

Influência da exposição à radiação ultravioleta no desempenho mecânico de um compósito de PVC

C. Q. Miguez, R. P. Weber e J. C. Miguez Suarez*

Instituto Militar de Engenharia

Praça General Tibúrcio, 80, 29270-030, Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

*jmiguez@ime.br

RESUMO: Os compósitos com matriz de poli(cloreto de vinila) (PVC) tem várias aplicações na construção civil e na indústria onde as radiações de baixa energia estão presentes. Em consequência, torna-se necessário, considerando uma vida útil com bom desempenho, que se tenha um melhor conhecimento da influência do envelhecimento, nestas situações, no comportamento mecânico do polímero. No presente trabalho foi estudado um compósito com matriz em PVC reforçado com partículas inorgânicas de carbonato de cálcio (CaCO_3), sob a forma de placas moldadas a quente, envelhecido artificialmente por exposição à radiação ultravioleta ao ar e na temperatura ambiente. O material, antes e após a irradiação, foi avaliado por meio de ensaios físico-químicos e mecânicos apoiados por exame microscópico. Os resultados mostraram que o envelhecimento por irradiação ultravioleta degradou o composto de PVC influenciando o seu desempenho mecânico. Esses resultados são apresentados e discutidos.

PALAVRAS-CHAVE: poli(cloreto de vinila), PVC, radiação ultravioleta, envelhecimento, degradação, comportamento mecânico.

ABSTRACT: The poly(vinyl chloride) (PVC) composites have several industrial applications where low-energy radiations are present. As a result, it becomes necessary, considering a life with good performance, to have, in these situations, a better understanding of the influence of aging in the mechanical behavior of the polymer. In the present work was studied a PVC composite reinforced with carbonate (CaCO_3) particles, as hot molded plates, artificially aged by exposure to ultraviolet radiation in air and room temperature. The material, before and after ultraviolet irradiation, was evaluated by means of physico-chemical and mechanical tests supported by microscopic examination. The results showed that the aging by ultraviolet irradiation degraded the PVC composite influencing its mechanical performance. These results are presented and discussed

KEYWORDS: poly(vinyl chloride), PVC, ultraviolet radiation, aging, degradation, mechanical behavior.

1. INTRODUÇÃO

A radiação ultravioleta (UV), que tem um comprimento de onda variando entre 280 nm e 400 nm, representa, aproximadamente, 5% do espectro solar, mas é a principal responsável pela fotodegradação que ocorre nos materiais poliméricos expostos à luz do sol.

A fotodegradação pode ser considerada a forma de degradação ambiental mais agressiva para os polímeros e está associada à oxidação da cadeia macromolecular nos sítios mais suscetíveis ao ataque pelas radiações. Todavia, radiação UV, em face de sua baixa energia, influencia, apenas, a região superficial dos materiais, pois tem uma penetração muito pequena, da ordem de “micrometros” [1].

O mecanismo de fotooxidação de polímeros envolve, basicamente, a absorção da radiação ultravioleta (UV), o que, dependendo das condições ambientais, pode levar a cisão ou a reticulação de cadeias com a formação de produtos de oxidação. Estas reações podem alterar o peso molecular e outras propriedades do polímero levando a uma deterioração significativa nas propriedades mecânicas do material, reduzindo a vida útil de produtos fabricados com o mesmo [2].

A fotooxidação de polímeros depende tanto de fatores intrínsecos ao material, tais como estrutura macromolecular e morfologia, quanto de fatores extrínsecos, como local da exposição, comprimento de onda, intensidade da radiação UV, temperatura, umidade, poluição atmosférica, que ocorrem durante a exposição ao tempo.

Os compósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC), rígidos ou flexíveis (plastificados), encontram aplicações em diversas indústrias, tais como, nuclear, de embalagens, de alimentação, de construção civil, de saúde etc, onde entram em contato com diversos agentes ambientais, dentre os quais deve

ser destacada a radiação UV [3].

Assim, visando um bom desempenho na vida útil destes materiais, torna-se necessário um melhor conhecimento sobre a resposta do PVC à ação da radiação UV. Todavia considerando que diversos fatores estão envolvidos no processo de degradação do PVC, em especial a sua complexa morfologia, esta análise, bem como a interpretação dos resultados, apresenta muitas dificuldades [4].

O presente trabalho, que está incluído em uma linha de pesquisa que objetiva a obtenção de conhecimentos sobre o desempenho de polímeros após exposição a agentes ambientais, teve como objetivo estudar a influência do envelhecimento por exposição à radiação ultravioleta ao ar no comportamento mecânico de um compósito de PVC plastificado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foi estudado um compósito de poli(cloreto de vinila) (PVC) produzido pela empresa Braskem S.A. (São Paulo, SP) recebido sob a forma de placas quadradas com 240 mm de lado e 3,5 mm de espessura nominal.

Na preparação do compósito foram empregados os seguintes componentes (em pcr): PVC (100), ftalato de dioctila DOP (40), estabilizante térmico Ba/Zn (2), óleo de soja epoxidado (5), CaCO_3 natural (50) e estearina (0,3), que foram misturados, em uma temperatura que variou entre 80°C e 110°C, em um misturador intensivo [6].

As placas foram moldadas na temperatura de 175°C em um ciclo de compressão que variou entre 100 kgf e 200 kgf. O material foi exposto à radiação ultravioleta em uma câmara marca Comexim modelo C-UV na temperatura de 50°C por 120 horas e 240 horas, sem simulação de chuva e/ou neblina. Lâmpadas fluorescentes, marca

comercial Phillips FS-40 com intensidade de 12,4 W/m², foram usadas como fonte de radiação UV, na faixa de 300 nm~320 nm. O compósito, antes e após irradiação, foi caracterizado por meio de ensaios físico-químicos (GPC e FTIR) e mecânicos (tração e rasgamento), além de exame fratoográfico.

Os pesos moleculares médios do composto de PVC, antes e após irradiação ultravioleta, foram determinados por cromatografia de permeação em gel (GPC) executada em um sistema cromatográfico Waters 515, utilizando-se THF como eluente e vazão de 1,0 mL/min. Os pesos moleculares médios foram calculados com o auxílio da curva de calibração construída a partir de padrões monodispersos de poliestireno, utilizando-se um programa computacional.

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi executada em um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100, na região entre 4000-400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 16 varreduras em cada ensaio. Foi utilizada a técnica de refletância total atenuada (ATR) e o espectro foi processado em um programa gerenciador de dados Perkin-Elmer modelo Spectrum Express. Os espectros de IR foram analisados considerando as variações que ocorreram na intensidade de absorções características do PVC nas bandas consideradas mais significativas para o PVC puro [7].

O ensaio de tração foi realizado à temperatura ambiente, em uma máquina EMIC modelo DL10000, segundo a norma ASTM D638, na velocidade de 10 mm/min e na temperatura ambiente. Foram testados, no mínimo, 8 (oito) corpos de prova, para cada condição do PVC, calculando-se, para cada grupo de avaliação, um valor médio de resistência à tração e de alongamento na ruptura.

O ensaio de rasgamento foi executado na máquina EMIC modelo DL10000, de acordo com a norma ASTM D624, na velocidade de 10 mm/min e na temperatura ambiente. Foi calculado, para cada condição de avaliação do PVC, um valor médio da resistência ao rasgamento a partir dos resultados de, no mínimo, 10 (dez) corpos de prova.

O exame fratoográfico foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca JEOL, modelo JSM 5800LV, pela observação direta das superfícies de fratura de corpos de prova ensaiados em tração e em rasgamento, recobertas, previamente, com carbono em câmara de vácuo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pesos moleculares médios do compósito de PVC, antes e após irradiação UV, estão mostrados na Fig. 1, onde se verifica que seus valores foram modificados pela exposição à radiação ultravioleta. Verifica-se que a irradiação UV, nos tempos de exposição estudados, produziu um leve aumento nos valores do peso molecular numérico médio (M_n), ~5,4% para 120 h e ~9,7% para 240 h, enquanto que o ponderal médio (M_w) praticamente não variou, mostrando um aumento de ~0,9% para 120 h e uma redução de ~0,3% para 240 h. Observa-se, ao mesmo tempo, que a polidispersão (PD) apresentou uma redução pouco significativa, tanto na exposição com 120 h, como na de 240 h.

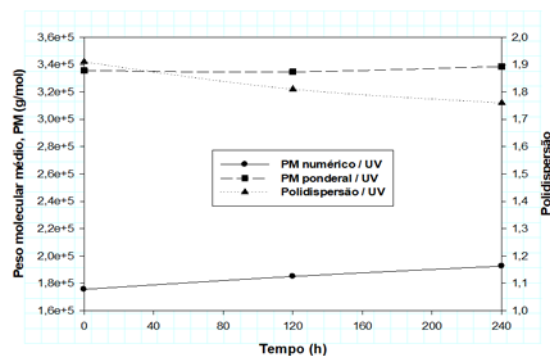


FIG. 1 – Variação do peso molecular médio do compósito de PVC em função do tempo de irradiação ultravioleta

Verifica-se, assim, que a irradiação UV, nos tempos de exposição empregados no presente trabalho (120 h e 240 h), não produziu grandes modificações no tamanho (peso) das moléculas do compósito de PVC, podendo-se afirmar que a estrutura macromolecular do compósito de PVC não foi praticamente influenciada pela irradiação UV. Todavia, a redução observada na PD sugere que o material ficou levemente mais homogêneo com a irradiação UV e que está ocorrendo uma pequena cisão das cadeias do polímero.

É importante lembrar, tendo em vista a pequena penetração da radiação UV, que o valor determinado pode ter ficado “mascarado” em face do modo de extração e de dissolução da amostra no GPC. Pode-se supor, considerando que as alterações são governadas por um processo de difusão e ocorrem, principalmente, na superfície externa do material, que o peso molecular do polímero pode ter variado ao longo da sua espessura. Esta diferença macromolecular, onde a estrutura da área superficial seria diferente da apresentada pelo núcleo, poderia, assim, influenciar o comportamento mecânico do compósito de PVC, pois a região superficial passaria a funcionar como um concentrador de tensões [9].

Os resultados obtidos na espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), que estão apresentados na Tabela 1, mostram que a intensidade, em transmitância, de 06 (seis) bandas características do PVC aumentou com a irradiação UV; quanto maior o tempo de irradiação UV, maior o crescimento. O aumento na transmitância após a exposição à radiação UV, indica a ocorrência de modificações nos grupos funcionais do polímero. A maior variação na intensidade foi observada nas bandas em 1335 cm⁻¹ e 1256 cm⁻¹, especialmente esta última. Estas bandas estão relacionadas às ligações com átomos de cloro, e o seu crescimento mostra que na irradiação UV ocorreu desidrocloação com eliminação de HCl. O aumento na intensidade das bandas atribuídas ao estiramento da ligação C-H (2959 cm⁻¹ e 2929 cm⁻¹) mostra que o grupo metilênico está apresentando modificações com a irradiação e que está ocorrendo a cisão das ligações C-H [5].

TAB. 1 - Intensidade, em transmitância, das bandas características do compósito de PVC, antes e após irradiação

Bandas (cm ⁻¹)	2959	2929	1335	1256	957	694
Condição	Transmitância (%)					
“como recebido”	85,8	84,4	76,8	59,7	81,2	87,0
UV / 120 h	95,3	95,5	83,1	81,2	88,8	91,9
UV / 240 h	97,6	97,6	91,6	92,6	96,4	95,7

A análise FTIR complementa a discussão dos resultados do GPC, confirmando que a irradiação ultravioleta, especialmente

para o maior tempo de exposição UV (240 h), provoca modificações na cadeia macromolecular do compósito de PVC, que apresenta degradação devido à cisão de cadeias e liberação de HCl (desidrocloração) [11].

A **Tabela 2** apresenta os valores médios das propriedades determinadas nos ensaios mecânicos do compósito de PVC, antes e após irradiação ultravioleta; quanto maior o tempo de exposição, menor os valores das propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento na ruptura e resistência ao rasgamento), indicando que a irradiação ultravioleta reduziu as propriedades mecânicas do material.

TAB. 2 - Valores médios das propriedades determinadas no ensaio de tração e de rasgamento do compósito de PVC, antes e após irradiação UV

Condição	Limite de resistência (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência ao rasgamento (kN/m)
"Como recebido"	13,38	239,85	13,15
Ultravioleta / 120 h	11,14	126,50	12,29
Ultravioleta / 240 h	11,36	94,60	10,88

Verifica-se que o material irradiado com UV mostrou, em relação ao "como recebido", uma diminuição nas propriedades de tração, em especial, no alongamento na ruptura, que apresentou uma redução de, aproximadamente, de 60% (120h) e 70 % (240h). Esta redução no alongamento na ruptura do material, mais acentuada para a exposição no tempo de 240 h, caracterizou uma transição no comportamento plástico em tração, permitindo afirmar, então, que a ductilidade, representada pelo alongamento, é a característica mais sensível para se avaliar a influência da exposição à radiação UV sobre o comportamento mecânico do compósito de PVC.

Observa-se ainda, que o compósito de PVC após exposição às radiações UV mostra, em relação ao "como recebido", uma redução, relativamente pequena, na resistência ao rasgamento, pois os valores no material irradiado são da mesma ordem de grandeza que os do material "como recebido". Em consequência, pode-se supor que a exposição às radiações, nos tempos estudados, não modificou grandemente o comportamento em rasgamento do compósito de PVC.

Todavia, considerando que a cisão de cadeias forma um caminho preferencial para que a trinca se propague, pode-se relacionar a redução na resistência ao rasgamento do compósito de PVC irradiado com o predomínio do mecanismo de cisão sobre o de reticulação, conforme já detectado no GPC [12].

A **Figura 2** apresenta, antes e após a irradiação UV por 240 h, o aspecto macroscópico da superfície de fratura mecânica da seção transversal da chapa de PVC, observado a "olho nu".



Fig. 2 - Aspecto macroscópico a "olho nu" da seção transversal da chapa do compósito de PVC: (a) "como recebido"; (b) irradiado UV por 240 h.

Observa-se que o compósito de PVC "como recebido" é branco (**Figura 2a**) e que a irradiação UV produz um escurecimento do material, que passa a apresentar uma coloração marron amarelada (**Figura 2b**). Esta mudança de cor, que é atribuída à formação de ligações duplas conjugadas com uma intensificação dos grupos cromóforos [11], indica degradação do material. Verifica-se, ainda, que esta variação de cor se desenvolve superficialmente, atingindo, apenas, uma pequena percentagem da espessura total da amostra. Esta variação pouco profunda na coloração do material pode ser devido à pequena energia da radiação UV e, conseqüentemente, ao seu baixo poder de penetração [6].

Na **Figura 3** são mostrados aspectos microscópicos por SEM, em baixo aumento, de superfícies de fratura criogênica do compósito de PVC, antes e após irradiação UV.

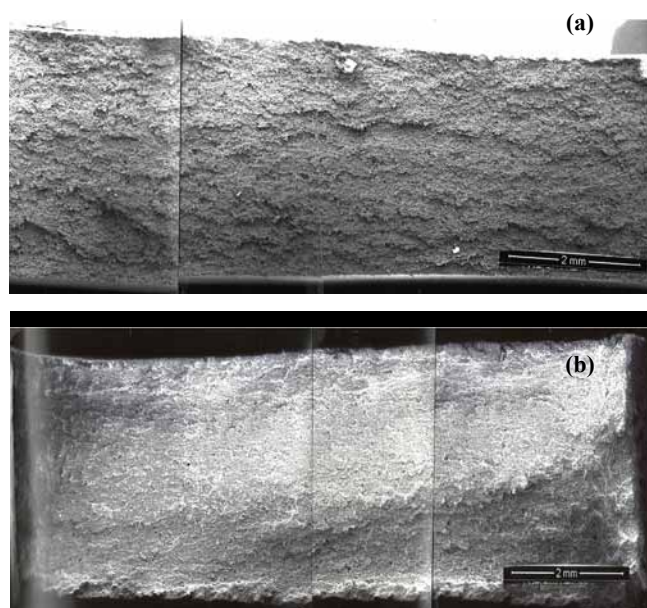


Fig. 3 - Aspecto microscópico por SEM, em baixo aumento (50x), de superfícies de fratura criogênica de corpos de prova do compósito de PVC: (a) "como recebido"; (b) irradiado UV por 240 h

Verifica-se que a superfície de fratura do material exposto à radiação UV apresenta, em relação ao "como recebido", uma variação de nível na região central da seção transversal do compósito, indicando que, possivelmente, ocorreu uma variação no mecanismo de fratura ao longo da espessura do material. Pode-se, considerando a observada mudança na coloração do material, em especial na região superficial, afirmar que a irradiação UV produziu alterações macromoleculares no compósito de PVC. Pode-se sugerir, adicionalmente, que estas mudanças vão influenciar o comportamento mecânico do compósito de PVC, especialmente em tração, pois a região superficial, com uma estrutura diferenciada, pode comportar-se como um concentrador de tensões.

Microfotografias típicas, por MEV, das superfícies de fratura de CP's do composto de PVC ensaiados mecanicamente estão apresentadas, nas **Figuras 4 e 5**.

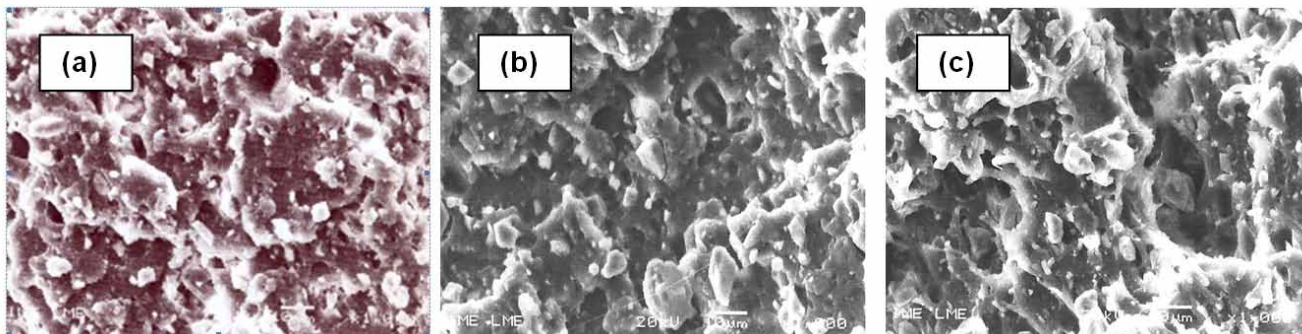


FIG. 4 - Microfotografias típicas por MEV das superfícies de fratura de corpos de prova do compósito de PVC ensaiados em tração: (a) “como recebido”; (b) irradiado por 120h; (c) irradiado por 240 h

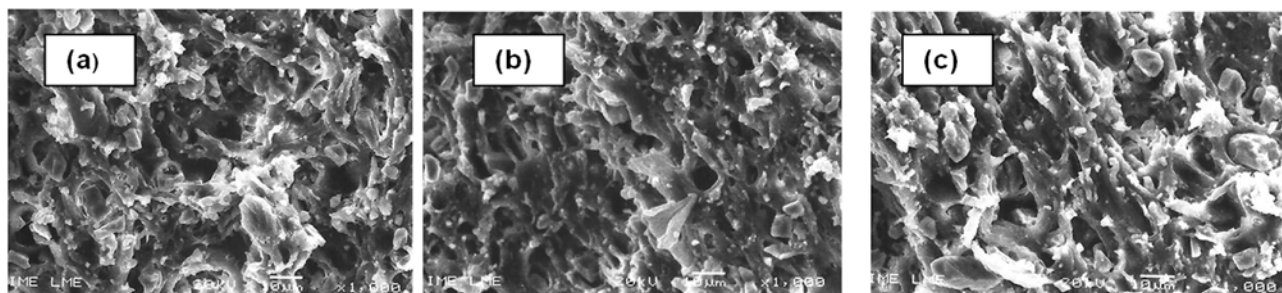


FIG. 4 - Microfotografias típicas por MEV das superfícies de fratura de corpos de prova do composto de PVC ensaiados por rasgamento: (a) “como recebido”; (b) irradiado por 120h; (c) irradiado por 240 h

O exame microscópico em menores aumentos do compósito de PVC identificou que as superfícies de fratura em tração apresentam uma topografia rugosa com zonas de rasgamento. O exame em maiores aumentos mostrou que a topografia de fratura em tração do material irradiado UV (**Figuras 4b e 4c**) apresenta, em relação ao “como recebido”, algumas diferenças. Detecta-se, no material exposto a radiação ultravioleta a ocorrência de desagregação na matriz de PVC, que passa a apresentar grandes cavidades com fundo plano, bem como, a liberação de partículas que afloram na matriz; estes aspectos não ocorrem, praticamente, no material “como recebido”. O crescimento observado na desagregação superficial do compósito de PVC irradiado indica um material com menor plasticidade, resultante do crescimento da severidade da irradiação UV (**Figura 4c**).

O exame microscópico em baixo aumento do compósito de PVC mostrou que as superfícies de fratura em rasgamento apresentam aspectos semelhantes, uma topografia levemente rugosa com linhas de rasgamento e facetas em forma de escamas (parábolas fechadas). Este aspecto, que tem sido atribuído a danos causados pela interseção de uma trinca principal com microtrincas secundárias [13, 14, 15], indica que a fratura do compósito de PVC ocorreu através um mecanismo dúctil de fratura e sugere que a exposição à radiação UV não influenciou o mecanismo de deformação por rasgamento do material “como recebido”.

Observa-se, entretanto, que o material exposto à radiação UV apresenta uma superfície rugosa similar à observada no “como recebido”, mas com partículas aflorando na superfície de fratura, tanto mais, quanto mais severo foi o nível da irradiação. As partículas na superfície da matriz de PVC funcionam como concentradores de tensão facilitando a propagação da trinca no rasgamento, e, portanto, reduzindo a resistência ao rasgamento do material; quanto maior o tempo, maior a quantidade de partículas, menor a resistência ao rasgamento.

4. CONCLUSÕES

A análise dos resultados dos ensaios realizados nas placas do compósito de PVC, antes e após irradiação ultravioleta, permite concluir que:

- A irradiação ultravioleta ao ar, nos tempos estudados, afetou as características do composto de PVC devido, principalmente, a ocorrência de processo de cisão de cadeias.
- Os processos de degradação no compósito de PVC irradiado UV levaram a mudanças na coloração do material, que passou do branco para tonalidades de marrom amarelado, com mudança de coloração apenas na região superficial.
- A exposição à radiação UV, nos tempos utilizados no presente estudo, produziu no compósito de PVC apenas modificações superficiais, conforme indicado pela mudança na sua coloração. Em consequência, considerando o modo como as amostras dos ensaios físico-químicos foram extraídas, os resultados destes ensaios no PVC irradiado com UV não devem ser considerados como definitivos, mas apenas como valores de referência.
- As propriedades mecânicas do composto de PVC foram influenciadas pela irradiação ultravioleta. A maior heterogeneidade macromolecular foi observada após exposição por 240 h produzindo maiores variações nas propriedades mecânicas.
- A análise fractográfica das amostras confirmou os resultados numéricos obtidos nos ensaios mecânicos, de tração e de rasgamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPERJ pelo

apoio financeiro, à BRASKEM S.A. pela doação do PVC e ao Professor Marcos L. Dias, do IMA / UFRJ, pela realização do ensaio de GPC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DE PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2009.
- [2] SEGUCHI, T.; YAGI, T.; ISHIKAWA, S.; SANO, Y. New material synthesis by radiation processing at high temperature - polymer modification with improved irradiation technology. *Radiation Phys. Chem.*, **2002**, V. 63, p. 35.
- [3] RODOLFO JR, A.; NUNES, L.R.; ORMANJI, W. Tecnologia do PVC. São Paulo, SP: ProEditores / Braskem S.A., 2002.
- [4] BIRERA, O., SUZERA, S., SEVILB, U. A., GUVENB, O. UV-Vis, IR and XPS analysis of UV induced changes in PVC composites. *J. Molecular Structure*, **1999**, v.482-483, p. 515.
- [5] VINHAS, G. M., SOUTO MAIOR, R. M., DE ALMEIDA, Y. M.. Radiolytic degradation and stabilization of PVC. *Polym Degrad Stab*, **2004**, v.83, p. 429.
- [6] BRASKEM. Comunicação pessoal de Antônio Rodolfo Júnior, **2011**.
- [7] BELTRÁN, M.; GARCÍA, J.C.; MARCILLA, A. Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion. *European Polymer Journal*, **1997**, V. 33, p. 453.
- [8] BELTRÁN, M.; MARCILLA, A. Fourier transform infrared spectroscopy applied to the study of PVC decomposition. *European Polymer Journal*, **1997**, V. 33, n. 7, p. 1135.
- [9] GARDETTE, J. L.; GAUMET, S.; LEMAIRE, J. Photooxidation of poly(vinyl chloride). 1. A reexamination of the mechanism. *Macromolecules*, **1989**, V 22, p. 2576.
- [10] ITO, M.; NAGAI, K. Analysis of degradation mechanism of plasticized PVC under artificial aging conditions. *Polym Degrad Stab*, **2007**, V. 92, p. 260.
- [11] RODOLFO JR, A.; MEI, L.H.I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, **2007**, V. 17, n. 3, p. 263.
- [12] CALLISTER JR., W.D. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais – Uma abordagem integrada. Rio de Janeiro, RJ: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2006.
- [13] SILVA P. S. C. P. Microfractografia - Introdução às características topográficas correspondentes aos diversos micro-mecanismos de fratura. *Metalurgia*, **1971**, V. 27, p. 641.
- [14] ENGEL L.; KLINGELE H.; EHRENSTEIN G. W. An atlas of polymer damage. London: Wolfe Pub. Ltd., **1981**.
- [15] MIGUEZ SUAREZ, J.C.; MONTEIRO, E.E.C.; MANO, E. B. Study of the effect of gamma irradiation on polyolefins - low density polyethylene. *Polym Degrad Stab*, **2002**, V. 75, p. 143.