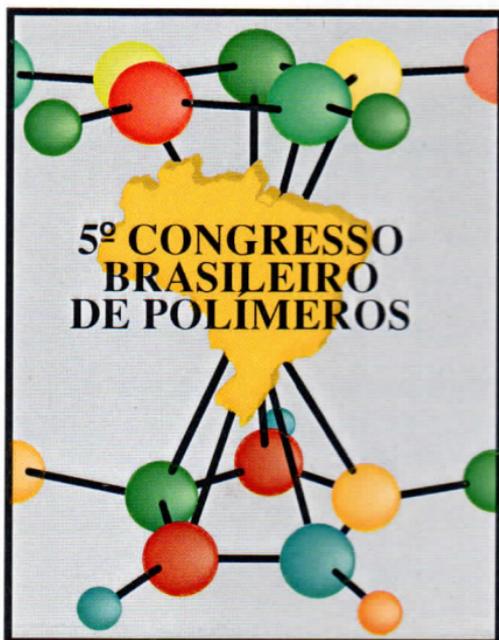


5º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

Águas de Lindóia, 7 a 10 de novembro de 1999



Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

COMISSÃO ORGANIZADORA

Ailton de Souza Gomes (coordenador geral - IMA/UFRJ)

Elias Hage Jr. (DEMa/UFSCar)

Elizabete F. Lucas (IMA/UFRJ)

José Augusto M. Agnelli (DEMa/UFSCar)

Júlio Harada (BASF S/A)

Luiz Antonio Pessan (DEMa/UFSCar)

Maria de Fátima Marques (IMA/UFRJ)

Sívio Manrich (DEMa/UFSCar)

COMISSÃO CIENTÍFICA

Ailton de Souza Gomes (IMA/UFRJ)

José Augusto M. Agnelli (DEMa/UFSCar)

Antonio Aprígio da S. Curvelo (IQSC/USP)

Lúcia H. I. Mei (FEQ/UNICAMP)

Bluma G. Soares (IMA/UFRJ)

Luiz Antonio Pessan (DEMa/UFSCar)

Cristina T. de Andrade (IMA/UFRJ)

Luiz Henrique C. Mattoso (CNPq/EMBRAPA)

Elias Hage Jr. (DEMa/UFSCar)

Marco-Aurélio De Paoli (IQ/UNICAMP)

Elizabete F. Lucas (IMA/UFRJ)

Maria de Fátima Marques (IMA/UFRJ)

Fernanda M. B. Coutinho (IMA/UFRJ)

Maria Zanin (DEMa/UFSCar)

Hélio Wiebeck (EPUSP)

Rosario E. S. Bretas (DEMa/UFSCar)

João Sinézio de C. Campos (FEQ/UNICAMP)

Sebastião V. Canevarolo Jr. (DEMa/UFSCar)

José Alexandrino de Sousa (DEMa/UFSCar)

Sívio Manrich (DEMa/UFSCar)



FOTODEGRADAÇÃO E ANÁLISE DO POLIETILENO: UMA ABORDAGEM NÃO CONVENCIONAL.

Dimitrios Samios¹, H. M. Heise², Joseane Valente Gulmine³, Paulo Roberto Janissek³

1 Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

2 Institute for Spectrochemistry and Applied Spectroscopy (ISAS)

3. Instituto Tecnológico do Laboratório Central de Pesquisa e Desenvolvimento – LACTEC
Centro Politécnico da UFPR – Cx. Postal 19067, CEP 81531-990 – Curitiba - PR.

Abstract

Various kind of polyethylene were degraded under UV-radiation and WOM condition. The changes in the samples were analysed by DSC, TGA, SEM, XRD and ATR-FTIR techniques. Modifications on hardness and density of the samples were also evaluated. The hardness and cristalinity are observed to increase as the ageing goes on, as well as the carbonyl content, related to different oxidation by-products. Using ATR-FTIR technique, the composition of different polymer layers were analysed from surface to 1.2 μm depth (low time exposition) and with microtomy, up to 50 μm , wich is the extension of material degraded after 400 h WOM conditions.

PALAVRAS -CHAVE

1. Polietileno; 2. Degradação; 3. FTIR-ATR; 4. Perfil

1. INTRODUÇÃO

Desde o advento da energia elétrica vários materiais foram desenvolvidos e aperfeiçoados para uso neste segmento. Dentre os materiais utilizados no recobrimento de cabos, o primeiro foi o PVC (1950) [1, 2, 3], mais tarde o PEBD e a partir da década de 60 o PEAD e o XLPE.

Embora a utilização do PE já ocorra há muito tempo, ainda existe grande demanda de metodologias que possibilitem uma avaliação do material e dos processos por ele suportados. A avaliação do material permite selecionar entre diversos tipos, aquele de melhor qualidade (melhor resposta às solicitações em serviço). O entendimento dos processos e alterações permite desenvolver materiais de melhor desempenho e ampla faixa de utilização.

O presente trabalho situa-se nesse contexto pois visa desenvolver uma metodologia para avaliar e qualificar materiais novos, bem como pesquisar falhas e alterações em materiais usados. Com esse objetivo, foram estudadas as variações químicas ocorridas nos processos de envelhecimento do polietileno, material utilizado em cabos elétricos protegidos, através de diversas técnicas de análise. Os resultados obtidos foram correlacionados, visando identificar os mecanismos de degradação, bem como avaliar com sensibilidade adequada materiais envelhecidos por processos normais de utilização ou através de técnicas de envelhecimento acelerado em laboratório.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados foram: Polietileno de Baixa Densidade (PEBD, 0,921 g/cm^3), Polietileno Baixa Densidade Linear (PEBDL, 0,924 g/cm^3) e Polietileno de Alta Densidade (PEAD 0,948 g/cm^3).

O envelhecimento das amostras foi realizado em câmara de Weather Ometer ATLAS CI65 segundo norma ASTM G26/94 [4] e em câmara de QUV Spray UV40 segundo a norma ASTM G56/96 [5].

Os métodos de análise empregados foram: medidas de densidade realizadas por empuxo em Isopropanol P.A. [6]; avaliação de dureza com durômetro MICROTTEST 720b-SB, tipo Shore D [7]; varreduras de DSC e TG a 5° C/min. em um NETZSCH STA 40S, de 20° a 300° C; medidas de difração de Raio-X no equipamento PHILIPS X' Pert MPM; microscopia eletrônica de varredura no aparelho PHILIPS XL30; avaliação da composição através de FTIR-ATR em um BOMEM DA8, ATR de ângulo variável com cristais de ZnSe e Ge, 128 varreduras com resolução de 2 cm^{-1} e apodização Bartlet (triangular).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. AVALIAÇÃO DA DENSIDADE

Valores coincidentes ($\Delta = 0,001$) aos da especificação técnica foram encontrados para as amostras. Nas amostras envelhecidas observou-se que a medida que aumentou o tempo de envelhecimento, aumentou a densidade, sugerindo um aumento na cristalinidade. O envelhecimento em UV provocou um aumento maior de densidade, para o mesmo tempo correspondente em WOM. A maior variação ocorre para os Polietilenos de baixa densidade inicial (menor cristalinidade), com maior conteúdo amorfo, portanto mais frágeis e propensos à oxidação.

3.2. AVALIAÇÃO DA DUREZA

Através das curvas da Fig. 1 pode-se observar que os valores das amostras envelhecidas são superiores ao da amostra nova. Estes dados sugerem que o processo de envelhecimento ocasiona, do ponto de vista macroscópico, uma maior compactação do material. Em estágios avançados essa compactação pode ser atribuída à alteração das regiões amorfas que são preferencialmente oxidadas e/ou reticuladas, diminuindo os espaços vazios (distância entre as cadeias). Esta compactação provoca tensões no material, que podem ocasionar uma ruptura do arranjo das cadeias, processo que começa a se tornar mais importante em estágios de maior envelhecimento, como é o caso do PEBD em QUV 800h (Fig. 1b). Como consequência, a dureza começa a diminuir pois o material se torna mais fácil de romper, oferecendo menor resistência mecânica [8].

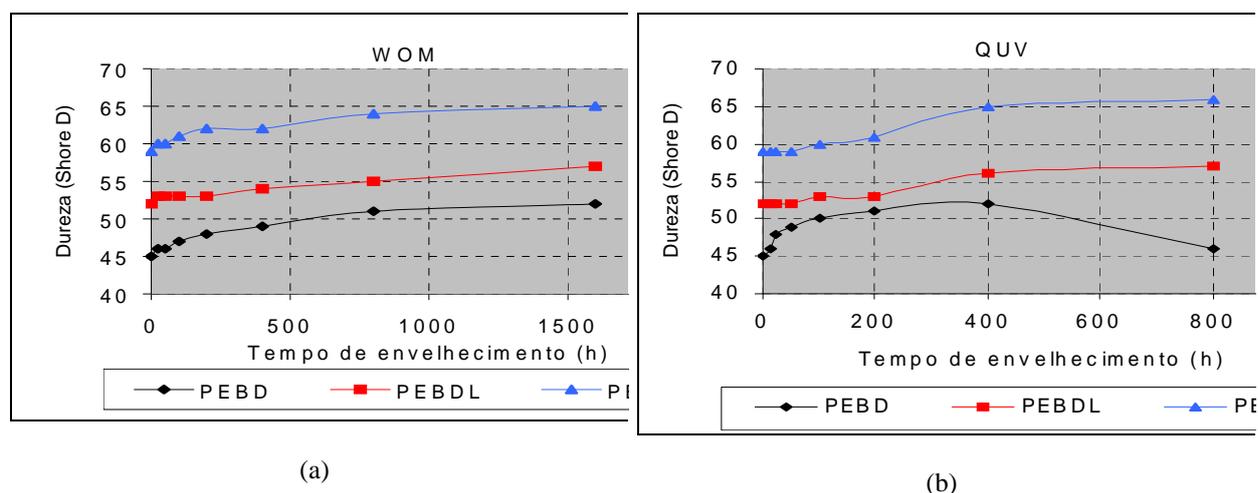
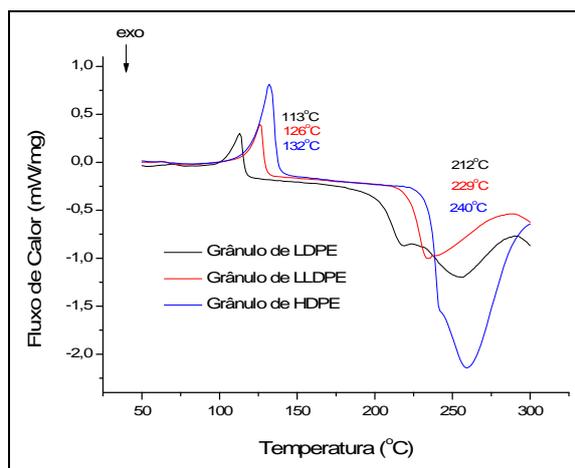


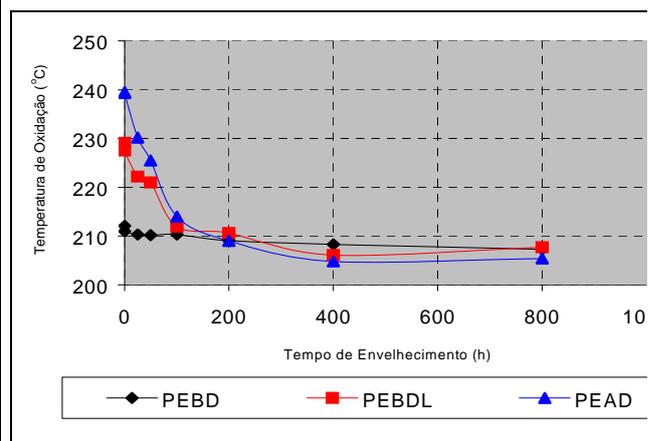
FIGURA 1: Mudanças na dureza do material, provocadas durante o envelhecimento: (a) WOM e (b) QUV.

3.3. ANÁLISES TÉRMICAS DE DSC E TG

Na Figura 2(a) estão representadas as curvas de DSC de diferentes tipos de polietileno novo e na Figura 2(b) a representação gráfica da variação da temperatura de oxidação dos diferentes tipos de PE, envelhecidos em WOM. A temperatura de oxidação foi tomada pela primeira derivada da curva de calorimetria diferencial, ocorrendo na região acima de 200°C . Cada polietileno tem seu comportamento característico, sendo a ordem de estabilidade térmica: $\text{PEAD} > \text{PEBDL} > \text{PEBD}$. Observa-se que a medida que os corpos de prova vão envelhecendo há uma diminuição da temperatura de oxidação (Fig. 2b), comprovando a fragilização do Polietileno com o envelhecimento. A variação da temperatura de oxidação cai rapidamente nos estágios iniciais de degradação (de 0 a 100h para WOM e 0 a 24h para QUV, não representado). O conteúdo cristalino (não representado), observado pelo pico de fusão, diminuiu nos tempos menores de exposição, seguido de aumento maiores tempos de envelhecimento. Nas análises termogravimétricas (não representadas), há um sutil ganho de massa observado nas curvas termogravimétricas, na região de termooxidação. Após este evento, o material começa a perder massa, sugerindo a formação de produtos voláteis. Esta perda vai diminuindo em corpos de prova mais envelhecidos.



(a)



(b)

FIGURA 2: (a) DSC das amostras - grânulos novos, (b) variação de temperatura de oxidação para envelhecimento em WOM (tomada pela 1ª derivada).

3.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

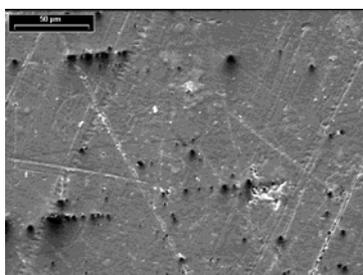
Através desta técnica foi determinada a porcentagem de cristalinidade do PEBD, baseando-se em métodos tradicionalmente utilizados [1, 9]. Ocorre um aumento no conteúdo cristalino com o envelhecimento, confirmando os resultados de densidade e DSC.

TABELA 1: Grau de cristalinidade das amostras de PEBD.

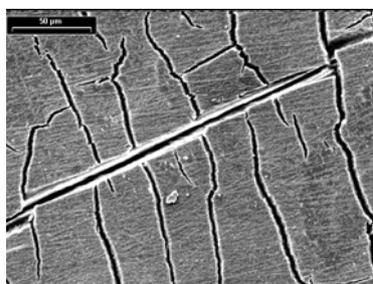
PEBD	2θ	Área 1	2θ	Área 2	2θ	Área 3	% crist.
novo	20,589	180,79	21,851	88,24	24,143	32,52	40,05
WOM 1600h	20,299	169,50	21,963	128,08	24,312	40,53	49,87

3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

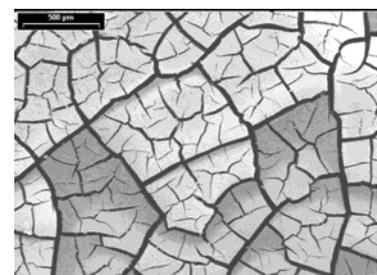
O material envelhecido em Weather Ometer apresenta certas protuberâncias (3a) indicando o início da degradação superficial que, no tempo de 1600 h de envelhecimento (3b), deram origem às fissuras e trincas em toda a porção dos corpos de prova analisados, indicando alto grau de degradação. Observa-se ainda que a reação de degradação inicia-se da superfície para o volume do material. No envelhecimento realizado em WOM houve uma propagação preferencial das microtrincas, sendo que com o corte de uma porção do material para prepará-lo para a microscopia, surgiram novas trincas maiores, perpendiculares às formadas pelo envelhecimento. No envelhecimento em QUV (Figura 3c) o material está bem mais avariado, formando uma espécie de mosaico com as rachaduras, sem demonstrar propagação preferencial, aparentemente.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 3: Micrografias das amostras de PEBD: (a) WOM 400 h, (b) WOM 1600 e (c) QUV 800 – magnificação 500x.

3.6. FTIR E REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (ATR)

3.6.1. ANÁLISE QUALITATIVA E ÍNDICE DE CARBONILA

Na Figura 4 são mostrados espectros de infravermelho comparando os tipos de envelhecimento. Na região em torno de 1714 cm^{-1} surge a banda referente ao grupamento carbonílico (oxidação). A medida que o tempo de envelhecimento aumenta, a intensidade dessa banda aumenta e vão surgindo ombros em torno de 1700 cm^{-1} , 1733 cm^{-1} e 1780 cm^{-1} . Estes ombros surgem a partir de 200h para o método em WOM (PEBD, PEBDL e PEAD) e 50h para o QUV (PEBD), 12h QUV (PEBDL e PEAD). Segundo a literatura [8, 10, 11, 12] podem se tratar, respectivamente, de ácidos carboxílicos, ésteres e/ou aldeídos e γ -lactonas. Pode-se salientar que no caso do envelhecimento com lâmpada de Xenônio acima de 400 h, além da banda de carbonila, surgiram algumas vibrações na região entre 1000 e 1300 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento da ligação C-O (1068 e 1131 cm^{-1} [12]), muito mais intensas que as observadas por envelhecimento em QUV. Alternativamente suspeitou-se da presença de sais na superfície de tais amostras, oriundas da água utilizada no borrifamento dentro da câmara. Esta hipótese parece plausível, pois com banhos em água deionizada com aquecimento e ultra-som houve uma diminuição significativa da intensidade das bandas nessa região. O não desaparecimento total de bandas nessa região é indicativo de que há absorção de ligação simples carbono-oxigênio (éteres, ésteres, álcoois e peróxidos). É interessante assinalar a sensibilidade da técnica de ATR na detecção das bandas em 1000-1300 cm^{-1} , pois a mesma amostra analisada por Transmitância não apresenta tais absorções (Fig. 4, espectro A, com a confecção de filme a partir de pedaços da placa envelhecida).

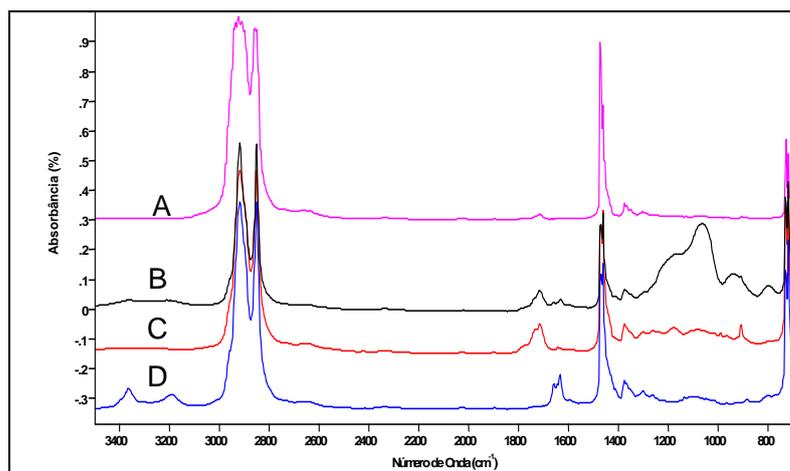


FIGURA 4: Comparação do PEBD novo (D), envelhecido pelas diferentes metodologias (C) QUV 200h e (B) WOM 400h, analisadas por ATR; e (A) filme de placa de WOM 400h.

O comportamento de cada tipo de Polietileno nos diferentes envelhecimentos acelerados pode ser comparado em termos de produtos de oxidação formados. Estes produtos são diretamente relacionados com o índice de carbonila, representado na Fig. 5. Na câmara de QUV é bem mais intenso o envelhecimento, ocorrendo na metade dos tempos do WOM. Os três polímeros têm comportamentos distintos, sendo a ordem de estabilidade: PEAD > PEBDL > PEBD.

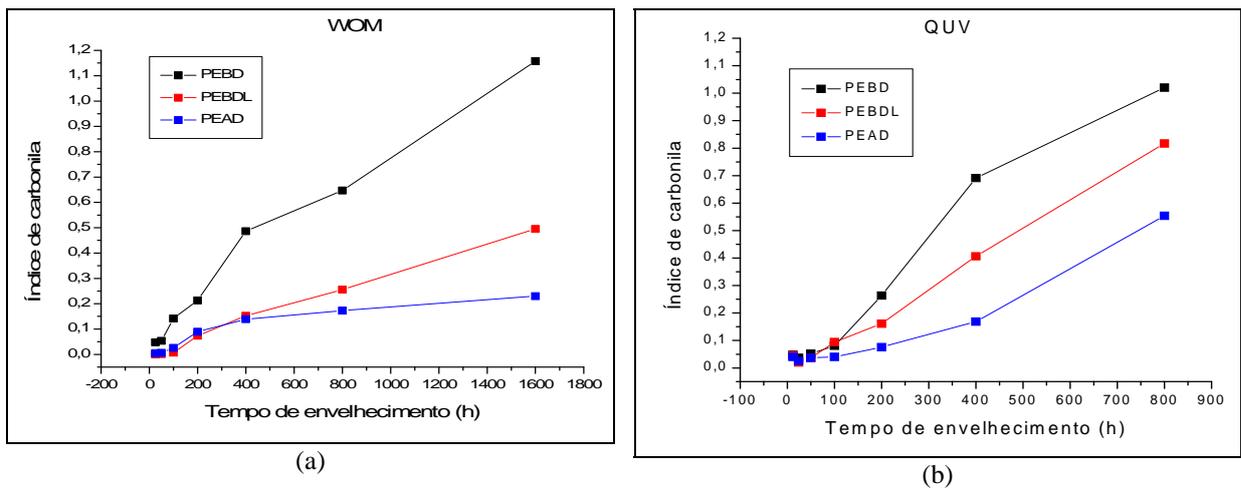


FIGURA 5: Comportamento dos três tipos de Polietileno frente aos envelhecimentos acelerados.

3.6.2. ANÁLISE DO PERFIL: ALCANCE DA DEGRADAÇÃO NO POLÍMERO

A técnica de ATR com ângulo variável foi utilizada para avaliar as diferenças entre a superfície e camadas mais internas das amostras envelhecidas. Com o emprego de dois tipos de cristais (ZnSe e Ge), e ângulos de 35° a 55°, foi possível avaliar camadas de 0,2 a 1,2 μm . A discussão teórica é razoavelmente extensa e foge ao escopo deste trabalho. Os resultados estão apresentados na Fig. 6, indicando claramente que, especialmente em condições mais brandas (menores tempos de envelhecimento) é possível identificar a que profundidade (extensão) que o material foi alterado.

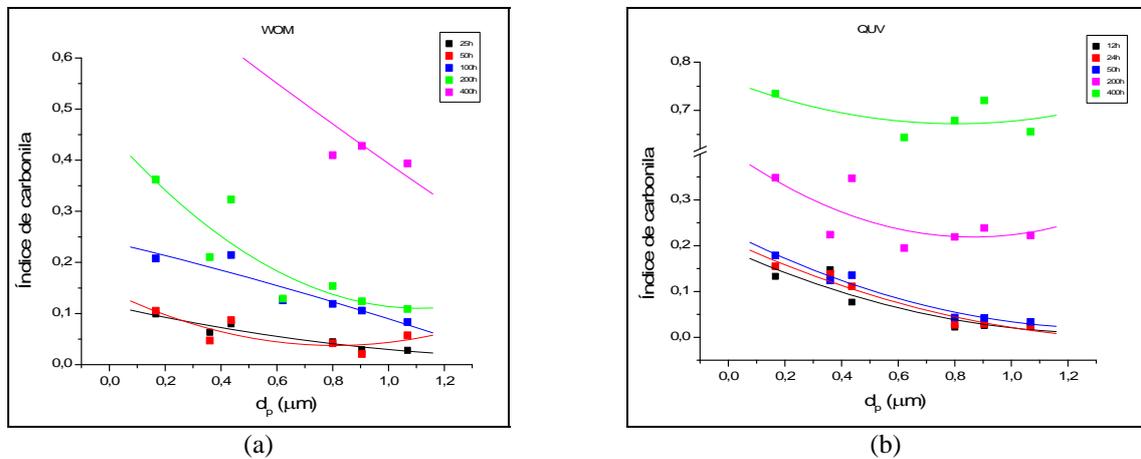


FIGURA 6: Perfil de envelhecimento para os dois processos: (a) WOM e (b) QUV.

Para amostras mais envelhecidas a degradação ocorre além da faixa de alcance do ATR. Nesse caso, a microtomia pode ser utilizada, conforme mostrado na Fig. 7, que relaciona as duas técnicas utilizadas para a amostra envelhecida 400h em WOM. É digno de nota que esta amostra foi representada apenas parcialmente na Fig. 6a, para não prejudicar a visualização das demais curvas. Conforme salientado, nesse caso é possível evidenciar produtos de degradação em profundidades de até 50 μm , 50 vezes a faixa de alcance do ATR.

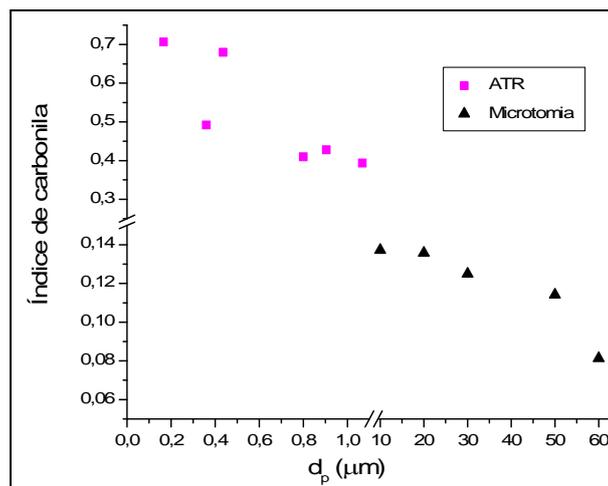


FIGURA 7: Perfil de oxidação do PEBD envelhecido por WOM durante 400h.

CONCLUSÕES

Diversas técnicas para avaliar a degradação do PE, envelhecido em diferentes condições foram utilizadas. Os dados obtidos foram correlacionados, obtendo-se um entendimento bastante amplo das alterações ocorridas no material, em termos de morfologia e composição.

As técnicas de Difração de Raio-X e DSC, comprovaram o aumento na cristalinidade pelo aumento dos picos cristalinos (Raio-X) e entalpia de fusão (DSC). Essas mudanças ainda levam, pelo ponto de vista morfológico, à grandes tensões superficiais do material que com o aumento da degradação, mostra-se trincado, como foi visto pelas micrografias de MEV.

Do ponto de vista químico, surgiram produtos de degradação evidenciados por FTIR, como sendo, muito provavelmente, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres e/ou aldeídos e γ -lactonas. Nos estágios iniciais formam-se cetonas, que vão sendo, posteriormente, oxidadas aos demais produtos. Além disso, há formação de grupos vinila e vinilideno.

Essas mudanças químicas acarretam em mudanças físicas. Observou-se aumento na densidade e na dureza das amostras. Isso sugere que os materiais estão se organizando pela presença desses grupos polares, cisões que conferem maior mobilidade às cadeias.

Por FTIR, DSC e densidade foi possível caracterizar e diferenciar os três tipos de Polietilenos estudados. É interessante salientar que cada tipo de Polietileno tem seu comportamento particular. Nas condições utilizadas a ordem de estabilidade segue: PEAD > PEBDL > PEBD.

A técnica de ATR permite avaliar a extensão (profundidade) da degradação nos estágios iniciais, sem a preparação das amostras. Para amostras mais envelhecidas, é necessário prepará-las, como por exemplo, por microtomia, para posterior análise por FTIR. O resultado das duas técnicas utilizadas na mesma amostra, correlacionaram muito bem, fornecendo a composição das diferentes camadas.

REFERÊNCIA:

- [1] CARON, Luiz Eduardo. **Correlação entre o comportamento mecânico, elétrico e térmico e o teor de Negro de Fumo em PEDB Reticulado (XLPE)**. São Carlos, 1996. Dissertação (Mestrado em Química) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos.
- [2] ROSS, R. Composition, structure and growth of water trees in Polyethylene. **KEMA Scientific and Technical Reports**, v. 8, n. 4, p. 209-271, 1990.
- [3] STEENNIS, E. F., KREUGER, F. H. Water treeing in Polyethylene cables - Review. **IEEE - Transactions on Electrical Insulation**, v. EI-25, n. 5, p. 989-1028, 1990.
- [4] AMERICAN STANDARDS FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Practice for Operating Light-Exposure Apparatus (Xenon-Arc Type) with and without Water for Exposure of Nonmetallic Materials**, G26. Easton, 1994.
- [5] AMERICAN STANDARDS FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Practice for Operating Light- and Water-Exposure Apparatus (Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials**,

G53. Easton, 1996.

[6] AMERICAN STANDARDS FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*, D792. Easton, 1991.

[7] AMERICAN STANDARDS FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness*, D2240. Easton, 1991.

[8] GONZALEZ-VALADEZ, A.; CERVANTES-UC, J. M.; VELEVA, L. Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test. *Polymer Degradation and Stability*, v. 63, p. 253-260, 1999.

[9] HAN, Seong Ok; LEE, Dong Won; HAN, Oc Hee. Thermal degradation of crosslinked high density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, v. 63, p. 237-243, 1999.

[10] KHABBAZ, Farideh; ALBERTSSON, Ann-Christine; KARLSSON, Sigbritt. Trapping of volatile low molecular weight photoproducts in inert and enhanced degradable LDPE. *Polymer Degradation and Stability*, v. 61, p. 329-342, 1998.

[11] KHABBAZ, Farideh; ALBERTSSON, Ann-Christine; KARLSSON, Sigbritt. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 63, p. 127-138, 1999.

[12] SETNESCU, Radu; JIPA, Silviu; OSAWA, Zenjuro. Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins - I. Thermal- induced degradation of additive-free polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, v. 60, p. 377-383, 1998.

AGRADECIMENTO:

COPEL (bolsa), OPP (amostras), Profissionais do LACTEC (experimentos e discussões), Prof^ª. Sonia Sawadzki (discussões e materiais), Prof^ª. Carla Wanderer (experimentos de microtomia).