Polymers", Chapman e Hall, London, pg. 7, 1991;
- ZIEGLER, J.M., HARRAH, L.H., JOHNSON, A.W., "Proceedings of SPIE, 539, 166, 1985.

## 10- Anexos

**Anexo 01: Desvios-padrão para as amostras testadas em câmara de UV/umidade e câmara de UV para resistência à tração.**

### RESISTÊNCIA À TRAÇÃO:

Tempo de exposição em dias.	Resistência à tração (MPa) para exposição ao ultravioleta com umidade em corpos com injeção simples.				Desvio padrão
36	13,6	13,45	16,89	16,91	2,048
46	14,3	15,2	15,3	14,7	0,464
60	12,4	14	11	12	1,247
80	8,1	10,3	8,3	10,8	1,374
121	7,9	9,8	7,7	10,4	1,352
150	7,3	9,0	7,07	9,7	1,285

Tempo de exposição em dias.	Resistência à tração (MPa) para exposição ao ultravioleta com umidade em corpos com injeção dupla.				Desvio padrão
36	9,42	9,50	11,4	13,5	1,927
46	13,3	13,9	15,1	13,1	0,9
60	9,6	11,7	9,3	11,1	0,726
80	8,6	10,3	8,0	10,8	0,649
121	8,2	9,8	7,4	9,9	0,593
150	6,8	6,9	5,3	7,9	1,072

Tempo de exposição	Resistência à tração (MPa) para exposição ao ultravioleta em corpos com injeção simples.				Desvio padrão
36	10,7	15,5	14	-	0,497
46	15,6	14,5	13,6	16	1,087
60	11,8	12,2	13,6	12,5	0,771
80	8,1	11	8,7	14	2,676
121	7,3	9,7	7,8	12,7	2,446
150	5,7	9,1	6,1	10,7	2,405

Tempo de exposição	Resistência à tração (MPa) para exposição ao ultravioleta em corpos com injeção dupla.				Desvio padrão
36	13,5	9,45	11,2	13,3	1,915
46	13,2	13	13,8	13,4	0,341
60	13,7	14,8	12	13,1	1,169
80	11,2	11,8	10,2	9,7	0,95
121	9,2	8,7	9,0	8,5	0,311
150	7,4	7,9	7,3	7,8	0,294

**Anexo 02: Desvios-padrão para as amostras testadas em câmara de UV/umidade e câmara de UV para deformação na ruptura.**

**DEFORMAÇÃO NA RUPTURA:**

Tempo de exposição	Deformação na ruptura (%) para exposição ao ultravioleta com umidade em corpos com injeção simples.				Desvio padrão
36	1,38	1,4	1,71	1,88	0,244
46	1,52	1,31	1,41	1,09	0,183
60	1,04	1,26	0,99	1,06	0,118
80	0,93	0,91	0,87	0,81	0,052
121	0,44	0,92	0,40	0,60	0,236
150	0,42	0,44	0,43	0,45	0,012

Tempo de exposição	Deformação na ruptura (%) para exposição ao ultravioleta com umidade, em corpos com injeção dupla.				Desvio padrão
36	1,17	0,94	1,19	1,24	0,133
46	1,16	0,93	1,18	1,02	0,119
60	1,06	1,2	0,97	1,2	0,113
80	0,55	0,38	0,62	0,30	0,145
121	0,80	0,54	0,67	0,50	0,136
150	0,39	0,43	0,39	0,42	0,02

Tempo de exposição	Deformação na ruptura (%) para exposição ao ultravioleta em corpos com injeção simples.				Desvio padrão
36	1,23	1,72	1,59	-	0,254
46	1,3	1,38	1,2	1,57	0,157
60	1,12	0,92	1,24	1,14	0,134
80	1,10	1,20	0,86	0,90	0,162
121	0,93	0,95	0,61	0,75	0,161
150	0,73	0,71	0,76	0,82	0,05

Tempo de exposição	Deformação na ruptura (%) para exposição ao ultravioleta em corpos com injeção dupla.				Desvio padrão
36	1,64	1,14	1,37	1,6	0,231
46	1,08	0,92	0,97	0,15	0,425
60	1,29	1,11	1,12	1,23	0,09
80	0,61	0,43	0,73	0,44	0,144
121	0,52	0,35	0,66	0,40	0,138
150	0,38	0,42	0,40	0,41	0,02