

Guilherme Cybis Pereira

**ESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE
POLI(TEREFTALATO DE BUTILENO) REFORÇADO COM
FIBRAS DE VIDRO SUBMETIDO A ENSAIOS DE
ENVELHECIMENTO TERMOQUÍMICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Pereira, Guilherme

Estrutura e Propriedades Mecânicas de Poli(Tereftalato de Butileno) Reforçado com Fibras de Vidro Submetido a Ensaios de Envelhecimento Termoquímico / Guilherme Pereira ; orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra - Florianópolis, SC, 2016.

132 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Envelhecimento de polímeros. 3. Compósito. 4. Degradação. 5. Difusão. I. Mariz de Oliveira Barra, Guilherme. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Guilherme Cybis Pereira

**ESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE
POLI(TEREFTALATO DE BUTILENO) REFORÇADO COM
FIBRAS DE VIDRO SUBMETIDO A ENSAIOS DE
ENVELHECIMENTO TERMOQUÍMICO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 10 de Junho de 2016.

Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Orientador

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Rogério Gomes Araujo
Centro Universitário SOCIESC

Profa. Dra. Claudia Merlini
Universidade Federal de Santa Catarina / Blumenau

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Alice e Fernando, ambos professores titulares da UFSC, pelo apoio e carinho inesgotáveis durante todos os momentos da minha vida. Pelo ensino através do exemplo, paciência e sem jamais impor qualquer tipo de opinião ou crença, sempre deixando seus filhos escolherem o caminho a seguir e fornecendo o melhor aconselhamento possível.

Agradeço ao meu irmão, Felipe, que me ensinou desde cedo os valores da partilha, da confiança, da competição, e, mais recentemente, da luta e do respeito ideológicos. Te desejo muito sucesso nesse novo período de estudos em Paris com a Julia.

Aos meus avós, Walter, Theresinha (*in memoriam*), Manuel (*in memoriam*) e Veronica, que sempre prezaram muito pela educação e pelos estudos – três deles foram professores universitários também. Apesar de morarem em Porto Alegre, a distância foi compensada pela intensidade dos momentos que passamos juntos, ao passo que a cada dia sinto mais gratidão e admiração por eles.

À Nathalia, minha namorada, pelo amor, vivacidade e energia com que motiva todos os meus projetos e alegra nossos momentos juntos. Pelas semelhanças que nos unem e pelas diferenças que nos fazem aprender tanto, grande parte das minhas conquistas não existiriam sem você. Também agradeço à família dela, principalmente à Eliana e ao Paulo, pelo carinho e pelos valores que prezam e que passam para os filhos, como o amor pela família, a integridade e o trabalho.

Ao meu padrinho e minha madrinha, Manuel e Beatriz, que sempre me apoiaram, tanto no esporte profissional quanto na vida acadêmica, e que me apoiam até hoje em todas as minhas decisões.

Aos meus tios, tias, primos e primas, pelo excepcional convívio familiar, mesmo que muitas vezes breves, mas que tanto me alegram e me fazem bem.

Agradeço ao meu orientador, professor Guiga, pelos ensinamentos, tanto sobre polímeros quanto sobre os mais diversos assuntos, mas principalmente pela amizade criada ao longo desses 7 anos de UFSC – parceria de viagens, congressos, competições e até surf nas horas vagas.

Também gostaria de agradecer aos meus colegas do Labmat, que de uma maneira ou de outra contribuíram para o meu desenvolvimento profissional e pessoal. Sem dúvida nenhuma este laboratório é um centro referência no Brasil em geração de conhecimento e desenvolvimento tecnológico através da pesquisa na área de engenharia de materiais.

Porém, muito mais importante – e razão pela qual consegue tudo isso –, é um local ímpar em termos de pessoas inteligentes, esforçadas, prestativas e amigas, que são os reais ativos dessa instituição. Por isso parabeno aos professores Klein, Sônia, Daniel, Cristiano, e tantos outros que se dedicam e fazem do Labmat este exemplo de gestão e excelência técnica. Além disso, queria prestar um agradecimento especial aos meus companheiros de equipe da área de polímeros: ao Felipe, que esteve comigo me orientando e apoiando desde o início, e com o qual tive a oportunidade de aprender não só sobre polímeros, mas também sobre gestão, liderança e empreendedorismo; e aos meus estagiários Daniel, Luca e Carol, que muito se dedicaram e me ajudaram com as atividades do projeto, e me fizeram ter plena consciência, pela primeira vez na minha vida, que naquele momento eu era responsável por algo que eu não conseguiria fazer sozinho.

Agradeço à UFSC, universidade pública federal, que me deu oportunidade de ter uma formação superior em uma instituição de excelência na minha área de estudos, além do aprendizado tácito de diversos valores fundamentais da vivência em sociedade.

Aos membros da banca examinadora, professores Alfredo, Rogério e Cláudia, pela competência e pela pertinência nos assuntos abordados, trazendo discussões de elevado nível intelectual, e, sem dúvida, pela contribuição para a finalização do trabalho.

Agradeço ainda a todos os meus amigos – da Escola da Ilha, do Energia, da vela, da UFSC, do intercâmbio, do trainee, enfim, da vida –, dos quais a amizade eu prezo muito e que são parte importantíssima da minha vida. Faço um agradecimento especial aos meus dois amigos mais antigos, o Rafa e o Juan, que apesar dos rumos diferentes tomados por cada um, sempre que nos encontramos parece que o tempo não passou.

Por fim, fica a saudade – de todos que eu agradeço aqui –, prezo pela escolha de viver como cidadão do mundo e buscar novas experiências, mas que ao mesmo tempo me alegra pois sei que vou ter pessoas queridas aonde quer que eu for e sempre que eu voltar para casa.

“Prediction is very difficult, especially about the future.”
(BOHR, NIELS)

RESUMO

O emprego de polímeros termoplásticos reforçados na indústria de refrigeração vem mostrando um grande potencial em termos de ganho de eficiência, devido a fatores como redução de peso, amortecimento de vibrações, isolamento térmico e elétrico, menor susceptibilidade a corrosão e possibilidade de projetos de formas complexas quando comparado com materiais metálicos. Poliésteres aromáticos, como o poli(tereftalato de butileno) (PBT), são bons candidatos para a elaboração de projetos de conversão metal - polímero. A utilização de polímeros para aplicações citadas, no entanto, ainda é limitada devido à falta de conhecimento com relação ao comportamento de longo prazo quando em contato com ambientes químicos agressivos. Portanto, foi proposto estudar e relacionar propriedades mecânicas com estrutura de um compósito de PBT comercial, envelhecido em ambientes tipicamente encontrados no interior de compressores herméticos. No presente trabalho, amostras de PBT reforçado com fibras de vidro curtas foram submetidas a ensaios de imersão em 140, 160 e 180°C durante 28 dias, em duas misturas de refrigerante/lubrificante, além de um terceiro ambiente inerte, utilizado como controle. A cinética de difusão foi avaliada através do controle periódico da variação de massa das amostras, em que foram observados ganhos de massa de 1,2-1,6% em ambiente A e 1,0-1,4% em ambiente B, variando em função da temperatura. As curvas de absorção apresentaram comportamento Fickiano, com exceção dos ensaios realizados a 180°C, onde ocorre perda de massa após a saturação devido, provavelmente, à solubilização e extração de oligômeros. O efeito do envelhecimento foi investigado a partir de ensaios de flexão 3-pontos. Neste aspecto, o ambiente A a 180°C foi o mais agressivo, sendo responsável pela redução de 40% no alongamento máximo, 47% na resistência à flexão e 19% no módulo elástico. Os ambientes B e C provocaram variações menores, supostamente relacionadas a efeitos de envelhecimento físico, plastificação e aumento no grau de cristalinidade. Ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) comprovaram o aumento no grau de cristalinidade das amostras envelhecidas em todas as condições. Imagens da superfície de fratura obtidas por microscopia

eletrônica de varredura (MEV) permitiram analisar o mecanismo de falha predominante. Além disso, observou-se que as amostras envelhecidas em ambiente A apresentaram pouca ou nenhuma deformação plástica localizada. Espectroscopia de infravermelho (FTIR) comprovou a presença do óleo na estrutura química do PBT, e foi proposto um método para a comparação do grau de cristalinidade a partir da razão entre as bandas de absorvância $A_0(1458\text{ cm}^{-1})/A_0(956\text{ cm}^{-1})$. Ao final do trabalho, concluiu-se que estudos desta natureza são extremamente importantes para a compreensão dos fenômenos envolvidos no envelhecimento de polímeros, possibilitando a criação de critérios de análise mais assertivos.

Palavras-chave: PBT, compósito, envelhecimento, degradação, difusão, cristalinidade.

ABSTRACT

The use of reinforced thermoplastic polymers in the refrigeration industry shows a huge potential in terms of efficiency improvement, due to issues like weight reduction, vibrational damping, thermal and electrical insulation, less susceptibility to corrosion and allowance of project of complex shapes when compared to metallic materials. Aromatic polyesters, like polybutylene terephthalate (PBT), are good candidates for the elaboration of metal - polymer conversion projects. The application of polymers in the above mentioned cases, however, is still limited by the lack of knowledge regarding their long-term behavior in contact with aggressive environments. Therefore, it was proposed to study and relate mechanical properties and structure of a commercial PBT composite, aged in environments typically found inside hermetic compressors. In the present work, short glass fiber reinforced PBT samples were subjected to immersion tests in 140, 160 and 180°C during 28 days, in two refrigerant/lubricant mixtures, and a third inert control environment. Diffusion kinetics were addressed by a periodic control of samples weight, and it was observed mass variation of 1,2-1,6% in environment A and 1,0-1,4% in environment B, varying depending on test temperature. Most diffusion curves follow Fickian behavior, except those from tests conducted at 180°C, in which occurs mass loss after saturation, probably due to solubilization and extraction of oligomers. Aging effect was investigated by 3-point bending tests. By these means, environment A was the most aggressive, being responsible for the reduction of 40% in maximum strain, 47% in maximum stress and 19% in elastic modulus. Environments B and C induced minor variations, supposedly related to physical aging, plasticization and increase in crystallinity. Differential scanning calorimetry (DSC) analyses proved the degree of crystallinity increase for all aged samples. Imaging analyses through scanning electronic microscopy (SEM) technique allowed observation of the predominant fracture mechanism. Moreover, it was noticed that samples aged in environment A presented few or no localized plastic deformation at all. Infrared (FTIR) enabled proving the presence of oil absorbed in PBT chemical structure, and it was proposed a method for comparing

degree of crystallinity, based on the absorbance bands ratio $A_0(1458 \text{ cm}^{-1})/A_0(956 \text{ cm}^{-1})$. At the end, it was concluded that studies like this are extremely important to our comprehension of the involved phenomena in polymer aging, allowing the creation of more assertive analyses criteria.

Key-words: PBT, composite, aging, degradation, diffusion, crystallinity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenho representativo mostrando os componentes internos e a localização do óleo lubrificante e do fluido refrigerante em um compressor hermético. Fonte: http://www.embraco.com/	26
Figura 2: Gráfico esquemático da variação de uma propriedade aleatória em função do tempo durante um ensaio de envelhecimento.	32
Figura 3: Comportamento de fluência de um polímero submetido a uma tensão constante em ar e imersa no líquido de teste (HULME, 2012). .	34
Figura 4: Gráfico logarítmico do modelo de Arrhenius para um determinado sistema de polímeros isolantes elétricos (NELSON, 1971).	36
Figura 5: Gráfico de Arrhenius de tempo de vida em função da temperatura (NELSON, 1971).	36
Figura 6: Ensaios de TGA em diferentes taxas de aquecimento, mostrando onde as curvas cruzam a reta do grau de conversão constante, neste caso 5% (ASTM, 2013).....	38
Figura 7: Gráfico linear de $\log(\beta)$ em função de $1000/T$, que fornece a energia de ativação do processo a partir da inclinação da reta (ASTM, 2013).	38
Figura 8: Representação esquemática do TTSP, usado para transformar segmentos de curvas de relaxação de tensões em uma curva-mestra para um intervalo de tempo maior (GUEDES, 2011).	40
Figura 9: Estrutura química da unidade de repetição do poli(tereftalato de butileno).	45
Figura 10: Células unitárias da estrutura cristalina do PBT: (a) forma α ; (b) forma β (RADUSCH, 2002).....	47
Figura 11: Fator de perda, $\tan(\delta)$ em função da temperatura para amostras de PBT isotrópicas ($\lambda=1$) e com cadeias orientadas ($\lambda=3,3$). Frequência de ensaio: 1 Hz (RADUSCH, 2002).	49
Figura 12: Mecanismo de hidrólise do PBT (EIPPER, 2008).....	51
Figura 13: Mecanismo de hidrólise de um poliéster aromático a partir de sensitização da carbonila da própria cadeia por grupos terminais ácidos (BELLENGER, 1995).....	52
Figura 14: Mecanismo proposto para degradação térmica do PET e do PBT (MONTAUDO, 1993).....	53
Figura 15: Esquema completo da degradação térmica do PBT até os produtos finais (MIKITAIEV, 2006).....	53

Figura 16: Concentração de grupos terminais [COOH] no PBT em função do tempo nas temperaturas de (1) 245°C, (2) 255°C, (3) 265°C e (4) 270°C (MIKITAEV, 2006).	54
Figura 17: Concentração de grupos terminais [COOH] no PBT em função do tempo (1) em presença de oxigênio e (2) em vácuo a 270°C (MIKITAEV, 2006).	54
Figura 18: Reação genérica da reação de transesterificação (alcoólise).	55
Figura 19: Estrutura química do óleo poliéster RL10H (mistura 75% RL7H / 25% RL22H).	57
Figura 20: Estrutura química do óleo mineral linear alquilbenzeno (LAB).	57
Figura 21: Estrutura química do fluido refrigerante tetrafluoroetano (R134a).	58
Figura 22: Estrutura química do fluido refrigerante isobutano (R600).	58
Figura 23: Organograma da estrutura dos ensaios de envelhecimento.	59
Figura 24: Gráfico de condições definidas no DOE.	60
Figura 25: Autoclave utilizada para a realização dos ensaios de envelhecimento.	63
Figura 26: Bancada de ensaios de envelhecimento em autoclave em funcionamento.	64
Figura 27: Dispositivo de aplicação de tensão (a) não tensionado; (b) aplicando tensão de flexão à amostra.	65
Figura 28: Gráfico das medições de massa das amostras injetadas.	71
Figura 29: Resultados de variação de massa versus tempo, dos ensaios de absorção de óleo em ambiente A em três diferentes temperaturas: 140, 160 e 180°C.	73
Figura 30: Resultados de variação de massa versus tempo, dos ensaios de absorção de óleo em ambiente B em três diferentes temperaturas: 140, 160 e 180°C.	74
Figura 31: Limite de saturação em função da condição de envelhecimento em ambiente A e B.	76
Figura 32: Coeficiente de difusão em função da condição de envelhecimento em ambiente A e B.	77
Figura 33: Curvas tensão x deformação para amostras de PBT30FV envelhecidas durante 28 dias a 180°C em ambiente A, B e C (este último, somente por 14 dias).	79
Figura 34: Curvas tensão vs deformação para amostras de PBT30FV envelhecidas durante 28 dias em ambiente A, a 140, 160 e 180°C.	81

Figura 35: Curvas tensão vs deformação para amostras de PBT30FV envelhecidas durante 28 dias em ambiente B, a 140, 160 e 180°C.	81
Figura 36: Módulo elástico em função da condição de envelhecimento.	81
Figura 37: Curvas tensão x deformação dos ensaios de envelhecimento realizados em ambientes A, B e C a 180°C, com e sem aplicação de tensão.....	82
Figura 38: Resultados de DSC para amostras de PBT30FV virgem e envelhecidas em ambiente A nas temperaturas de 140, 160 e 180°C. ..	83
Figura 39: Gráfico de barras do grau de cristalinidade das amostras em função da temperatura, para ensaios de envelhecimento no ambiente A.	84
Figura 40: Exemplo do procedimento de desconvolução de picos sobrepostos com o software OriginLab 9.....	85
Figura 41: Resultados de DSC para as amostras virgens e envelhecidas em ambiente A, B e C, a 180°C.	86
Figura 42: TGA/DTA de amostra de óleo poliéster RL10H puro.	87
Figura 43: Temperaturas de fusão dos picos I e II.	88
Figura 44: Efeito do recozimento sobre os picos de fusão do PBT virgem.	88
Figura 45: Comparação do efeito do envelhecimento durante 14 dias entre os ambientes A e C.....	90
Figura 46: Comparação do efeito do envelhecimento durante 28 dias entre os ambientes A e B.....	90
Figura 47: Termogramas de DSC das amostras envelhecidas a 180°C durante 28 em ambientes A e B.....	92
Figura 48: Diferentes regiões com características de mecanismos de falha distintos para o PBT30FV virgem. Aumento de 50x e 1.000x no detalhe.	93
Figura 49: Micrografia da região dotada de deformação plástica, com descolamento de fibras na superfície de fratura, amostra virgem. Aumento de 200x.....	94
Figura 50: Micrografia da região com aspecto de rompimento por clivagem, amostra virgem. Aumento de 200x.....	95
Figura 51: Micrografia da região de transição entre descolamento de fibras (a) e clivagem (b), amostra virgem. Aumento de 500x.	95
Figura 52: Micrografia da região de deformação plástica, amostra B_180. Aumento de 200x.	96
Figura 53: Micrografia da região de deformação plástica, amostra C_180. Aumento de 200x.	96

Figura 54: Micrografia da região de rompimento por clivagem, amostra B_180. Aumento de 200x.	96
Figura 55: Micrografia da região de rompimento por clivagem, amostra C_180. Aumento de 200x.	96
Figura 56: Micrografia da região com maior indício de deformação plástica e descolamento de fibras, onde pode ter se iniciado a falha, amostra A_180. Aumento de 200x.	97
Figura 57: Micrografia da região de rompimento por clivagem, amostra A_180. Aumento de 200x.	98
Figura 58: Interface matriz/fibra na região de rápida propagação de trinca, amostra virgem. Aumento de 1000x.	99
Figura 59: Interface matriz/fibra na região de rápida propagação de trinca, amostra A_180. Aumento de 1000x.	99
Figura 60: Interface matriz/fibra na região de rápida propagação de trinca, amostra B_180. Aumento de 1000x.	99
Figura 61: Interface matriz/fibra na região de rápida propagação de trinca, amostra C_180. Aumento de 1000x.	99
Figura 62: Espectros de FTIR das amostras virgens (REF), envelhecidas a 180°C em ambiente A (A_180), B (B_180) e C (C_180).	100
Figura 63: Espectros de FTIR das amostras envelhecidas a 180°C em ambiente A (A_180) e do óleo RL10H puro.	101
Figura 64: Faixa do espectro de FTIR onde se observam as bandas relacionadas a ligação C=O.	102
Figura 65: Gráficos da desconvolução das bandas sobrepostas na faixa entre 1800–1600 cm ⁻¹	102
Figura 66: Espectros de FTIR das amostras envelhecidas a 180°C em ambiente B (B_180) e do óleo mineral LAB 240A puro.	103
Figura 67: Aumento das bandas relacionadas à fase cristalina do tipo α em função do tempo de envelhecimento.	104
Figura 68: Redução das bandas relacionadas à fase amorfa em função do tempo de envelhecimento.	104
Figura 69: Acompanhamento do grau de cristalinidade a partir da razão $A_0(1458\text{ cm}^{-1})/A_0(956\text{ cm}^{-1})$ em função do tempo, para uma amostra envelhecida em ambiente A a 180°C.	105
Figura 70: Razão das áreas das absorvâncias entre as bandas 1458 e 956 cm ⁻¹ , relacionadas à porção cristalina e amorfa, respectivamente, para as diferentes condições de envelhecimento.	106
Figura 71: Mecanismo proposto de quebra de cadeia a partir de reações de transesterificação do tipo alcoólise.	108

Figura 72: Mecanismo de degradação térmica de óleos ésteres (SHUBKIN, 1993).	109
Figura 73: Estimativa de vida calculada pelo método OFW para o PBT para as condições testadas. No detalhe, resultados analisados somente na faixa de temperaturas de interesse.	110
Figura 74: Perda de massa em ensaio isotérmico a 260°C.	112
Figura 75: Tabela completa com os resultados de variação dimensional e absorção dos 23 polímeros testados por Cavestri em contato com óleo poliéster e R134a [2] (PBT na linha 18).	129
Figura 76: Tabela completa com os resultados dos ensaios mecânicos dos 23 polímeros testados por Cavestri em contato com óleo poliéster e R134a [2] (PBT na linha 18).	130
Figura 77: Curvas isoconversionais de TGA de amostras virgens em diferentes taxas de aquecimento.	131
Figura 78: Curvas isoconversionais de TGA de amostras A_180 em diferentes taxas de aquecimento.	131
Figura 79: Curvas isoconversionais de TGA de amostras B_180 em diferentes taxas de aquecimento.	132
Figura 80: Curvas isoconversionais de TGA de amostras C_180 em diferentes taxas de aquecimento.	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Padrão de nomenclatura para as condições de ensaio.	61
Tabela 2: Resultados das rodadas de validação para o cálculo do desvio padrão dos processos.	72
Tabela 3: Comparação dos resultados das amostras envelhecidas em ambiente A sem e com a presença de umidade no óleo.	73
Tabela 4: Resultados dos ensaios de absorção de óleo em autoclave....	75
Tabela 5: Resultados dos ensaios mecânicos das amostras de PBT30FV.	78
Tabela 6: Resultados dos ensaios de DSC para avaliação do efeito da temperatura.	83
Tabela 7: Resultados de DSC para avaliação do efeito do ambiente. ...	89
Tabela 8: Energias de ativação para degradação térmica com critério de falha de 5%.....	109
Tabela 9: Valores de estimativa de vida calculados pelo modelo OFW e experimentais, em horas.	111

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Absorbância
$(\Delta m)_\infty$	Varição de massa no equilíbrio; Ponto de saturação
$(\Delta m)_t$	Varição de massa em um tempo t
a_T	Fator de deslocamento
b	Aproximação de Doyle
D	Coefficiente de difusão
dC/dx	Gradiente de concentração
E	Módulo elástico
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
E_a	Energia de ativação
F	Força aplicada
h	Espessura
J	Fluxo difusivo
L	Espaçamento entre apoios
l	Largura
R	Constante universal dos gases
T	Transmitância
t	Tempo
T	Temperatura absoluta
T_0	Temperatura de referência
$\tan(\delta)$	Fator de perda
T_c	Temperatura de cristalização
T_c	Temperatura do ponto de conversão constante
t_f	Tempo de vida
T_f	Ponto de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_β	Temperatura de transição secundária
α	Conformação cristalina <i>gauche-trans-gauche</i>
α	Conversão constante; Critério de falha
β	Conformação cristalina <i>100% trans</i>
β	Taxa de aquecimento
δ	Deslocamento do travessão
ΔH_f	Entalpia de fusão observada
ΔH_f°	Entalpia de fusão do polímero 100% cristalino
ε	Deformação
λ	Fator de orientação molecular
σ_a	Desvio padrão entre amostras
σ_f	Resistência à flexão
σ	Desvio padrão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
1.1	OBJETIVOS.....	27
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	28
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1	ENVELHECIMENTO DE POLÍMEROS.....	29
2.1.1	Tipos de envelhecimento.....	29
2.1.2	Principais variáveis que influenciam no envelhecimento.....	31
2.1.3	Métodos clássicos de ensaios de envelhecimento em polímeros.....	32
2.1.4	Aceleração dos ensaios.....	34
2.1.4.1	Modelo de Arrhenius.....	35
2.1.4.2	Cinética de degradação térmica pelo método Ozawa-Flynn-Wall (OFW).....	37
2.1.4.3	Princípios de superposição.....	39
2.1.5	Caracterização do envelhecimento em polímeros.....	41
2.2	POLI(TEREFTALATO DE BUTILENO).....	45
2.2.1	Propriedades.....	45
2.2.2	Mecanismos de degradação.....	50
2.2.2.1	Degradação hidrolítica.....	50
2.2.2.2	Degradação térmica.....	52
2.2.2.3	Transesterificação.....	55
2.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	55
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS NOS ENSAIOS DE ENVELHECIMENTO.....	57
3.2	ORGANOGRAMA.....	58
3.3	DEFINIÇÃO DE CONDIÇÕES.....	60
3.4	FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	61
3.5	ENSAIOS DE ENVELHECIMENTO.....	62
3.5.1	Envelhecimento em autoclave.....	62
3.5.2	Envelhecimento em forno tubular.....	64
3.5.3	Variabilidade dos processos de envelhecimento.....	65
3.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	66
3.6.1	Quantificação da Absorção de Óleo por Variação de Massa.....	66

3.6.2	Ensaio Mecânico de Flexão 3-Pontos	66
3.6.3	Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura (DSC)	67
3.6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	68
3.6.5	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	68
3.6.6	Análise Termogravimétrica (TGA) pelo método Ozawa-Flynn-Wall (OFW)	69
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1	FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS	71
4.2	VARIABILIDADE DOS PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO	72
4.3	ENSAIOS DE ABSORÇÃO DE ÓLEO EM AUTOCLAVE	73
4.3.1	Efeito do ambiente / temperatura	73
4.3.2	Efeito da tensão	77
4.4	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR ENSAIOS DE FLEXÃO 3-PONTOS	78
4.5	ANÁLISE DAS FASES CRISTALINAS ATRAVÉS DE DSC	82
4.5.1	Efeito da temperatura	82
4.5.2	Efeito do ambiente / tempo	89
4.6	ANÁLISE DA MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE FRATURA	92
4.7	MODIFICAÇÕES E INTERAÇÕES QUÍMICAS ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR ATR	99
4.7.1	Análise da presença de óleo nas amostras	100
4.7.2	Análise da cristalinidade	103
4.7.3	Análise de grupos terminais	106
4.8	ESTIMATIVA DE VIDA ATRAVÉS DE ANÁLISES DE TGA PELO MÉTODO OFW	109
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	113
5.1	CONCLUSÕES	113
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	116
	REFERÊNCIAS	119
	APÊNDICE A – TABELAS DE RESULTADOS DO ESTUDO DE CAVESTRI [2]	129
	APÊNDICE B – CURVAS ISOCONVERSIONAIS DE TGA	131

1 INTRODUÇÃO

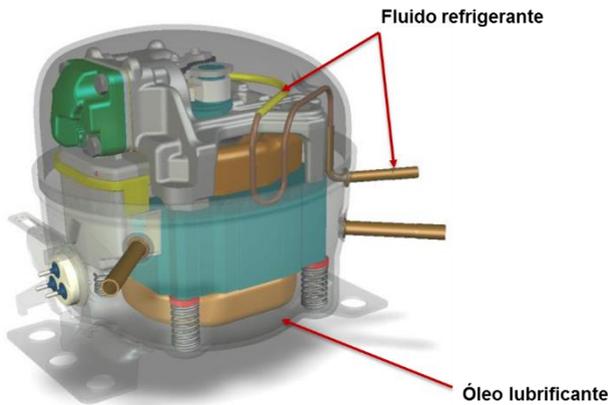
Os polímeros, na sua grande maioria, são tipicamente empregados na fabricação de produtos descartáveis e/ou que tenham curto período de vida. Porém, é uma tendência mundial que estes materiais venham sendo cada vez mais utilizados na indústria de bens de consumo duráveis, inclusive na automobilística e aeronáutica [1]. A recente popularidade dos polímeros nestas indústrias deve-se principalmente à sua elevada relação entre resistência mecânica e peso, o que permite a confecção de componentes mais leves e baratos, além de outras vantagens que possam advir das características desta classe de materiais. Por exemplo, em muitos automóveis o pedal de freio, um componente de extrema importância, já vem sendo fabricado com compósitos de poliamida (PA) reforçada com fibras de vidro ou carbono. Nestes projetos de substituição de material, conhecidos como projetos de “conversão metal-polímero”, é imprescindível que o produto polimérico apresente um desempenho mecânico satisfatório durante toda a vida útil projetada para a aplicação.

Existem, no entanto, certos fatores que dificultam o projeto de componentes poliméricos que devam apresentar longa vida útil. A exposição de polímeros a ambientes química e termicamente hostis por longos períodos de tempo pode acarretar modificações graduais em sua configuração molecular, tamanho de cadeia, grupos funcionais, composição química, entre outros. Ou seja, ocorre uma alteração nas propriedades destes materiais ao longo do tempo, também denominada envelhecimento. Em algumas aplicações na indústria, busca-se um polímero que possua a menor afinidade e interação possíveis com o ambiente com o qual ele estará em contato. Por exemplo, existem muitos tanques de combustíveis de automóveis fabricados com polietileno de alta densidade (PEAD), um polímero com alta resistência química contra óleo diesel, álcool e gasolina.

Em outros casos, porém, diferentes propriedades podem ser igualmente relevantes no processo de seleção do polímero, como resistência mecânica, temperatura de trabalho, condutividade térmica, custo, entre outros [2]. Por exemplo, a aplicação de materiais poliméricos na indústria da refrigeração doméstica, mais especificamente em compressores herméticos, é uma grande oportunidade para melhoria no desempenho destes produtos. Entretanto, o ambiente interno dos compressores pode ser considerado demasiadamente severo para a maioria dos polímeros de engenharia, principalmente devido às

temperaturas de trabalho e presença de substâncias químicas agressivas. Dentre estas, destaca-se a presença do óleo lubrificante, localizado no fundo do compressor e impulsionado para cima através da vibração do *kit*; e do fluido refrigerante, que está presente em todo o volume interno do compressor e é conduzido através das tubulações interna e externas do sistema (Figura 1). Em muitos compressores herméticos, o poli(tereftalato de butileno) (PBT), um poliéster aromático, reforçado com fibras de vidro curtas, é utilizado para a fabricação de determinados componentes internos. Este compósito é usado devido à sua resistência à temperatura, propriedades mecânicas, características de isolamento térmico e baixo custo.

Figura 1: Desenho representativo mostrando os componentes internos e a localização do óleo lubrificante e do fluido refrigerante em um compressor hermético. Fonte: <http://www.embraco.com/>



Em um estudo realizado para o Instituto de Tecnologia de Climatização e Refrigeração dos Estados Unidos (ARTI) [2], foram testados diversos polímeros de engenharia em ensaios de imersão em misturas de óleo lubrificante e fluido refrigerante, e o PBT foi classificado como “merecedor de testes futuros”, devido às suas boas propriedades e ao grande potencial para este tipo de aplicação [3]. Porém, sabe-se que o PBT pode sofrer interações com o óleo lubrificante e/ou com o gás refrigerante e ter sua vida comprometida por este motivo. Nestes casos, a resistência ao envelhecimento deve ser caracterizada de modo a entender os tipos de interações e as alterações moleculares acarretadas no

polímero, para que seja possível estimar a perda de propriedades ao longo do tempo e projetar o componente de maneira compatível.

A susceptibilidade de um polímero à degradação está intimamente ligada com a afinidade dos grupos da sua estrutura molecular com o ambiente químico. Por exemplo, sabe-se que os principais mecanismos de degradação de poliésteres são a quebra de cadeias por hidrólise [4-7] e por transferência de hidrogênio β -CH em altas temperaturas [8-10]. Segundo Maxwell *et al.* [4], quando os grupos ésteres estão presentes na cadeia principal do polímero, a quebra de cadeia irá causar redução da massa molar e, conseqüentemente, diminuição das propriedades mecânicas. Meios que são somente fisicamente influentes, por outro lado, não reagem com as cadeias poliméricas, no entanto podem promover o inchamento do material, reduzindo a dureza e o módulo de elasticidade (ação plastificante).

A maioria dos estudos sobre envelhecimento de polímeros de engenharia realizados na última década avalia normalmente a variação de uma propriedade macroscópica (*e.g.*, resistência mecânica) e em um fator de envelhecimento (*e.g.*, umidade), enquanto que poucos autores se propõem a correlacionar abordagens macro e microscópicas [11]. Desta maneira, observou-se a necessidade da realização de um estudo aprofundado sobre como caracterizar as modificações morfológicas e microestruturais acarretadas pela exposição do polímero a ambientes químicos típicos de compressores herméticos, e correlacioná-las com as alterações nas propriedades mecânicas observadas.

A partir da compreensão destes fenômenos, pode-se trabalhar na seleção de materiais de maneira mais assertiva e pensar em estratégias para o aumento da resistência ao envelhecimento de determinados polímeros para trabalhar em ambientes específicos. Além disso, o entendimento aprofundado sobre os mecanismos de degradação terá uma contribuição importante para a capacidade de aceleração dos ensaios de envelhecimento com confiabilidade. Por fim, o conhecimento gerado por esta pesquisa contribuirá para a criação de modelos de estimativa de vida de componentes poliméricos sob determinadas condições de trabalho.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa consiste em relacionar estrutura e propriedades mecânicas do material compósito de PBT reforçado com 30% de fibras de vidro curtas, submetido a ensaios de envelhecimento em ambientes tipicamente encontrados no interior de compressores herméticos. Para isso, tem-se os seguintes objetivos específicos:

1. Desenvolver um procedimento para realização de ensaios de envelhecimento de polímeros em misturas de óleo lubrificante e fluido refrigerante, controlando-se temperatura, tempo, pressão e tensão aplicada;
2. Avaliar a alteração das propriedades mecânicas depois dos ensaios de envelhecimento;
3. Realizar caracterizações térmicas e físico-químicas, além de análises de imagens, que permitam compreender as modificações estruturais do PBT em função dos ensaios de envelhecimento.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação está organizada da seguinte forma:

O capítulo de Revisão Bibliográfica traz os principais conceitos e fenômenos conhecidos relacionados ao tema envelhecimento de polímeros, bem como alguns dos trabalhos de pesquisa mais relevantes realizados na área. Em uma segunda etapa, é realizada uma revisão na literatura sobre as principais propriedades e características do PBT, além dos principais mecanismos de degradação para este polímero já bem estudados e aceitos pela comunidade científica. Por fim, faz-se uma reflexão sobre os pontos pesquisados mais importantes, e o que poderia ser feito de forma diferente de modo a alcançar os objetivos propostos neste trabalho.

Em Materiais e Métodos, é desenvolvido o planejamento experimental da pesquisa. Neste capítulo todos os materiais são especificados, bem como os procedimentos de processamento, as condições de ensaios de envelhecimento, as técnicas utilizadas para caracterização e os resultados esperados.

No capítulo de Resultados e Discussão, são mostrados os resultados – na forma de gráficos, tabelas e imagens – considerados mais relevantes para o trabalho, os quais são confrontados com resultados esperados com base na Revisão Bibliográfica. Na etapa de discussão procura-se demonstrar o vínculo entre as propriedades mecânicas observadas e determinadas características da estrutura molecular que foram avaliadas.

Finalmente, tem-se um capítulo de Considerações Finais com as principais conclusões obtidas no trabalho, bem como algumas incertezas e sugestões para trabalhos futuros na área.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ENVELHECIMENTO DE POLÍMEROS

O conceito de envelhecimento (em inglês, *aging*) foi primeiramente empregado para designar as mudanças nas propriedades dos polímeros observadas após estes serem submetidos a um tempo longo de estocagem ou de trabalho, mesmo sem a ação de uma carga aplicada [12,13]. Pelo fato de alterar as propriedades do polímero ao longo do tempo, o processo de envelhecimento tem um papel importante na caracterização mecânica do material em intervalos de tempo grandes. É possível, por exemplo, ocorrer a redução da resistência mecânica ou o comprometimento da estabilidade dimensional do polímero, a ponto de este não ser mais adequado para uma dada aplicação. Segundo Affolter [14], a degradação de polímeros é caracterizada por alterações da estrutura química que podem induzir alterações importantes nas propriedades do material. Por isso, uma melhor compreensão do impacto do processo de envelhecimento é necessária para o estudo da confiabilidade de componentes poliméricos.

2.1.1 Tipos de envelhecimento

A partir do estudo dos tipos de envelhecimento descritos na literatura, optou-se por classificá-los em dois grupos principais: o envelhecimento químico e o envelhecimento físico. Alguns autores consideram também o envelhecimento térmico como um mecanismo separado, referindo-se a processos químicos e físicos que ocorrem em polímeros em temperaturas elevadas [4]. Entende-se, neste caso, que a temperatura é um fator de influência que pode afetar significativamente tanto os processos de envelhecimento químico quanto físico.

De um modo geral, o envelhecimento químico está relacionado com a degradação do material, envolvendo reações químicas com modificações na estrutura molecular do polímero, tais como: quebra de cadeias, alteração na configuração molecular, formação de ligações cruzadas, entre outras. Quando ocorre redução da massa molar devido à quebra de cadeias normalmente se observa uma degradação das propriedades mecânicas do polímero [4]. Entre os mecanismos de envelhecimento químico pode-se citar a degradação térmica, a oxidação, a hidrólise de cadeias contendo grupos ésteres, amidas, imidas e carbonatos, etc. Um modo de falha intimamente ligado ao envelhecimento químico deve-se à interação do ambiente agressivo com a aplicação de uma tensão (externa ou residual), chamada de fissuração

sob tensão (em inglês *Environmental Stress Cracking, ESC*). Os fatores mais relevantes relacionados a este fenômeno são a interação do polímero com o meio e a difusão do meio pelo polímero [14]. Não existe uma regra geral para determinar quais meios são capazes de promover ESC em cada tipo de polímero, mas sabe-se que normalmente o par ambiente/polímero apresenta coeficiente de solubilidade próximo, mas não similar. Além disso, o fenômeno de ESC só acontece sob a ação do ambiente agressivo e de uma tensão simultaneamente, não podendo ocorrer sem a presença de uma destas duas condições.

O envelhecimento físico trata-se, segundo diversos autores, de um fenômeno termodinâmico, governado pelo rearranjo das cadeias do polímero ao longo do tempo em busca de uma situação de equilíbrio [4,12-13]. O envelhecimento físico é termorreversível, ou seja, leva a alterações somente na conformação das cadeias e no volume livre interno, enquanto que o envelhecimento químico leva a alterações na configuração molecular, tornando-o muitas vezes irreversível [12]. Normalmente o polímero é processado em uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea¹ (T_g) e posteriormente resfriado até a temperatura ambiente. Durante o resfriamento a mobilidade molecular diminui gradativamente, sendo que abaixo da T_g fica tão reduzida que o polímero é incapaz de rearranjar a sua estrutura dentro da escala de tempo da variação de temperatura, o que resulta em uma conformação termodinamicamente instável. As cadeias do polímero continuarão buscando uma situação de equilíbrio (mesmo com sua mobilidade cada vez mais reduzida), o que irá aos poucos reduzir o volume livre devido a um maior empacotamento molecular. Com isso, diminui-se ainda mais a mobilidade molecular e aumentam-se as interações entre cadeias, o que consequentemente aumenta o módulo elástico do material, deixando-o na maioria das vezes mais rígido e frágil. A faixa de temperatura em que tipicamente ocorre o envelhecimento físico encontra-se entre a T_g e a maior temperatura de transição secundária T_β [12]. Alguns autores sugerem que, por ser um fenômeno termorreversível, ocorrerá um “rejuvenescimento” do polímero com recuperação completa ou parcial das suas propriedades iniciais, à medida que este é aquecido acima da sua T_g [13].

¹ Conforme a definição formal (YAMAKI, 2002), a transição vítrea refere-se a uma transição de segunda ordem que ocorre em uma faixa de temperaturas, na qual a porção amorfa do material sofre modificações em diversas propriedades termodinâmicas como capacidade calorífica e coeficiente de expansão térmica, propriedades mecânicas e viscoelásticas, entre outras.

A ação plastificante de um óleo também pode ser considerada um exemplo de envelhecimento físico, contanto que o óleo não interaja quimicamente com as cadeias do polímero. Isto pois a presença do óleo absorvido pelo polímero atua no intuito de afastar as cadeias umas das outras, aumentando o volume livre interno e consequentemente diminuindo as interações intermoleculares. Assim, o polímero torna-se mais dúctil e menos resistente.

Maxwell *et al.* [4] consideram ainda a fluência e a fadiga como mecanismos de envelhecimento, por serem fenômenos de acúmulo de dano que ocorrem induzindo a modificação de certas propriedades do material em função do tempo. Existem também outros mecanismos de envelhecimento, como por exemplo a degradação biológica, por radiação ultravioleta, auto-oxidação, entre outros, que, por estarem fora do escopo de aplicação do presente estudo, não se encontram descritos nesta seção.

2.1.2 Principais variáveis que influenciam no envelhecimento

Intuitivamente, sabe-se que o fenômeno do envelhecimento por ação química é fortemente dependente do meio ambiente no qual o polímero está inserido [12]. Segundo Affolter [14], meios fisicamente influentes não reagem com as cadeias poliméricas, no entanto, eles podem promover o inchamento do material, reduzindo a dureza e a T_g e aumentando a elasticidade (ação plastificante). Meios quimicamente influentes, por outro lado, reagem com o polímero e alteram suas propriedades irreversivelmente. A difusão de um solvente em um polímero, portanto, pode promover mecanismos tanto de envelhecimento químico quanto físico, dependendo da natureza das substâncias e das interações envolvidas. Os principais fatores que influenciam no processo de difusão em si são a morfologia do polímero (volume livre entre cadeias, grau de cristalinidade e reticulação) e a interação entre solvente e polímero. Esta interação depende, principalmente, dos parâmetros de solubilidade das substâncias e da temperatura do meio [15,16].

A temperatura tem uma forte influência, principalmente por aumentar a mobilidade molecular e consequentemente acelerar diversos mecanismos responsáveis pelos processos de envelhecimento. Segundo Lagouvardos *et al.* [17], a degradação de polímeros está intimamente relacionada com o aumento da mobilidade molecular. Além disso, o aumento da temperatura pode ativar certos fenômenos de relaxação, reações químicas, cristalização residual, entre outras, que não ocorreriam em um nível inferior de temperatura. Um outro efeito que é comumente observado em compósitos poliméricos surge da diferença de coeficientes

de expansão térmica entre matriz e fibras, que, após sucessivos ciclos de aquecimento, pode causar degradação termomecânica [4].

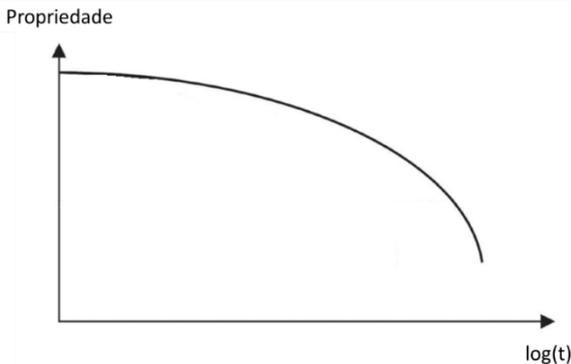
O estado de tensões é outro fator que afeta o envelhecimento, pois pode alterar a configuração e a mobilidade molecular, além de estar fortemente ligado ao modo de falha de fissuração sob tensão (ESC). Neste caso, pode ser considerada tanto uma tensão externa aplicada quanto tensões residuais provenientes do processo de fabricação [2].

A espessura do corpo de prova também pode influenciar significativamente os resultados em função da taxa de difusão do fluido dentro do material. Partes menos espessas são mais susceptíveis à degradação, a curto prazo, em comparação com as partes mais espessas [16,18].

2.1.3 Métodos clássicos de ensaios de envelhecimento em polímeros

Existe uma variedade de métodos de ensaio que visam avaliar o envelhecimento de componentes poliméricos, sendo os mais amplamente usados na indústria os ensaios de envelhecimento ao calor e resistência a fluidos, sem ou com a aplicação de uma tensão (ESC) [18]. Encontram-se na literatura diferentes normas para cada tipo de ensaio, sendo que a maior parte delas propõe a exposição do material às condições de envelhecimento e a mensuração da variação de alguma propriedade do polímero em função do tempo, por exemplo o módulo de elasticidade ou o volume, assim como esquematizado na Figura 2:

Figura 2: Gráfico esquemático da variação de uma propriedade aleatória em função do tempo durante um ensaio de envelhecimento.



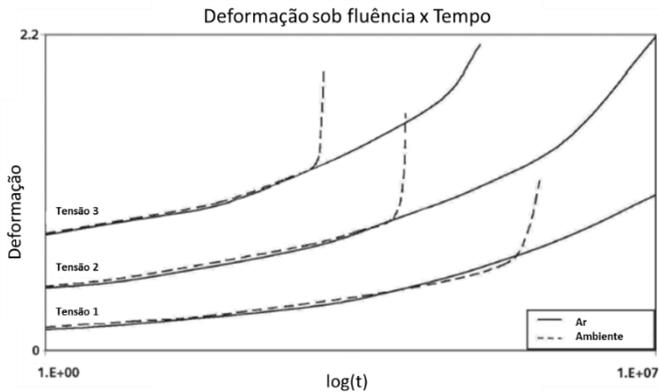
A temperatura máxima de trabalho, ou a vida útil de um polímero sob determinada temperatura podem ser determinadas a partir de testes de envelhecimento a longo prazo. Existem alguns padrões internacionais disponíveis para a avaliação do envelhecimento ao calor, por exemplo:

- ISO 188 / ASTM D573 / ASTM D3045: *Heat aging*.
- BS EN 60216-1 / ISO 2578 / UL 746B: *Determination of thermal endurance/index*.
- ISO 11346: *Estimation of lifetime and maximum service temperature of use*.

Métodos de ensaio padrão para avaliar a resistência dos polímeros a ação de fluidos são detalhados nas normas **ASTM D471**: *Resistance to fluids* ou **ASTM D534**: *Resistance of Plastics to Chemical Reagents*. Ambos os métodos envolvem a exposição de amostras ao fluido a ser testado, sob condições definidas de temperatura, tempo e pressão. Pode ser necessária a substituição do fluido após intervalos de tempo específicos, no caso de este deteriorar-se durante o ensaio. Testes de imersão total são muitas vezes mais agressivos do que as condições reais de serviço, em que o polímero pode estar apenas parcialmente exposto ao fluido [18].

A fim de investigar a susceptibilidade de diferentes materiais ou a influência de ambientes químicos à fissuração sob tensão (ESC), são realizados normalmente ensaios sob esforços constantes de tração ou flexão em amostras imersas no agente químico, enquanto que o alongamento em função do tempo é registrado. Estes ensaios de fluência são geralmente de longa duração [14]. Curvas comparativas de fluência com e sem a presença do líquido de teste para três níveis de tensão diferentes estão mostradas no gráfico da Figura 3 na página seguinte.

Figura 3: Comportamento de fluência de um polímero submetido a uma tensão constante em ar e imersa no líquido de teste (HULME, 2012).



A indústria automotiva americana possui uma série de normas para controle de qualidade e avaliação de materiais, conhecidas como USCar [5]. Existe um método de ensaio para a avaliação de conectores elétricos poliméricos, no qual corpos de prova padrão (ISO 527 para ensaios de tração e ISO 179 para ensaios de impacto) são expostos a ciclos de aquecimento e variação da umidade relativa da atmosfera. O principal parâmetro avaliado é a variação nas propriedades mecânicas antes e depois do teste, com base no qual o conector é classificado em categorias de I a IV, em que a Classe IV representa a melhor resistência ao envelhecimento.

2.1.4 Aceleração dos ensaios

Na maioria dos casos a temperatura é utilizada para acelerar os testes. O aumento da temperatura, no entanto, tem uma limitação na medida em que pode causar diferentes reações químicas ou transições de fase que não ocorreriam na temperatura de interesse. Portanto, ao definir as condições de teste, a temperatura de ensaio deve estar abaixo da temperatura de trabalho máxima do polímero, e não ultrapassar qualquer transição de fase imprevista na aplicação. As temperaturas de transição de fase podem ser caracterizadas por ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou análise dinâmico-mecânica (DMA). Para a previsão ser válida, a propriedade precisa se deteriorar com o tempo de uma forma semelhante para as diferentes temperaturas de ensaio. Se ocorrer uma alteração nas propriedades em função do tempo de maneira

complexa ou abrupta, tem-se um indicativo de que há uma reação ou transição de fase ou alguma reação química ocorrendo [18].

2.1.4.1 Modelo de Arrhenius

Uma das metodologias mais antigas e amplamente utilizadas hoje em dia para a aceleração de ensaios de envelhecimento e estimativa de vida de polímeros é o chamado modelo de Arrhenius [19,20]. Este modelo é baseado em relações teóricas entre taxa da reação química e temperatura, portanto é normalmente utilizado para caracterizar materiais que falham devido à ação de um processo químico. Na prática, utilizam-se dados de ensaios de curta duração em uma determinada temperatura em diversos valores de tempo. Constrói-se então um gráfico de $\log(t)$ em função da variação de uma determinada propriedade (*e.g.*, resistência mecânica), e os pontos experimentais são adequados na forma de uma função linear, como o apresentado na Figura 4 (caso a adequação não seja satisfatória, a utilização do modelo é comprometida). Na sequência, é possível realizar a extrapolação dos resultados para determinar a estimativa de vida considerando um determinado critério de falha, pré-estipulado em função da aplicação desejada. Frequentemente, o critério de falha utilizado é o chamado tempo de meia vida, ponto no qual o material apresenta 50% de perda de resistência. Ao repetir este procedimento para diferentes níveis de temperatura, pode-se obter uma curva de tempo de meia vida (para o critério de falha previamente estipulado) em função da temperatura (Figura 5).

Figura 4: Gráfico logarítmico do modelo de Arrhenius para um determinado sistema de polímeros isolantes elétricos (NELSON, 1971).

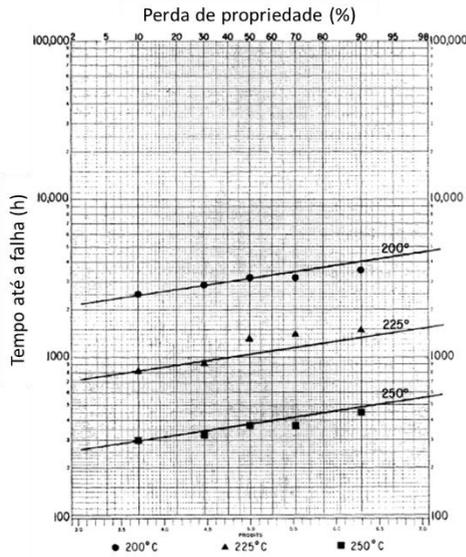
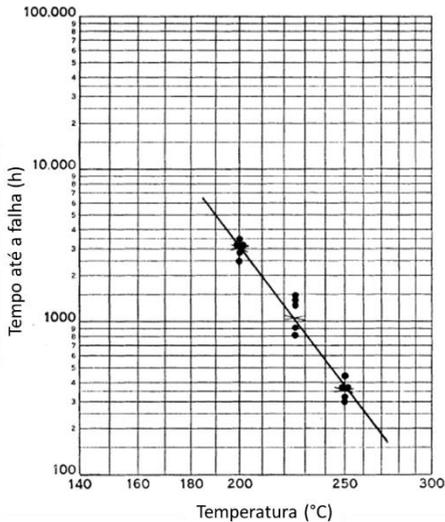


Figura 5: Gráfico de Arrhenius de tempo de vida em função da temperatura (NELSON, 1971).



Existem diversos fatores que podem dificultar a utilização de uma técnica simplificada como o modelo de Arrhenius. Há efeitos que podem possuir um período de indução, por exemplo, no qual seus efeitos podem não ser notados abaixo de um determinado tempo ou uma determinada temperatura. Existem outras, como o caso da cristalização residual, que tem um limite (grau de cristalinidade máximo para o material), e portanto não seguem esta mesma tendência prevista pelo modelo. Há ainda o problema relacionado às reações que ocorrem concomitantemente ao longo do processo, podendo mascarar os fatores de aceleração que são obtidos. Este efeito é especialmente importante quando a temperatura de teste é elevada (acima da T_g do polímero) [19]. Segundo Nelson [20], em diversas ocasiões existem mais de um modo de falha concorrendo em uma situação de envelhecimento, os quais separadamente podem ser bem descritos através de modelos de Arrhenius. Porém, ao tentar gerar um único modelo para estimar a vida do material sob essas condições, é provável que o resultado não seja satisfatório.

Alguns autores [21,22] observaram evidências de comportamentos não-Arrhenianos (não-lineares) durante processos de degradação de polímeros. Celina *et al.* [21] sugerem uma abordagem para lidar com a curvatura dos gráficos, assumindo duas reações competitivas com dependência individual da temperatura, e relataram a boa adequação dos resultados obtidos.

2.1.4.2 Cinética de degradação térmica pelo método Ozawa-Flynn-Wall (OFW)

Existem na literatura recente, diversos trabalhos que utilizam um método de estudo da cinética de degradação térmica para estimar a vida de polímeros [23-28]. Este modelo foi inicialmente proposto por Ozawa, em seu trabalho sobre o estudo da cinética de degradabilidade térmica [29], e posteriormente incorporado à Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM), descrito na norma ASTM E1641 [30,31]. O método OFW, conceitualmente, pode ser considerado como um caso particular da utilização do modelo de Arrhenius para degradação térmica.

A partir de ensaios de termogravimetria (TGA) com diferentes taxas de aquecimento (método isoconvensional), como ilustrado na Figura 6, obtém-se a energia de ativação (E_a) do processo para uma porcentagem de perda de massa estipulada (α , critério de falha), que neste caso é 5%. E_a corresponde à inclinação da reta do logaritmo da taxa de aquecimento (β) em função de $1000/T$, representada na Figura 7.

Figura 6: Ensaios de TGA em diferentes taxas de aquecimento, mostrando onde as curvas cruzam a reta do grau de conversão constante, neste caso 5% (ASTM, 2013).

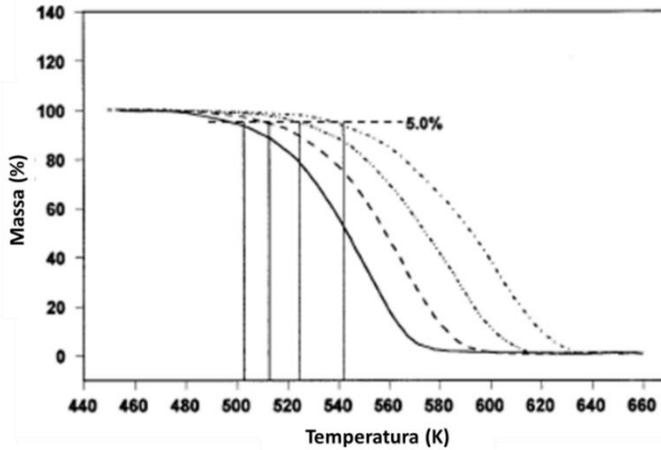
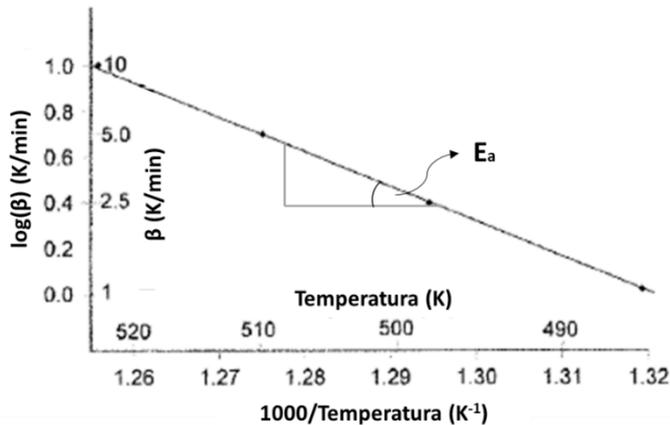


Figura 7: Gráfico linear de $\log(\beta)$ em função de $1000/T$, que fornece a energia de ativação do processo a partir da inclinação da reta (ASTM, 2013).



A partir da energia de ativação do processo, podem-se obter curvas de estimativa de vida em função da temperatura de interesse, ou

analogamente determinar a temperatura para que o polímero tenha uma vida de x anos [32].

Deve-se levar em consideração que esta estimativa é calculada somente a partir da energia de ativação obtida com a utilização do método isoconversional de OFW. Incertezas relacionadas na obtenção da inclinação da reta formada no gráfico de $\log(\beta)$ em função de $1000/T$ poderão gerar erros consideráveis nos cálculos de estimativa de vida. Além disso, é necessário ter precaução ao aplicar este método como critério de projeto, pois dependendo da função exercida pelo componente polimérico, a perda de massa correspondente do critério de falha pode ser inaceitável. O critério de 5% de perda de massa é normalmente utilizado pois muitos autores consideram-no como ponto inicial do processo de degradação, onde já se pode observar perda significativa de propriedades mecânicas [30]. Vale ressaltar, ainda, que os resultados obtidos através desta técnica somente poderão ter utilidade como dados de projeto caso o polímero for testado sob as mesmas condições de atmosfera nas quais irá ter contato na aplicação final.

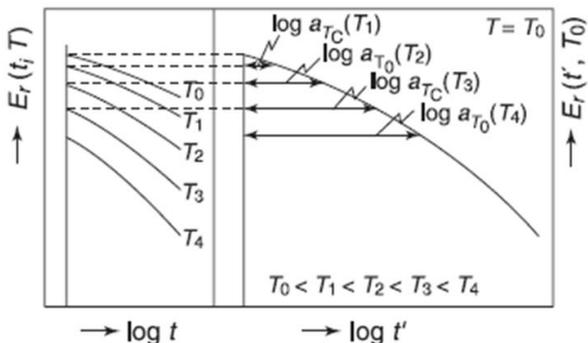
2.1.4.3 Princípios de superposição

Outras metodologias, como os princípios de superposição, apresentam maior destaque do ponto de vista de fenômenos envolvendo mobilidade molecular, particularmente importantes para caracterização do envelhecimento físico [12,33]. Leaderman, em 1940, propôs o Princípio de Superposição Tempo-Temperatura (TTSP). Segundo este princípio, a resposta viscoelástica a uma temperatura mais elevada é idêntica àquela para uma temperatura menor durante um período de tempo mais longo. Ou seja, aumentando a temperatura eleva-se a mobilidade molecular, e os efeitos gerados na estrutura do material passam a ocorrer em menores intervalos de tempo. Além do TTSP, existem ainda outros princípios de superposição, como o de Tempo-Tensão (TSSP) e o de Tempo-Temperatura-Tensão (TTSSP), que consideram que além da temperatura, a tensão também pode ter o mesmo efeito de acelerar os mecanismos de mobilidade molecular do material, sem modificá-los [33].

A utilização do TTSP é exemplificada na obtenção de curvas de módulo de relaxação (comportamento viscoelástico) do polímero. Para isso, segmentos de curvas de módulo de relaxação são adquiridos em diferentes temperaturas por um dado período de tempo a partir de análises dinâmico-mecânicas ou ensaios mecânicos como tração com deformação constante (ensaios de relaxação de tensões) [34]. Estes segmentos são

então deslocados horizontalmente ao longo do eixo de $\log(t)$ até que os segmentos se sobreponham, obtendo-se uma curva-mestra ajustada (esquemático na Figura 8).

Figura 8: Representação esquemática do TTSP, usado para transformar segmentos de curvas de relaxação de tensões em uma curva-mestra para um intervalo de tempo maior (GUEDES, 2011).



A magnitude deste deslocamento horizontal pode ser relacionada com um fator de deslocamento a_T . Em outras palavras, o fator de deslocamento indica quanto a curva obtida em uma temperatura T está deslocada em relação à curva em T_0 (temperatura de referência). O valor de a_T é obtido através dos modelos de Williams-Landel-Ferry (WLF) ou Arrhenius [35].

- Modelo WLF:
$$\log(a_T) = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)} \quad (\text{Eq. 1})$$

- Lei de Arrhenius:
$$\log(a_T) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

onde: C_1 e C_2 são constantes que dependem do material e da temperatura, E_a é a energia de ativação para a transição vítrea (a T_g é normalmente obtida através de ensaios de varredura de temperatura em DMA ou por dilatométrica) e R é a constante universal dos gases. O modelo WLF é recomendado para temperaturas próximas ou maiores que a T_g do polímero, enquanto que a lei de Arrhenius é geralmente utilizada para $T < T_g$.

De acordo com Gugumus [22], no entanto, o modelo WLF não é válido para polímeros semicristalinos, ao passo que a relação mais coerente entre fator de deslocamento e temperatura se dá através da Lei de Arrhenius.

2.1.5 Caracterização do envelhecimento em polímeros

Foi realizada uma revisão sobre trabalhos recentes em que se estudou a ação do envelhecimento sob determinadas propriedades de materiais poliméricos, que serviu como auxílio para o planejamento experimental do trabalho.

Um dos estudos mais relevantes encontrados na literatura, relacionado ao tema da presente pesquisa, foi o relatório de Cavestri [2] preparado para o ARTI, intitulado “*Compatibility of Refrigerants and Lubricants with Engineering Plastics*” (Compatibilidade de Refrigerantes e Lubrificantes com Polímeros de Engenharia). Neste trabalho, foram realizados experimentos com uma grande quantidade de polímeros de engenharia (23 tipos), a partir de ensaios de imersão usando diferentes misturas de óleos lubrificantes (7 tipos) e gases refrigerantes (10 tipos). O seu estudo consistiu de duas etapas: (1) Ensaios de *Stress-Cracking* (ESC), realizados com uma tensão constante de 25% da tensão de resistência do polímero, aplicada sobre os corpos de prova imersos no ambiente de teste; e (2) Ensaios de envelhecimento durante 14 dias em óleo a uma pressão constante de gás refrigerante (máximo 20 bar), avaliando posteriormente a resistência mecânica, alongamento máximo e variação dimensional. A partir desta ampla gama de ensaios realizados, Cavestri pôde levantar uma enorme quantidade de dados referentes à variação de propriedades dos diferentes polímeros testados em diversos ambientes químicos. De um modo geral, o autor concluiu que os polímeros PEI, PBT e LCP foram os que apresentaram maior resistência em todos os lubrificantes. Foi observado que polímeros que continham cargas e reforços experimentaram maior variação das propriedades mecânicas em relação aos polímeros puros. Uma possível explicação é de que o reforço pode servir como um caminho preferencial à difusão de modo a facilitar a penetração do lubrificante na estrutura do polímero. Em relação aos ensaios com PBT, em específico, o autor notou uma maior presença de particulados extraíveis precipitados no óleo do que para os outros polímeros, indicando maior grau de interação entre o polímero e o solvente. Segundo Cavestri, foi observada maior perda de propriedades quando o polímero foi testado com alta temperatura simultaneamente com óleo lubrificante e gás refrigerante, comparado com os ensaios realizados

somente com alta temperatura. O autor relatou uma grande perda de alongamento em todas as condições testadas, e a maior perda de resistência mecânica deu-se quando o PBT foi submetido ao envelhecimento na mistura de óleo poliolester com gás tetrafluoroetano (R134a). Após um período de 14 dias de imersão nesse ambiente, a 150°C, notou-se um ganho de 0,83% em massa e uma variação média de -15% e -95% em resistência à tração e alongamento, respectivamente (tabelas completas com resultados no Apêndice A). Relativamente aos óleos lubrificantes, o poliolester se mostrou menos estável, absorvendo água facilmente ou então reagindo com a água liberada pelo polímero e produzindo ácido carboxílico.

Coelho [15] realizou ensaios de envelhecimento de PBT em contato com álcool e gasolina em temperaturas entre 23–60°C, e caracterizou o material por medidas de inchamento, variação de massa, ensaios mecânicos e análises térmicas. O autor observou que a estabilidade térmica e a estrutura cristalina do PBT permaneceram praticamente inalteradas em função dos ensaios de envelhecimento. Houve, no entanto, inchamento e ganho de massa dos corpos de prova ao longo dos ensaios, o que significa um certo grau de interação entre as cadeias do polímero e dos solventes. A análise das propriedades mecânicas resultou na redução do módulo elástico e da tensão máxima suportada pelo polímero, o que levou à conclusão de que o principal efeito gerado pelo envelhecimento foi a plastificação da matriz.

Segundo Affolter [14], a interação do polímero com o meio é capaz de levar ao inchamento ou solubilização daquele, e a difusão do meio no polímero pode ser facilitada pela existência de tensões residuais ou tensões aplicadas, acelerando o processo de envelhecimento. Lagouvardos [17] realizou ensaios de absorção dinâmica de água, à temperatura ambiente, em duas resinas comerciais para próteses dentárias, e calculou o coeficiente de difusão para cada material, além do ponto de equilíbrio do inchamento (saturação). Segundo estes autores, o coeficiente de difusão (D) pode ser determinado a partir de ensaios de absorção de líquido pelo polímero, através da 1ª Lei de Fick [36]:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde: J é o fluxo, que é a razão da quantidade de massa por unidade de tempo e de área, D é o coeficiente de difusão e dC/dx é o gradiente de concentração.

Baseando-se em estudos similares na literatura, constatou-se que a abordagem mais utilizada para o modelamento de absorção de fluidos é a 1ª Lei de Fick, aplicada para difusão em única fase livre [17,37-39]. Neste modelo, considera-se que o ganho de massa resultante da absorção de fluido em qualquer tempo t , pode ser expresso em termos do coeficiente de difusão (D) e o limite de saturação $[(\Delta m)_\infty]$, a partir das equações 4 e 5. Segundo elas, a massa de soluto absorvida aumenta linearmente com a raiz quadrada do tempo, e gradualmente desacelera até chegar ao equilíbrio, denominado de ponto de saturação.

Para tempos relativamente curtos, onde $Dt/h^2 < 0,05$, é válida a expressão [17,38,39]:

$$\frac{(\Delta m)_t}{(\Delta m)_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{h^2}} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde t é o tempo de ensaio e h é a espessura do corpo de prova.

Já para tempos mais longos, onde $Dt/h^2 > 0,05$, a aproximação matemática mais adequada é [17,39]:

$$\frac{(\Delta m)_t}{(\Delta m)_\infty} \approx 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{h^2}\right) \quad (\text{Eq. 5})$$

O coeficiente de difusão é proporcional à inclinação da região linear da curva normalizada de $(\Delta m)_t / (\Delta m)_\infty$ vs \sqrt{t}/h , e pode ser obtido a partir do emprego da equação 4 nos dados experimentais, respeitando-se a condição $Dt/h^2 < 0,05$. O limite de saturação é o ponto em que o coeficiente de difusão torna-se aproximadamente constante e a difusão estabelece um equilíbrio. Definindo o coeficiente de difusão e o limite de saturação do óleo no polímero é possível modelar toda a curva de absorção de óleo em função do tempo, através das equações 4 e 5 baseadas na 1ª Lei de Fick. Crank [37] afirma que polímeros amorfos submetidos a ensaios de imersão acima da sua T_g normalmente apresentam comportamento fickiano, pois a taxa de relaxação das cadeias é maior que a taxa de difusão. Portanto, como os ensaios de envelhecimento serão realizados em temperaturas acima da T_g do PBT, espera-se que a cinética de difusão do óleo no polímero siga o comportamento fickiano. Deve-se lembrar, no entanto, que a presença se

uma segunda fase no polímero (*e.g.*, fibras de vidro) podem influenciar na cinética de difusão.

Torres [16] realizou ensaios de envelhecimento em PEAD imerso em diferentes solventes, e acompanhou a difusão do líquido no polímero através de medida da variação de massa. A autora percebeu que a Lei de Fick (representada pelas equações 4 e 5) representa bem o comportamento do sistema até a saturação, porém não previu a perda de massa observada após este ponto. Este fenômeno foi atribuído principalmente à solubilização e extração de cadeias poliméricas de baixa massa molar.

Diversos autores como Hulme e Cooper [18], Oréfice *et al.* [38], Ray [40], Rothatgi *et al.* [41] propuseram ensaios de resistência residual como método de avaliação do grau de dano gerado no material devido ao processo de envelhecimento. Oréfice *et al.* [38] estudaram a variação nas propriedades mecânicas de um compósito de polisulfona reforçado com 20 a 40% de partículas de vidro bioativas submetido a 1h – 60 dias a uma solução imitando fluido corporal, realizando ensaios de flexão 4-pontos nos corpos de prova pós-envelhecimento. Em seu artigo sobre predição do tempo de vida de polímeros para a indústria, Hulme e Cooper [18] descrevem diferentes métodos da avaliação do efeito do envelhecimento em polímeros a partir da variação das suas propriedades mecânicas.

Bergeret *et al.* [11] e DiBenedetto [42] afirmam que as propriedades mecânicas de um compósito polimérico reforçado com fibras estão intimamente ligadas às características da fibra e da matriz e à força de adesão entre elas, ou seja, a qualidade da interface. Uma boa interface permite a transferência eficiente da carga da matriz para a fibra em toda a extensão do material, o que resulta em maior resistência à flexão e tração. Em sua pesquisa, Rzatki [43] concluiu que a modificação da interface com um agente de acoplamento causa um aumento de 40% na resistência à ruptura dos compósitos de PBT reforçados com 20% de fibras naturais de sílica amorfa (FNSA). Assim como Etcheverry e Barbosa [44] mencionam em seu trabalho, as fibras não agem efetivamente como reforço quando a adesão entre as fases é fraca e o envelhecimento pode agir de forma a piorar a interface.

Ray [40] provou a influência da temperatura de ensaio sobre o envelhecimento de amostras de epóxi reforçadas com fibras de vidro e de carbono. Ele constatou que o aumento da temperatura afeta não somente a cinética de absorção de líquido pelo polímero, como também a sua resistência mecânica para um mesmo nível de inchamento. Hutchinson [13] também afirma que a temperatura tem uma forte influência,

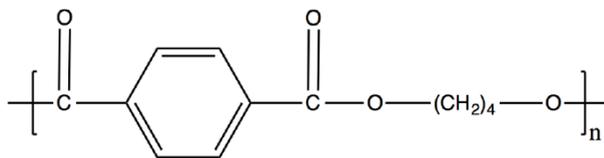
principalmente por aumentar a mobilidade molecular e consequentemente acelerar os processos de envelhecimento.

O grupo de pesquisa da professora Sanchez, da UNICAMP, estudou extensivamente os efeitos do envelhecimento físico de PBT em ambiente oxidante e elevadas temperaturas [45,46]. Segundo Sanchez, “as propriedades mecânicas do PBT são dependentes da temperatura e do tempo de envelhecimento”. Foi visto, em um dos seus trabalhos [45], através de análises de DSC e de difração de raios-X, que o grau de cristalinidade do polímero aumenta em função do tempo e da temperatura. Em um outro trabalho [46], Sanchez propõe a utilização do modelo de Arrhenius para avaliar o tempo de meia vida do polímero em função da temperatura. A autora concluiu que, sob as condições de envelhecimento testadas, o PBT apresentou propriedades que permitiram a utilização deste método.

2.2 POLI(TEREFTALATO DE BUTILENO)

O poli(tereftalato de butileno) (PBT) (Figura 9) é um poliéster termoplástico aromático, normalmente obtido pela reação de policondensação de 1,4-butanediol com ácido tereftálico ou dimetil tereftalato [2,5,47-49].

Figura 9: Estrutura química da unidade de repetição do poli(tereftalato de butileno).



2.2.1 Propriedades

Na engenharia, o PBT é amplamente utilizado devido ao satisfatório balanço entre propriedades mecânicas e elétricas, alta resistência química a óleos, solventes e combustíveis e fissuração sob tensão (ESC), além de boa processabilidade e capacidade de incorporação de cargas e reforços. Tais propriedades o tornam um excelente material para aplicações na indústria automotiva, elétrica, médica, de telecomunicações, alimentos, entre outras [15,47,49,50].

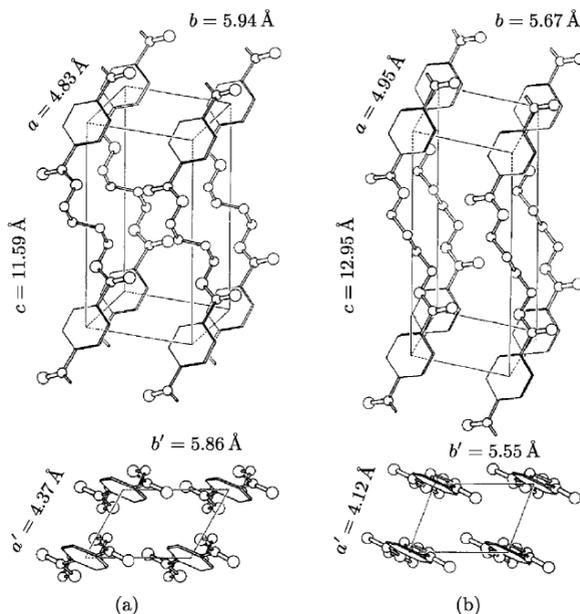
É muito comum a incorporação de reforços na matriz de PBT, com o objetivo de aumentar a resistência mecânica, a resistência à fluência, melhorar a estabilidade térmica e dimensional, entre outros. Entre os tipos de reforços existentes, os mais utilizados são as fibras de vidro, longas ou curtas. Diversos estudos propõem 30% em massa como uma quantidade ideal de carga de fibra de vidro incorporada à matriz, com a qual diversas propriedades mecânicas do compósito são otimizadas, como por exemplo a resistência mecânica, que aumenta de aproximadamente 80 MPa para 170–190 MPa [49].

Normalmente o PBT puro apresenta um grau de cristalinidade entre 30 e 40%, sendo a célula cristalina unitária formada por uma estrutura triclinica que pode estar na forma α (conformação *gauche-trans-gauche*) ou na forma β (conformação *100% trans*) [47,49,51], representadas na Figura 10. Segundo Hsiao *et al.* [52], reforços de vidro não afetam a estrutura lamelar dos cristalitos formados em compósitos de PBT, porém podem atuar como agentes nucleantes, aumentando a taxa de cristalização.

Devido a possuírem parâmetros de rede cristalina distintos, as formas α e β apresentam também valores de densidade diferentes. O volume específico da forma α encontrado na literatura é de aproximadamente 1,40 g/cm³ contra 1,37 g/cm³ para a forma β , enquanto que a porção amorfa do PBT possui densidade média de 1,26 g/cm³ [47,49].

Alguns estudos realizados a partir da técnica de espectroscopia de infravermelho conseguem diferenciar as fases α e β a partir das suas bandas características de absorção da radiação infravermelha. Segundo Kalkar *et al.* [51], as bandas que estão relacionadas à fase cristalina tipo α encontram-se em 1458 e 917 cm⁻¹, enquanto que aquelas relacionadas ao tipo β aparecem em 1473 e 956 cm⁻¹. Ainda, o autor comenta que a banda em 1578 cm⁻¹ está relacionada com a orientação da porção amorfa das cadeias do PBT. Holland-Moritz e Siesler [53] também comentam que a maior intensidade das bandas em 1455–1460 e 917 cm⁻¹ é um indício do aumento da cristalinidade do tipo *gauche-trans-gauche* (α), enquanto que o crescimento das bandas em 1470–1485 e 960 cm⁻¹ representa a orientação das moléculas com a formação de confômeros cristalinos do tipo *100% trans* (β). Em seus experimentos, os autores observaram que os espectros do confômero cristalino tipo β e da região amorfa são muito similares, com a única diferença sendo o deslocamento da banda de 1485 para 1475 cm⁻¹ nas amostras amorfas.

Figura 10: Células unitárias da estrutura cristalina do PBT: (a) forma α ; (b) forma β (RADUSCH, 2002).



A presença de uma ou outra forma cristalina está diretamente relacionada com a anisotropia e o estado de tensões ao qual estão submetidas as cadeias do polímero. Segundo Kalkar *et al.* [51], a estrutura cristalina do PBT, quando sob tensão, pode sofrer uma transição de fase da forma α para a forma β devido principalmente ao estiramento das cadeias. Para o PBT puro é necessário um nível de 4 a 12% de deformação para que ocorra a transição [49], sendo que com 12% obtém-se 100% da forma β [54]. Este fenômeno é importante, pois, dependendo do tipo de estrutura cristalina, o PBT irá apresentar diferentes propriedades mecânicas [51]. A forma β , por ser menos estável, costuma ser convertida em forma α quando submetida a um tratamento térmico de recozimento, processo que é acelerado em maiores temperaturas [47].

É relativamente comum na literatura o relato da presença de múltiplos picos de fusão em análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) de amostras de PBT [39,47,49,55-57]. Segundo alguns autores, este fenômeno depende fortemente da história térmica do polímero, e uma das explicações é que ocorre fusão e recristalização simultâneas durante o aquecimento. Em seu trabalho, Li *et al.* [58]

sugerem que o pico de fusão em menor temperatura é referente aos cristais originais, enquanto que o pico em maior temperatura representa os cristais formados por recristalização durante o aquecimento. Como os polímeros cristalizam em lamelas metaestáveis, isso faz com que o fenômeno de recristalização seja possível. Sabe-se ainda que a espessura de lamela será maior quanto mais próxima a temperatura de cristalização (T_c) estiver da temperatura de fusão (T_f) [47]. Portanto, temperaturas de cristalização menores favorecem a cristalização em lamelas com espessura menor, que por sua vez são menos estáveis, por apresentarem energia de superfície elevada. Durante o aquecimento, é permitido a fusão parcial destes cristais menos estáveis, formando cristais com lamelas de maior espessura e diminuindo assim a energia livre do sistema.

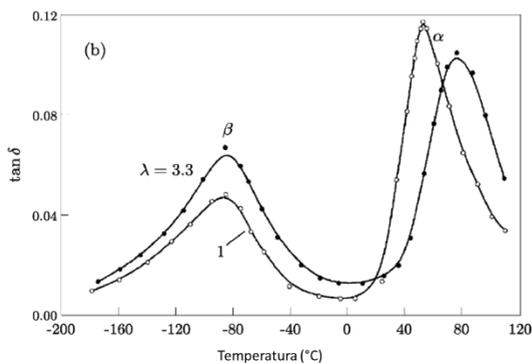
Por outro lado, é usual também o aparecimento de um novo pico de fusão abaixo do pico original, o que, conforme a explicação acima, seria termodinamicamente proibido. Segundo diversos autores [37,47,49,59], tal fenômeno poderia ser explicado pela cristalização de regiões previamente amorfas em cristais com lamelas de menor espessura (menos perfeitos) que os cristais originais, ou ainda pela transição de estrutura cristalina (*e.g.*, α para β). Kim *et al.* [59] afirmam que o surgimento deste novo pico de fusão pode ocorrer devido à cristalização de cadeias menores resultantes da degradação do polímero. Sanchez [45] relacionou o aumento da cristalinidade observada pela formação de múltiplos picos de fusão em amostras envelhecidas com o aumento no índice de fluidez (MIF), sugerindo a ocorrência de degradação do PBT por cisão de cadeias. Assim, cadeias menores seriam responsáveis pela menor viscosidade do polímero, ao mesmo tempo que apresentam elevada mobilidade, podendo se organizar mais facilmente em cristais.

Outra propriedade importante na caracterização de materiais poliméricos é a temperatura de transição vítrea, uma vez que está intimamente ligada à mobilidade da fase amorfa [60]. A T_g do PBT normalmente encontra-se entre 30 e 60°C. A diminuição da T_g pode ser um indício da plastificação do polímero devido à ação de uma substância de baixa massa molar. Geralmente, a plastificação do polímero facilita o escoamento das cadeias e, portanto, acarreta na diminuição do módulo elástico. Alguns fatores que podem influenciar no valor da T_g são a história térmica do polímero, a presença de reforços, o grau de cristalinidade e o método de análise utilizado [47].

O método mais utilizado para a obtenção da T_g em polímeros é a análise dinâmico-mecânica (DMA), técnica que permite a análise da variação do módulo de armazenamento (E' , parcela da resposta elástica

do material) e do módulo de perda (E'' , parcela da resposta viscosa). A partir de um ensaio com aplicação de uma solitação cíclica com frequência constante e varredura da temperatura, é possível detectar “picos” na curva do fator de perda ($\tan(\delta)$) – módulo de perda dividido pelo módulo de armazenamento, que em outras palavras representam faixas de temperatura onde ocorre maior dissipação de energia pela estrutura do material. Estes picos estão relacionados com o aumento da mobilidade molecular devido à relaxação de partes da cadeia ou dela inteira. A T_g trata-se de uma relaxação primária (α), na qual a cadeia molecular inteira ganha um grau a mais de liberdade devido ao aumento de volume livre interno, podendo rotacionar e fluir com maior facilidade. Existem também relaxações secundárias (β , λ , δ , entre outras), que representam o aumento da mobilidade de partes específicas da cadeia. No caso do PBT, por exemplo, a relaxação secundária β está relacionada com o aumento da mobilidade dos grupos glicol e carboxila [47]. Podem ainda existir relaxações relacionadas à fase cristalina do polímero, situadas normalmente acima da T_g .

Figura 11: Fator de perda, $\tan(\delta)$ em função da temperatura para amostras de PBT isotrópicas ($\lambda=1$) e com cadeias orientadas ($\lambda=3,3$). Frequência de ensaio: 1 Hz (RADUSCH, 2002).



O gráfico de $\tan(\delta)$ vs temperatura da Figura 11 mostra os picos característicos da relaxação primária (α) e da primeira relaxação secundária (β) para amostras de PBT isotrópicas ($\lambda=1$) e com cadeias orientadas ($\lambda=3,3$). Pode-se notar que a orientação causa um deslocamento da temperatura de transição vítrea (α) para maiores valores, devido à menor mobilidade das cadeias [47].

Muitas vezes pode-se associar a intensidade do pico da relaxação α de $\tan(\delta)$ com o grau de cristalinidade do polímero, uma vez que a porção cristalina não apresenta transição vítrea. No entanto, deve-se ter cautela ao comparar resultados de diferentes análises pois, pelo fato de as relaxações possuírem caráter cinético, a sua intensidade e temperatura na qual as mesmas ocorrem irá variar com a frequência e com a taxa de aquecimento.

2.2.2 Mecanismos de degradação

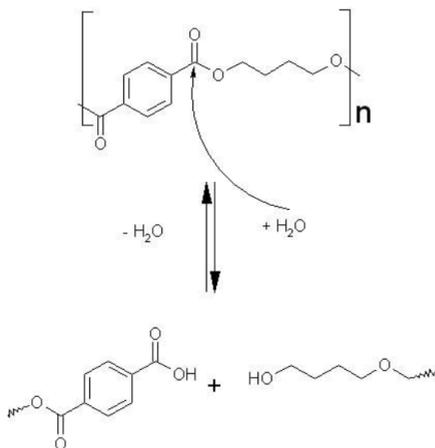
Mecanismos de degradação em geral, por estarem normalmente relacionados com quebra de cadeias, tendem a causar uma queda na massa molar média do polímero, diminuindo assim as suas propriedades de um modo geral [61-63]. Portanto, técnicas de caracterização de massa molar como ultracentrifugação, espalhamento de luz, osmometria, titulação, cromatografia, viscosimetria, entre outras, são extremamente importantes no estudo da degradação de materiais poliméricos. A limitação de todas estas técnicas é de que o polímero deve estar no dissolvido em algum solvente indicado para a realização dos ensaios.

Nos itens a seguir estão descritos alguns dos principais mecanismos de degradação que ocorrem mais comumente em poliésteres aromáticos.

2.2.2.1 Degradação hidrolítica

O PBT absorve uma considerável quantidade de umidade e é bastante suscetível à degradação por hidrólise, resultando na quebra da cadeia em segmentos menores com grupos terminais ácidos e álcoois (Figura 12) [2,6]. É exatamente por este motivo que o PBT deve ser processado em um ambiente seco, sendo necessária na maioria das vezes a realização de um procedimento prévio de secagem em estufa para a remoção de água absorvida. Segundo Eipper [5], a reação de hidrólise do PBT pode ser vista como uma reação de “desesterificação”, uma vez a quebra da cadeia por H_2O promove, em última instância, a formação de ácido tereftálico e 1,4-butanediol, precursores da polimerização do PBT. Sabe-se ainda que a taxa de hidrólise tende a aumentar em função da temperatura e da acidez do ambiente [5], e diminui com o aumento do grau de cristalinidade do poliéster [6].

Figura 12: Mecanismo de hidrólise do PBT (EIPPER, 2008).

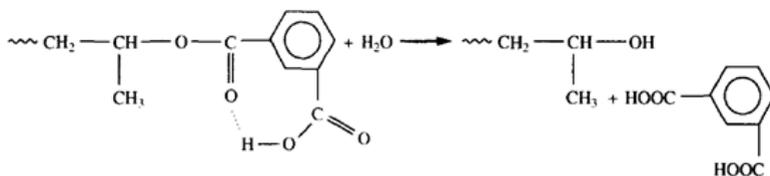


Sabe-se que a degradação hidrolítica é a principal causa de degradação do PBT em temperaturas intermediárias. Ainda, a reação de hidrólise é acelerada por ambientes ou espécies ácidas que podem ser formadas durante a degradação térmica [49], por exemplo, que será abordada no próximo item. Segundo Mohd Ishak *et al.* [39], a água pode não interagir somente com a matriz, causando plastificação e/ou hidrólise, como também atacar a interface entre matriz e fibra. Com isto, ocorrem alterações em propriedades, como redução da T_g , massa molar, resistência, dureza, entre outras.

Allen *et al.* [6], Ballara e Verdu [7] estudaram aspectos cinéticos da degradação hidrolítica de poliésteres, e notaram que a densidade geralmente aumenta durante as fases iniciais do envelhecimento, o que segundo estes autores pode ser atribuído a um processo chamado de “cristalização química”, ou “recozimento hidrolítico”. A quebra ocorre preferencialmente nas cadeias da porção amorfa, principalmente por estas apresentarem maior volume livre. Isto promove um desemaranhamento de segmentos de cadeia da fase amorfa que, acima da T_g , possuem mobilidade suficiente para cristalizar-se [7]. Zimmermann [64] e Ravens [65] sugeriram que a degradação hidrolítica é um processo autocatalítico controlado pela concentração inicial de grupos terminais carboxílicos, que são responsáveis pelo grau de hidrofiliicidade do poliéster. Tal afirmação foi contestada anos depois por Launay *et al.* [66], que propuseram que a variação de massa molar observada em amostras de PET durante a hidrólise deve-se principalmente a um mecanismo não-

autocatalítico, de ataque e rompimento aleatório de cadeias pela água. Bellenger *et al.* [67] comentam sobre essa polêmica, e adicionam que uma outra possível razão para a degradação hidrolítica não promover quebra aleatória de cadeias é o fato de alguns grupos localizados próximos ao final de cadeia serem altamente reativos. No estudo da hidrólise de um poliéster aromático, os autores notaram a extração de grandes quantidades de ácido isoftálico no banho de imersão, o que pode significar que o grupo terminal ácido sensibiliza grupos carbonila da vizinhança, promovendo sua hidrólise (Figura 13).

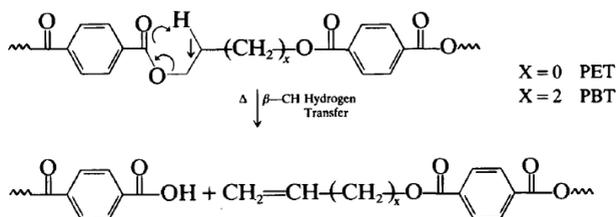
Figura 13: Mecanismo de hidrólise de um poliéster aromático a partir de sensibilização da carbonila da própria cadeia por grupos terminais ácidos (BELLENGER, 1995).



2.2.2.2 Degradação térmica

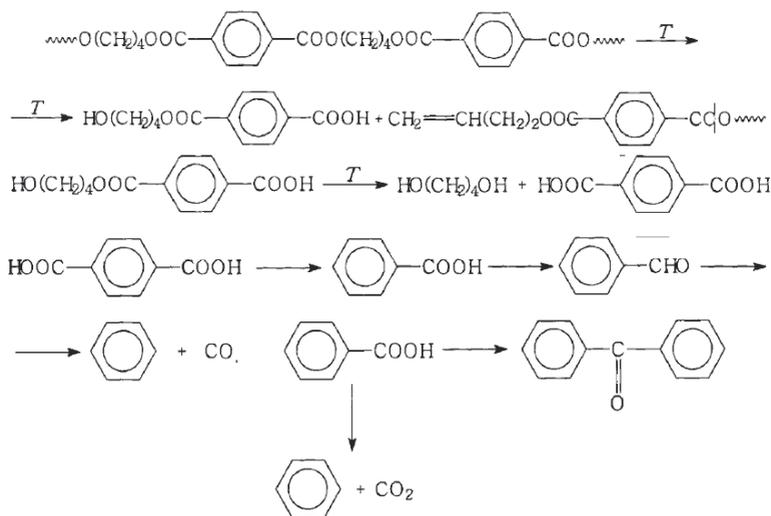
Os mecanismos de degradação térmica de poliésteres aromáticos como o PET e o PBT são estudados há vários anos, porém ainda hoje existem certas divergências relativas às etapas específicas das reações [9]. No entanto, existe um certo consenso em relação ao principal mecanismo de quebra de cadeias e aos produtos formados quando o PBT é submetido a elevadas temperaturas. Uma das teorias mais aceitas é de que ocorre quebra aleatória de cadeias a partir de uma reação iônica de transferência de hidrogênio (β -CH), formando oligômeros de cadeia aberta com grupos terminais compostos por olefinas e ácidos carboxílicos [8-10]. Buxbaum [68] e Zimmermann [64] propuseram na década de 70 o seguinte esquema como mecanismo de degradação térmica para o PET e para o PBT, apresentado na Figura 14.

Figura 14: Mecanismo proposto para degradação térmica do PET e do PBT (MONTAUDO, 1993).



Os produtos gasosos mais comuns obtidos a partir da pirólise do PBT são acetaldeído, vapor de água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e compostos com grupos terminais ácidos e anidridos [8,49]. O esquema completo da degradação térmica do PBT está descrito na Figura 15 a seguir:

Figura 15: Esquema completo da degradação térmica do PBT até os produtos finais (MIKITAIEV, 2006).



Trabalhos na literatura estudam os produtos gerados a partir da degradação térmica do PBT através de análises por espectroscopia de infravermelho (FTIR). Botelho [48], Calvini e Gorassini [69] discutem regiões do espectro de infravermelho onde são normalmente detectados

sinais referentes ao ácido benzoico e alcenos, respectivamente, que são os grupos químicos terminais formados quando ocorre quebra de cadeia, conforme o esquema da Figura 14.

Mikitaev e Borukaev [49] corroboram com o mecanismo de reação apresentado anteriormente, e comentam que o efeito da degradação térmica é mais pronunciado em altas temperaturas, principalmente durante o processamento do PBT. No gráfico da Figura 16, os autores apresentam o aumento da concentração de grupos terminais carboxílicos em função do tempo para diferentes temperaturas. Por outro lado, os autores afirmam que a taxa de degradação térmica em temperaturas até cerca de 240°C é muito pequena, e que sua parcela em processos de degradação comumente estudados em casos de engenharia possui pouca relevância.

Ainda, os autores comentam sobre um terceiro mecanismo, a degradação termo-oxidativa de poliésteres aromáticos como o PET e o PBT. Neste caso, a presença de oxigênio acelera o processo através uma série de reações radiculares com formação e subsequente decomposição de radicais peróxidos e hidroperóxidos [49]. O gráfico da Figura 17 mostra a maior taxa de degradação do PBT em presença de oxigênio através do aumento da concentração de grupos de ácidos carboxílicos em função do tempo, a uma temperatura de 270°C.

Figura 16: Concentração de grupos terminais [COOH] no PBT em função do tempo nas temperaturas de (1) 245°C, (2) 255°C, (3) 265°C e (4) 270°C (MIKITAEV, 2006).

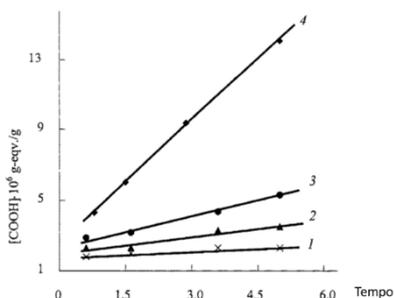
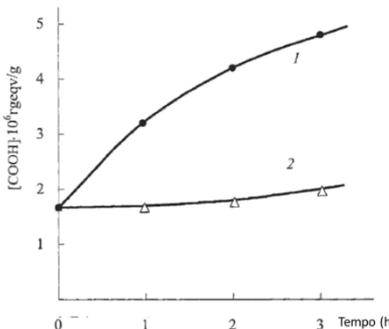


Figura 17: Concentração de grupos terminais [COOH] no PBT em função do tempo (1) em presença de oxigênio e (2) em vácuo a 270°C (MIKITAEV, 2006).

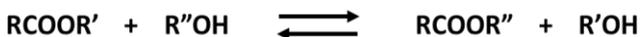


2.2.2.3 Transesterificação

A transesterificação se trata de uma reação de obtenção de um éster a partir de outro éster, podendo esta ocorrer a partir da reação entre um éster e um álcool (alcoólise), um éster e um ácido (acidólise) ou ainda entre dois ésteres (interesterificação, ou permuta de grupos ésteres) [70-72]. Muitos autores, porém, consideram transesterificação somente as reações de alcoólise [73,74], que é a mais comum e a mais estudada de todas elas. Uma das aplicações mais importantes da alcoólise está na obtenção de biodiesel, que consiste na reação de triglicerídeos presentes em óleos vegetais ou gorduras animais com álcool na presença de um catalisador, formando ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerina [71].

Na reação de alcoólise, um éster é transformado em outro éster a partir de um intercâmbio do íon alcóxi gerado pelo grupo álcool [74]. A reação é reversível e pode ocorrer somente a partir da mistura dos dois componentes (Figura 18), porém, pode ser acelerada através de catalisadores ácidos ou básicos, como ácidos sulfúrico e clorídrico e hidróxidos e alcóxidos de sódio ou potássio [71]. Além disso, reações de permuta de grupos ésteres ocorrem normalmente com substâncias que possuem certo grau de miscibilidade entre si.

Figura 18: Reação genérica da reação de transesterificação (alcoólise).



2.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Foi visto que o envelhecimento é um fenômeno complexo que envolve mecanismos químicos, físicos e cinéticos, e que a sua influência sobre as propriedades de um polímero a longo prazo é fundamental no projeto de produtos poliméricos confiáveis. Com base na revisão das fontes literárias sobre o tema, concluiu-se que as principais variáveis do fenômeno são: a afinidade do ambiente químico com o polímero, a temperatura de exposição, o estado de tensões e a espessura do componente, mas em especial as duas primeiras. Foram encontrados diversos trabalhos sobre a influência do envelhecimento realizado em um ambiente específico sobre as propriedades de um determinado polímero. Tais trabalhos ora tinham como foco o estudo da influência de diferentes variáveis sobre as propriedades mecânicas dos polímeros, ora a análise da

cinética de difusão do meio no polímero, sendo que foram encontrados muito poucos artigos que analisassem estas duas frentes simultaneamente.

Apesar da existência de um relatório extenso sobre a variação das propriedades de vários polímeros de engenharia quando submetidos a ensaios de envelhecimento em diversos ambientes típicos de compressores [2], tal estudo já está desatualizado. Por ter sido realizado a mais de 20 anos, não contempla inovações mais recentes na área, como por exemplo a utilização de gases refrigerantes alternativos aos CFCs, como o R600a [75]. Além disso, o relatório apresentado por Cavestri não analisa a cinética de difusão que ocorre entre o ambiente de teste e o polímero, tampouco propõe algum tipo de mecanismo pelo qual a ação do envelhecimento promove as alterações nas propriedades mecânicas observadas. E, apesar de citar a possível influência de cargas e reforços durante o processo de envelhecimento, o estudo de compósitos não é o foco do trabalho, sendo que 22 dos 23 polímeros testados são puros, inclusive o PBT.

Existe uma extensa literatura sobre o PBT, suas propriedades, estrutura e mecanismos de degradação. Porém, não foi encontrado nenhum trabalho que analise a variação nas propriedades mecânicas advinda de processos de envelhecimento em ambientes típicos de compressores herméticos, relacionando-a com mudanças na estrutura molecular do polímero.

Por fim, foi visto que a capacidade de avaliar a massa molar do polímero é de extrema importância no estudo da degradação de suas propriedades. No entanto, as técnicas mais comuns existentes não são indicadas para materiais compósitos, que é o caso do presente trabalho, além do fato de não ser trivial encontrar um solvente adequado para o PBT.

O desenvolvimento do planejamento experimental da dissertação, presente no próximo capítulo, leva em consideração todos os fatores aqui expostos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS NOS ENSAIOS DE ENVELHECIMENTO

Foi utilizado neste estudo um material compósito de matriz de poli(tereftalato de butileno) reforçado com 30% em massa de fibras de vidro curtas (PBT30FV), *grade* comercial PBT CELANEX® 3300, fabricado pela Celanese – Ticona. Esta composição foi escolhida pois trata-se de um compósito bastante utilizado na indústria, inclusive em algumas aplicações de baixa exigência mecânica em compressores herméticos. As amostras de PBT30FV foram submetidas a ensaios de envelhecimento em três ambientes diferentes:

- A. Óleo lubrificante poliolester Emkarte® RL10H (que é constituído pela mistura de 75% de óleo RL7H e 25% de óleo RL22H, como mostra a Figura 19) + Fluido refrigerante tetrafluoroetano R134a (Figura 21);
- B. Óleo lubrificante mineral linear alquilbenzeno LAB 240A (Figura 20) + Fluido refrigerante isobutano R600 (Figura 22);
- C. Gás argônio.

Figura 19: Estrutura química do óleo poliolester RL10H (mistura 75% RL7H / 25% RL22H).

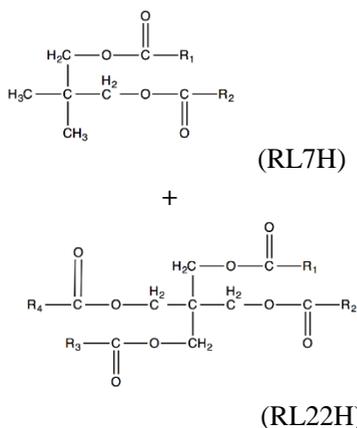


Figura 20: Estrutura química do óleo mineral linear alquilbenzeno (LAB).

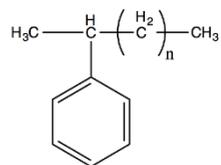


Figura 21: Estrutura química do fluido refrigerante tetrafluoroetano (R134a).

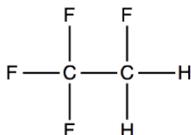
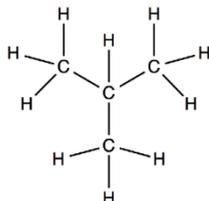


Figura 22: Estrutura química do fluido refrigerante isobutano (R600).

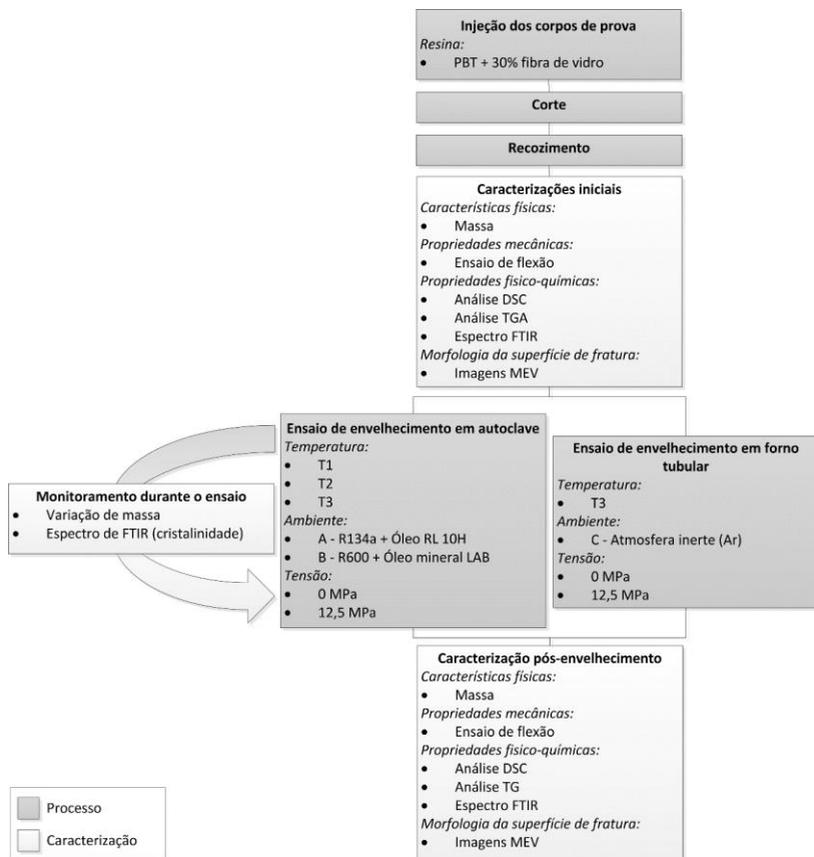


Os ambientes A e B foram escolhidos pois são as duas condições mais comumente encontradas no interior de compressores herméticos para refrigeração doméstica. O R134a (ambiente A) possui uma capacidade de refrigeração maior, mas, por ser um gás fluorado, tem seu uso hoje proibido na Europa e América do Sul, onde é muito mais utilizado R600 (ambiente B). Este último tem a característica de ser inflamável, motivo pelo qual também tem sua utilização restrita em algumas localidades. Os óleos lubrificantes são escolhidos principalmente pela sua capacidade de absorção e compatibilidade com os fluidos refrigerantes. O ambiente C (argônio) foi utilizado com o intuito de realizar ensaios de controle em uma atmosfera inerte.

3.2 ORGANOGRAMA

Antes de entrar no detalhamento dos métodos utilizados, traz-se na Figura 23 um esquema resumindo as etapas planejadas, para melhor compreensão do projeto como um todo. Os processos encontram-se nas caixas cinza-escuro, enquanto que as etapas de caracterização são identificadas pela cor cinza-claro. Assim como já foi explicitado na seção de Objetivos, quer-se analisar a influência do envelhecimento nos diferentes ambientes de teste sobre as propriedades do PBT30FV. Para isso, o planejamento experimental está dividido em basicamente 4 etapas: (1) Obtenção das amostras; (2) Caracterizações pré-envelhecimento; (3) Ensaios de envelhecimento; e (4) Caracterizações pós-envelhecimento.

Figura 23: Organograma da estrutura dos ensaios de envelhecimento.

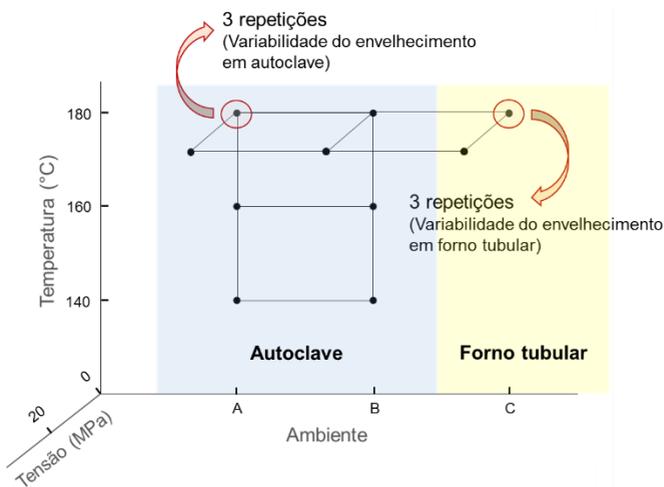


3.3 DEFINIÇÃO DE CONDIÇÕES

De modo a alcançar os objetivos traçados, fez-se um planejamento experimental utilizando técnicas de DOE (em inglês, *Design of Experiment*) que facilita na definição e otimiza a quantidade de condições de teste. Com base nos fatores de influência levantados a partir da revisão bibliográfica, decidiu-se como principais variáveis a serem analisadas:

- Ambiente;
- Temperatura;
- Tensão.

Figura 24: Gráfico de condições definidas no DOE.



Os três níveis de temperaturas foram escolhidos de modo a serem superiores às temperaturas normalmente encontradas no interior de compressores herméticos, mas próximas das temperaturas críticas (máximas) de trabalho dos mesmos. A Figura 24 mostra de maneira gráfica as 10 condições de ensaio planejadas.

Para facilitar a posterior discussão dos resultados e comparação de condições, criou-se um padrão para a nomenclatura dos diferentes lotes de amostras (Tabela 1).

Tabela 1: Padrão de nomenclatura para as condições de ensaio.

Lote	Ambiente	Temperatura	Tensão	Tempo
REF	Amostras virgens			
A_140	R134a + Óleo poliéster	140°C	Ø	28 dias
A_160	"	160°C	"	"
A_180	"	180°C	"	"
A_180_S	"	"	12,5 MPa	"
B_140	R600 + Óleo mineral	140°C	Ø	28 dias
B_160	"	160°C	"	"
B_180	"	180°C	"	"
B_180_S	"	"	12,5 MPa	"
C_180	Atmosfera inerte (Ar)	180°C	Ø	14 dias
C_180_S	"	"	12,5 MPa	"

3.4 FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os corpos de prova foram obtidos através do processo de moldagem por injeção em uma injetora industrial *Allrounder 320S – Arburg*, seguindo o procedimento descrito no *datasheet* do material. Foi utilizada velocidade de injeção de 20 mm/s, pressão de 400 bar e temperatura do bico de 250°C. Foi utilizado um sistema de aquecimento do molde por circulação de água, de modo a manter a temperatura do molde em 60°C durante todo o processo, sob uma força de fechamento de 20 kN. O compósito polimérico foi secado em estufa na temperatura de 120°C durante 8 h, para evitar degradação por hidrólise durante o processamento. Desta maneira, garante-se que o polímero apresenta um nível de umidade menor que 0,02% no momento do início do processamento (valor estipulado pelo fornecedor no *datasheet* do material).

As primeiras amostras da produção foram descartadas, até que a temperatura do molde se estabilizasse e parâmetros como curso de dosificação, velocidade e pressão de injeção fossem otimizados. Durante esta etapa de otimização foi medida a massa das amostras, e o processo foi ajustado até que se alcançasse a massa-alvo prevista para a peça, cerca de 25,6 g.

Foram injetadas no total 50 barras retangulares, que foram então cortadas em quatro pedaços iguais, de modo a produzir corpos de prova com dimensões próximas às sugeridas na norma ASTM D790 (127,0 x 12,7 x 3,2) mm [76]. O corte transversal foi feito com serra-fita; já o corte longitudinal foi feito com o auxílio de uma cortadeira automática marca *Buehler*, de modo a garantir precisão e acabamento superficial da superfície longitudinal dos corpos de prova. Foi estipulado que a diferença de largura ao longo do comprimento do corpo de prova não deveria ser superior a 0,5 mm em nenhum ponto.

Após o corte, foi realizado em todas as amostras um tratamento térmico de recozimento em estufa a de circulação de ar a 180°C durante aproximadamente duas horas [59,61], para que não houvesse influência de possíveis tensões residuais provenientes da injeção [2].

3.5 ENSAIOS DE ENVELHECIMENTO

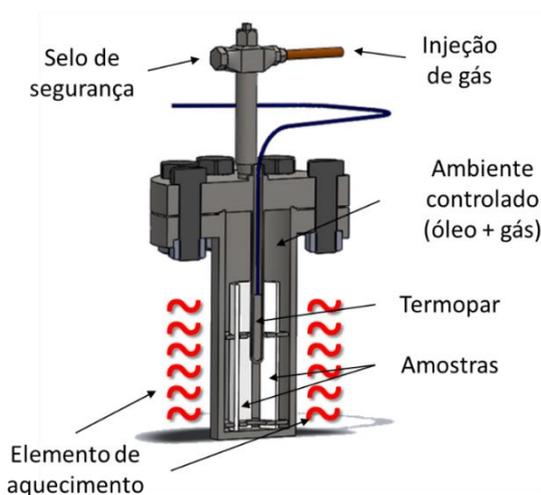
3.5.1 Envelhecimento em autoclave

Os ensaios de envelhecimento em óleo foram conduzidos em duas autoclaves *Carl-Roth* com capacidade para 275 mL cada, com base na norma ASTM D543. Em cada ensaio, as amostras foram inseridas na autoclave e foi adicionado o óleo até a submersão total dos corpos de prova. A desumidificação do óleo foi realizada através da aplicação de -1 bar de pressão com o auxílio de uma bomba de vácuo durante três horas (este processo repetiu-se toda vez que a autoclave foi aberta para medição das amostras, porém durante somente uma hora ao invés de três). Em seguida foi injetado o fluido refrigerante até a pressão alcançar 3 bar, e a temperatura aumentada até que se alcançasse a temperatura desejada (140, 160 ou 180°C, dependendo da condição de teste). Devido ao efeito da absorção do gás pelo óleo lubrificante e de aumento da pressão devido ao aumento da temperatura, foi necessário o controle da pressão interna durante as primeiras duas horas para que esta fosse mantida constante em aproximadamente 3 bar. As amostras foram retiradas da autoclave a cada intervalo de tempo predeterminado (uma vez por dia nos 5 primeiros dias, e com menor frequência para tempos mais longos) para aferição da

absorção a partir da medida de variação de massa dos corpos de prova em diversos tempos de ensaio $(\Delta m)_t$ [16,17,38,39,77]. A cada medição de massa, os corpos de prova foram previamente transferidos para um outro recipiente com o líquido de teste à temperatura ambiente por 60 minutos, depois mergulhados rapidamente em acetona e então secados com papel absorvente. Após a medição da massa das amostras, estas foram recolocadas na autoclave sob as condições de ensaio o mais rápido possível [78].

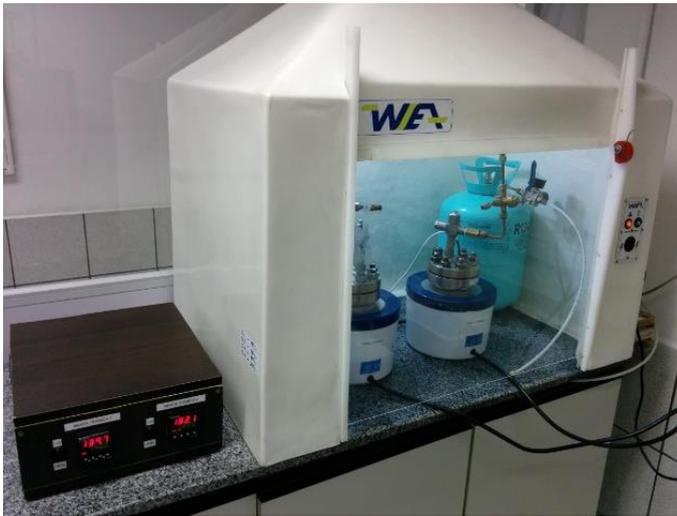
O equipamento utilizado para a realização dos ensaios de envelhecimento encontra-se esquematizado na Figura 25. As autoclaves foram cedidas pelo laboratório químico da Embraco, nas quais foi adaptado um sistema com uma válvula de pino, um manômetro analógico para o controle da pressão interna e mantas térmicas para atuarem como elemento de aquecimento das autoclaves. Foi utilizado um controlador PID digital *Novus* modelo *NI200* atuando sobre um relê de estado sólido monofásico *Contemp* para o controle da temperatura interna, que é medida através de uma termorresistência PT-100 inserida dentro do poço térmico situado no centro da autoclave.

Figura 25: Autoclave utilizada para a realização dos ensaios de envelhecimento.



A Figura 26 a seguir mostra a bancada de ensaios de envelhecimento em funcionamento.

Figura 26: Bancada de ensaios de envelhecimento em autoclave em funcionamento.



3.5.2 Envelhecimento em forno tubular

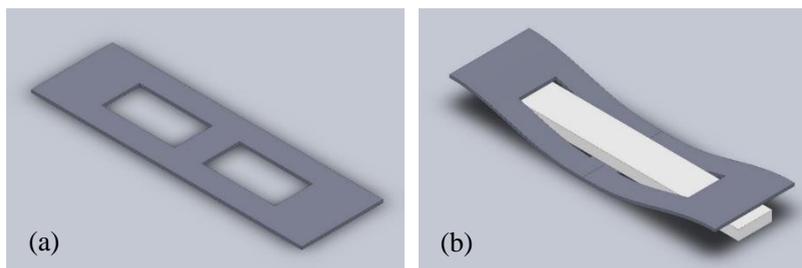
Para uma melhor compreensão dos mecanismos atuantes nos processos de envelhecimento em óleo, foi necessário avaliar a influência do ambiente separadamente do efeito da temperatura. Assim, planejaram-se ensaios de envelhecimento em uma atmosfera inerte de argônio na temperatura referência de 180°C, de modo a poder analisar somente os efeitos gerados a partir da degradação térmica do polímero.

Os corpos de prova foram posicionados sobre placas de alumina e inseridos no interior do forno, próximos à zona de aquecimento central, onde está também posicionado o termopar. Após o fechamento do forno foram realizadas 3 purgas da atmosfera interna alternando a aplicação de vácuo com a injeção de 1,5 bar de argônio com grau de pureza 99,999%. A temperatura no interior do forno foi mantida em 180°C, e os ensaios foram conduzidos por 14 dias, durante os quais a temperatura, a pressão e a atmosfera foram mantidas constantes.

Foi utilizado um dispositivo fabricado em aço-mola SAE 1070 esferoidizado, sem têmpera, para aplicação de esforços nos corpos de prova (Figura 27). O dispositivo foi projetado de modo a exercer uma tensão constante de flexão [18,78] equivalente a 10% [2,5] da resistência à flexão do PBT30FV, ou aproximadamente 20 MPa (que por sua vez

equivale a 0,25% de deformação). Após fabricado, no entanto, foi estimada a tensão real a partir da medição do arco formado pelo corpo de prova quando sob tensão, e obteve-se o valor de 12,5 MPa, equivalente a 0,15% de deformação. Atribui-se essa diferença ao fato de que o dispositivo foi projetado sem levar em conta a deformação do corpo de prova, o que consequentemente diminui a tensão final aplicada.

Figura 27: Dispositivo de aplicação de tensão (a) não tensionado; (b) aplicando tensão de flexão à amostra.



3.5.3 Variabilidade dos processos de envelhecimento

O ensaio de envelhecimento em autoclave já possui um procedimento padrão praticado no laboratório químico da Embraco. Sendo assim, houve transferência de conhecimento e técnicas da Embraco para o LabMat, podendo-se reduzir o número de incertezas relacionadas e assumir a maior parte do procedimento operacional como validada. A utilização do forno tubular também é uma prática comum no LabMat, existindo um documento de Procedimento Operacional Padrão para o seu manuseio. Foram realizadas, entretanto, séries de rodadas repetidas para obter a variabilidade dos processos de envelhecimento em autoclave e em forno tubular. Tais rodadas foram todas confeccionadas na temperatura de 180°C, durante 14 dias de ensaio. Para o envelhecimento em autoclave, foi utilizado o ambiente A como padrão, e os principais parâmetros avaliados para o cálculo da variabilidade foram os dados de absorção de óleo e as propriedades mecânicas obtidas em ensaio de flexão 3-pontos (estas análises serão detalhadas na seção seguinte). Já para o envelhecimento em forno tubular, foi avaliada somente a variabilidade das propriedades mecânicas. O desvio padrão dos processos foi calculado a partir das médias de três repetições para os parâmetros de absorção de óleo, e duas repetições para as propriedades mecânicas.

Além disso, foram realizados ensaios com e sem aplicação de vácuo previamente ao ensaio, para avaliar se a presença de umidade teria efeito sobre a absorção total de óleo e nas propriedades finais dos corpos de prova.

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.6.1 Quantificação da Absorção de Óleo por Variação de Massa

A absorção de óleo pelo polímero foi avaliada a partir de medições de variação de massa dos corpos de prova em função do tempo de ensaio. As medidas foram realizadas em uma balança analítica de precisão *XS205 DualRange – Mettler Toledo*.

O término do ensaio é normalmente determinado no momento em que o polímero alcança o seu limite de saturação de óleo, um conceito que varia de autor para autor. Segundo Lagouvardos [17] o limite de saturação é o tempo no qual a variação de massa do corpo de prova em relação à medição anterior for inferior a 10^{-4} g. Já Maxwell *et al.* [4] definem limite de saturação como o ponto em que os ganhos de massa de três aferições consecutivas diferem em menos de 1% do valor total do ganho de massa. Porém, como o tempo para saturação do polímero depende da temperatura e do ambiente químico, foi fixado um tempo de ensaio de 14 dias para os ensaios de validação e 28 dias para as demais condições. Isto foi feito com o objetivo de padronizar o tempo de ensaio e para que as amostras chegassem ao ponto de saturação segundo a definição de Maxwell *et al.* [4], até nos níveis de temperatura mais baixos.

O desvio padrão experimental (σ_t) dos valores de coeficiente de difusão e limite de saturação foram obtidos pela soma do desvio padrão do processo (σ_p), calculado na etapa de validação, com o desvio padrão entre amostras de um mesmo lote (σ_a), a partir da equação 6:

$$\sigma_t^2 = \sigma_p^2 + \sigma_a^2 \quad (\text{Eq. 6})$$

3.6.2 Ensaios Mecânicos de Flexão 3-Pontos

Os ensaios de resistência mecânica foram realizados de acordo com a norma ASTM D790 para flexão em uma máquina de ensaios universal *DL2000 – EMIC*. Os ensaios foram realizados sob flexão 3-pontos com velocidade de travessão de 1,5 mm/min [76] e conduzidos até a quebra dos corpos de prova. Foi utilizado espaçamento entre apoios (L) de 60,8 mm, de modo que a relação entre L e a espessura do corpo de prova fosse igual a 16 [79].

Para a confecção dos gráficos, foi realizada a conversão dos valores de força e deslocamento para tensão e alongamento a partir das equações 7 e 8, respectivamente.

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2lh^2} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\varepsilon = \frac{6\delta h}{L^2} \quad (\text{Eq. 8})$$

onde: σ_f é a resistência à flexão, ε é o alongamento, F é a força aplicada, δ é o deslocamento do travessão, L é a distância entre apoios e l e h representam a largura e a espessura do corpo de prova, respectivamente.

As propriedades analisadas foram: resistência à flexão, módulo elástico e alongamento máximo. A resistência à flexão foi assumida como o valor máximo de tensão medido pelo equipamento logo antes da falha do corpo de prova. O módulo elástico foi calculado a partir do coeficiente angular da porção linear da curva tensão \times deformação, definida arbitrariamente como a região entre 0,2% e 0,4% de deformação. Para o cálculo do alongamento máximo, foi necessário realizar a correção do valor inicial de deformação a partir da “correção do dedão”, descrita na norma ASTM D790, onde considera-se que a reta tangente à porção linear inicial da curva deve cruzar o eixo das abscissas em zero [76].

As amostras que foram envelhecidas sob aplicação de uma tensão de flexão foram ensaiadas na mesma direção da carga previamente aplicada, ou seja, a amostra foi apoiada sobre os apoios com a superfície côncava voltada para cima.

Assim como nos ensaios de absorção de óleo, o erro experimental para as propriedades analisadas foi calculado a partir da soma da variabilidade de processo com o desvio padrão entre amostras de um mesmo lote.

3.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura (DSC)

Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) de varredura foram realizados em um equipamento modelo *DSC-50*, marca *Shimadzu*. Os ensaios foram realizados com taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 280°C, em atmosfera com fluxo de 50 mL/min de N₂ e utilizando cadinhos de alumínio, selados com o auxílio de uma prensa manual. Foram utilizadas amostras com massa de aproximadamente 14 mg. A partir das curvas de aquecimento, foram obtidos os resultados de temperatura do(s) pico(s) de fusão e grau de

cristalinidade. O grau de cristalinidade foi calculado a partir da equação 9, utilizando-se o valor de 140 J/mol para a entalpia de fusão do PBT 100% cristalino [47,49,55,80]. A variação de entalpia de fusão da amostra foi considerada como a área abaixo do(s) pico(s) de fusão. Nos casos da presença de mais de um pico de fusão, foi realizado um tratamento de desconvolução de picos com o modo *Peak Analyzer*, do software *OriginLab*[®] 9, de modo a poder estimar a contribuição de cada pico para a cristalinidade total das amostras.

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 1,43 \times 100\% \quad (\text{Eq. 9})$$

onde: ΔH_f é a variação de entalpia de fusão observada e ΔH_f° é a variação de entalpia de fusão do polímero 100% cristalino. Foi necessário corrigir o valor de entalpia observado multiplicando a equação por 1,43 para desconsiderar a fração de 30% de fibras na matriz, de modo a obter um valor proporcional a 100% de PBT.

3.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Micrografias da superfície de fratura foram obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura modelo *Jeol – JSM 6390LV*, do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica LCME, na UFSC. As amostras foram cortadas a aproximadamente 6 mm da superfície de fratura, e fixadas pela superfície oposta em *stubs* com uma fita adesiva de carbono. O lado submetido a esforços trativos durante o ensaio de flexão, onde se iniciou a falha, foi identificado com uma caneta marcadora. Devido ao fato de que polímeros não são bons condutores elétricos, foi necessário realizar o recobrimento da superfície a ser analisada com ouro. Foram analisadas amostras apenas de uma condição para cada ambiente, sendo elas: REF, A_180, B_180 e C_180.

3.6.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os ensaios de FTIR foram realizados diretamente sobre a superfície dos corpos de prova em equipamento modelo *Tensor 27 – Bruker* a partir do método de reflexão total atenuada (ATR). Foi utilizado um cristal de ZnSe com profundidade de análise de até 2,04 μm . Os espectros foram adquiridos a partir da média de 32 *scans* com uma resolução de 4 cm^{-1} , varrendo a faixa de 4000 a 600 cm^{-1} . Utilizou-se também em alguns ensaios a resolução de 2,5 cm^{-1} , que apesar de gerar

maior ruído em certas regiões do espectro, possibilita uma melhor análise de dos picos sobrepostos. Inicialmente, foi realizado tratamento adequado dos espectros, inicialmente transformando os dados de transmitância para absorvância [$A = -\log(T)$], seguido pela normalização com base na intensidade de uma banda de referência, que não apresenta variação pela influência do envelhecimento. A normalização é necessária para evitar variações de intensidades nas bandas de absorção devido a fatores como a rugosidade superficial e a planicidade da amostra, volume livre entre cadeias, entre outros.

Por fim, levou-se em conta os principais mecanismos de degradação do PBT descritos na literatura para a análise dos grupos terminais nos espectros de infravermelho. Buscou-se analisar as bandas características de grupos químicos que poderiam aumentar de intensidade em consequência dos mecanismos de degradação, sendo os principais: ácidos carboxílicos, álcoois e alcenos.

3.6.6 Análise Termogravimétrica (TGA) pelo método Ozawa-Flynn-Wall (OFW)

Foi utilizado o método de análise da cinética de degradação térmica apresentado na seção 2.1.4.2 como meio para caracterizar a influência dos processos de envelhecimento prévios sofridos pelas amostras de PBT30FV sobre a estimativa de vida. Os ensaios de TGA foram realizados em um analisador térmico simultâneo (STA) marca *Netzsch*, modelo *449 F3 Jupiter*, com fluxo de gás nitrogênio, como específica a norma ASTM E1641, a uma taxa constante de 70 ± 5 mL/min. Para cada condição de envelhecimento testada (REF, A_180, B_180 e C_180) foram feitos cinco ensaios, um em cada taxa de aquecimento (2, 4, 6, 8 e 10°C/min) e mais uma rodada de correção para obtenção da linha base para cada taxa de aquecimento, totalizando assim vinte e cinco ensaios de TGA.

Para o cálculo da energia de ativação, utilizou-se a equação 10, criada a partir do modelo Ozawa-Flynn-Wall (OFW). Admitiu-se um valor de 5% de perda de massa (α , conversão constante) como critério de falha [30]. Para as amostras envelhecidas termoquimicamente, foi necessário descontar a massa de óleo absorvido pelo polímero. Para tanto, os dados de perda de massa de todas as rodadas foram normalizados a partir da massa na temperatura de 300°C, onde a degradação do polímero é desprezível. Para evitar incertezas relacionadas à linha base, a porcentagem de massa foi obtida a partir da integral relativa da curva de DTG entre 50°C e 300°C. A partir da intersecção entre a linha de 5% de

conversão e as curvas de perda de massa resultantes das diferentes taxas de aquecimento, obtiveram-se as temperaturas para o ponto de conversão constante (T_c) para cada taxa de aquecimento (β). Ao plotar o logaritmo de β em função do inverso de T_c , obtém-se um gráfico linear que, ao ser ajustado, fornece o parâmetro $\Delta(\log\beta)/\Delta(1/T_c)$.

$$E_a = -\left(\frac{R}{b}\right) \times \frac{\Delta(\log\beta)}{\Delta(1/T_c)}, \quad (\text{Eq. 10})$$

onde: E_a é a energia de ativação do processo, R é a constante universal dos gases, b é um valor tabelado e iterativo, dependente de E_a/RT , conhecido como aproximação de Doyle, β é a taxa de aquecimento mais próxima da média entre as taxas de aquecimento utilizadas e T_c é a temperatura em Kelvin para o ponto de conversão constante [30].

Calculada a energia de ativação do processo para cada condição avaliada, prosseguiu-se para o cálculo da estimativa do tempo de meia vida utilizando o método B descrito na norma ASTM E1877 [32], e substituindo T na equação 11 pela temperatura na qual se deseja estimar o tempo até a falha [25].

$$\log(t_f) = \frac{E_a}{(2,303 \cdot R \cdot T)} + \log\left[\frac{E_a}{(R \cdot \beta)}\right] - a, \quad (\text{Eq. 11})$$

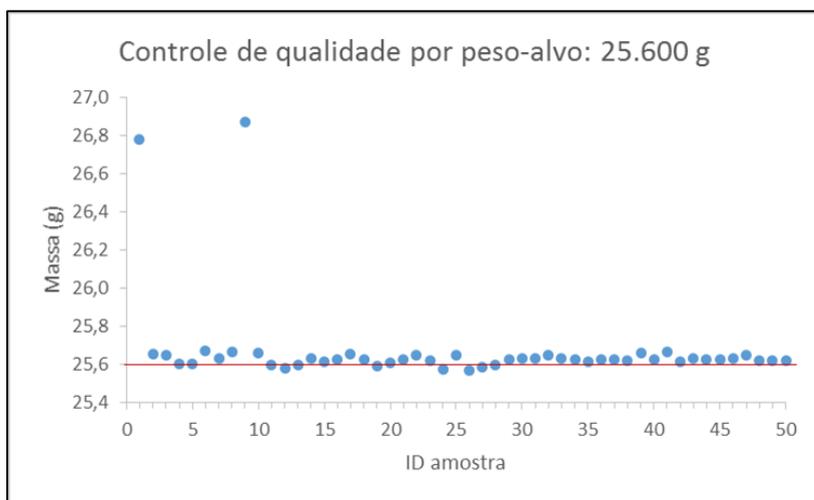
onde: t_f é o tempo de vida do material para uma determinada temperatura T , e a é um valor tabelado dependente de E_a/RT .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os corpos de prova injetados apresentaram massa média de $(25,627 \pm 0,047)$ g, e densidade medida próxima àquela prevista no *datasheet* do material, que é de $1,530 \text{ g/cm}^3$. Após o processamento, todos os corpos de prova passaram por um controle de qualidade por massa-alvo, e as amostras que apresentaram medições espúrias foram descartadas. A Figura 28 mostra os resultados para as medidas de massa das 50 amostras injetadas:

Figura 28: Gráfico das medições de massa das amostras injetadas.



Pode-se notar que apenas duas amostras apresentaram um valor de massa destoante das demais. Não se sabe ao certo o motivo desta discrepância, mas é possível que seja devido à presença algum contaminante metálico proveniente do fuso ou do bico de injeção.

A pouca dispersão em relação à massa-alvo apresentada pelas amostras injetadas (descartando as espúrias) indica a estabilidade do processo e é, portanto, uma garantia de que os corpos de prova possuem propriedades similares no que diz respeito ao processamento. Sendo assim, pode-se eliminar esta variável da análise dos resultados finais e assumir que todos os corpos de prova estão na condição “como recebidos”.

4.2 VARIABILIDADE DOS PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO

A partir da realização de rodadas repetidas em autoclave e em forno tubular, foi possível calcular o desvio padrão relacionado ao processo para cada uma das principais propriedades avaliadas (Tabela 2). Tais rodadas foram realizadas a 180°C durante 14 dias.

Tabela 2: Resultados das rodadas de validação para o cálculo do desvio padrão dos processos.

	Envelhecimento em autoclave				Envelhecimento em forno tubular		
	<i>N1</i>	<i>N2</i>	<i>N3</i>	<i>desvp</i>	<i>N1</i>	<i>N2</i>	<i>desvp</i>
Resist. à flexão (MPa)	138,2	133,9	-	3,1	198,8	195,4	2,4
Deform. máx. (%)	2,61	2,46	-	0,11	3,27	3,10	0,12
Mód. elástico (GPa)	7,06	7,42	-	0,25	8,64	8,61	0,02
Absorção máx. (%)	1,71	1,72	1,64	0,04	-	-	-
Coef. dif. (cm²/s) x 10⁻⁸	11,61	10,58	11,27	0,52	-	-	-

Observa-se que ambos os processos de envelhecimento apresentam um desvio padrão aceitável e, o mais importante, agora conhecido. Estes valores foram levados em consideração no cálculo do desvio padrão dos resultados finais das análises de absorção de óleo e de propriedades mecânicas, com base na equação 6 apresentada anteriormente.

Também foram realizados ensaios com e sem a realização do processo de desumidificação prévia do óleo, cujos resultados encontram-se na Tabela 3.

A partir da análise de variância com auxílio da função do *Excel*[®] ‘Anova: fator único’, com grau de significância α de 0,05, pode-se afirmar que todas as propriedades da Tabela 3 apresentaram variação significativa em função da presença de umidade no óleo dentro da autoclave. Com este resultado, comprovou-se ser de crucial importância a realização do procedimento de desumidificação do óleo sempre que da ocorrência da abertura da autoclave.

Tabela 3: Comparação dos resultados das amostras envelhecidas em ambiente A sem e com a presença de umidade no óleo.

	Sem umidade	Com umidade
Resistência à flexão (MPa)	136,0 ± 6,8	100,1 ± 17,6
Deformação máx. (%)	2,54 ± 0,16	1,99 ± 0,30
Módulo elástico (GPa)	7,24 ± 0,23	6,60 ± 0,51
Absorção máx. (%)	1,68 ± 0,10	1,49 ± 0,09

4.3 ENSAIOS DE ABSORÇÃO DE ÓLEO EM AUTOCLAVE

4.3.1 Efeito do ambiente / temperatura

Os gráficos das Figuras 29 e 30 apresentam os resultados obtidos a partir do acompanhamento da variação de massa dos corpos de prova em função do tempo em ambiente A e B, respectivamente, para diferentes temperaturas de envelhecimento.

Figura 29: Resultados de variação de massa versus tempo, dos ensaios de absorção de óleo em ambiente A em três diferentes temperaturas: 140, 160 e 180°C.

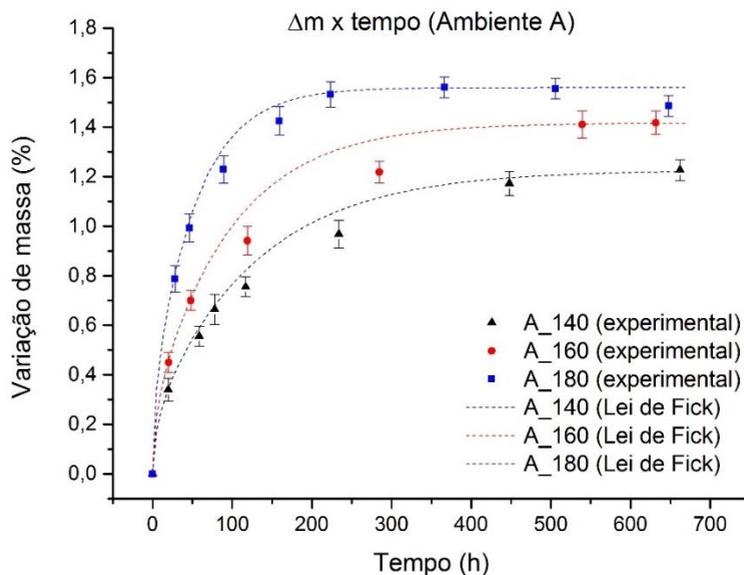
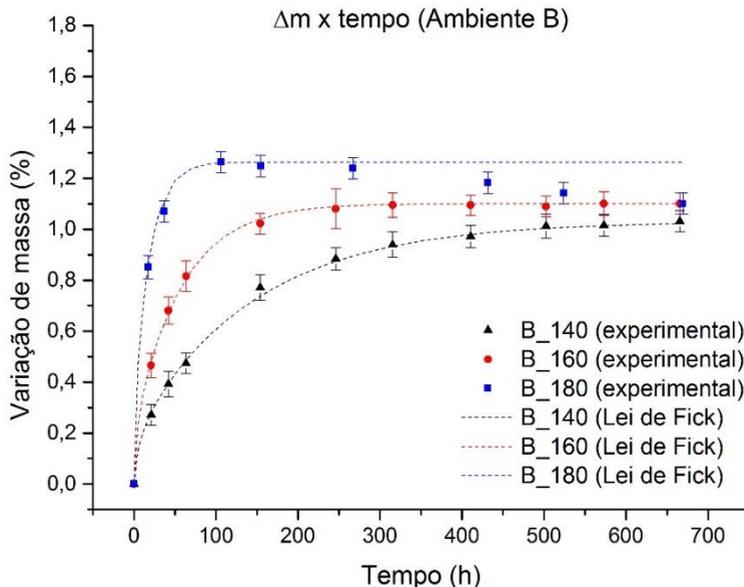


Figura 30: Resultados de variação de massa versus tempo, dos ensaios de absorção de óleo em ambiente B em três diferentes temperaturas: 140, 160 e 180°C.



Foi realizada a adequação dos dados experimentais à 1ª Lei de Fick, utilizando-se a equação 4 para a parte linear inicial ($Dt/h^2 < 0,05$) e a equação 5 para o restante da curva. Observou-se que os dados experimentais seguem o comportamento fickiano, com exceção dos ensaios realizados em 180°C, que apresentaram perda de massa após alcançado o limite de saturação. Três principais motivos prováveis podem levar a este tipo de comportamento:

1. O ambiente químico promove solubilização e extração de oligômeros [16], potencializado pela possível quebra de cadeias do PBT. Portanto, as curvas experimentais representam uma competição entre os fenômenos de absorção de óleo e solubilização do polímero, de modo que se nota o efeito da perda de massa do polímero somente depois da redução da taxa de absorção de óleo;
2. É possível que ocorra um aumento gradual da cristalinidade do PBT ao longo do ensaio, de modo mais acentuado em maiores temperaturas. Assim, regiões previamente amorfas,

com maior volume livre entre cadeias, são obrigadas a expulsar óleo para poder formar cristais compactos, causando perda de massa por parte das amostras;

3. Ainda, sabe-se que o desvio do comportamento fickiano pode ser consequência da danificação da interface entre fibra e matriz a partir da interação com o ambiente de ensaio [39].

Alguns autores que realizaram estudos sobre absorção de fluidos em polímeros a partir de ensaios de imersão, relatam a independência do limite de saturação em função da temperatura [39,81], enquanto outros mostram que esse valor pode variar [16,77,82,83]. No caso dos ensaios com PBT30FV durante 28 dias, o valor máximo de absorção aumenta linearmente com a temperatura, como pode ser visto na Tabela 4 e na Figura 31. No entanto, é possível que após um tempo suficientemente longo este valor de absorção fosse se igualar para os 3 níveis de temperatura, especialmente pelo efeito de perda de massa após a saturação observado em 180°C.

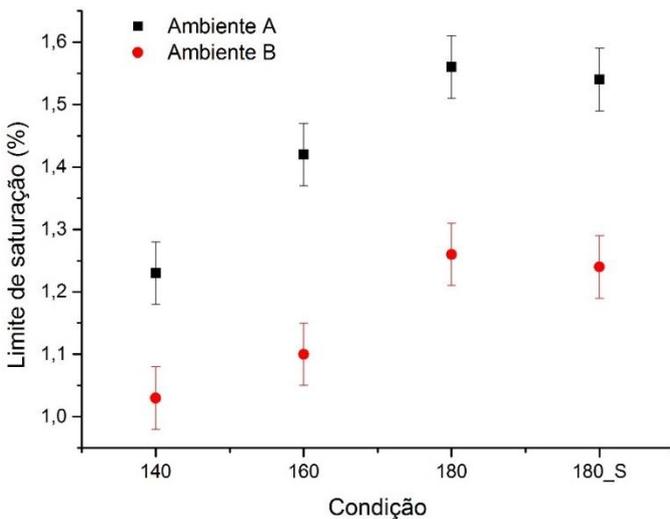
Para as comparações entre condições, foi utilizado o pacote de Análise de Dados do *Excel*[®] função 'Anova: fator único', com grau de significância α de 0,05. A coluna Δ da tabela representa a variação em relação ao resultado imediatamente anterior.

Tabela 4: Resultados dos ensaios de absorção de óleo em autoclave.

	Coefficiente de difusão (cm²/s) x 10⁻⁸	Δ	Limite de saturação* (%)	Δ
A_140	2,81 ± 0,62		1,23 ± 0,05	
A_160	3,71 ± 0,56	↑	1,42 ± 0,05	↑
A_180	6,78 ± 0,54	↑	1,56 ± 0,05	↑
A_180_S	6,26 ± 0,72	-	1,54 ± 0,05	-
B_140	2,48 ± 0,52		1,03 ± 0,05	
B_160	6,38 ± 0,92	↑	1,10 ± 0,05	↑
B_180	19,4 ± 1,3	↑	1,26 ± 0,05	↑
B_180_S	19,18 ± 0,96	-	1,24 ± 0,05	-

* O limite de saturação neste caso é a absorção máxima realizada pelo polímero dentro do período de 28 dias. Em alguns casos é possível que houvesse variação nos níveis de absorção caso o ensaio fosse conduzido por mais tempo.

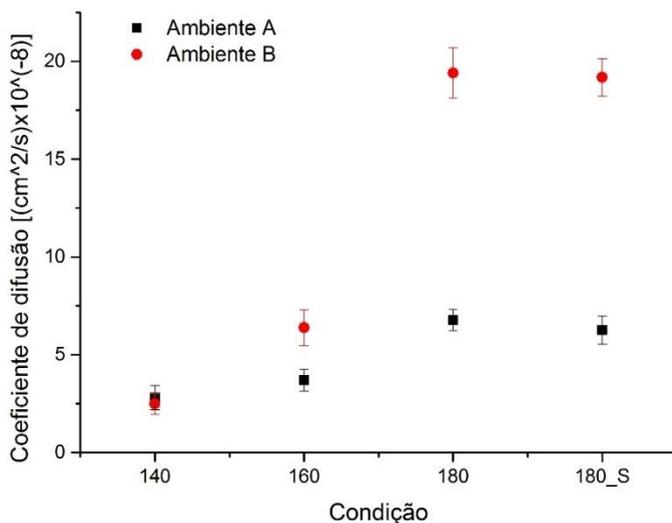
Figura 31: Limite de saturação em função da condição de envelhecimento em ambiente A e B.



Pode-se notar, ainda, que a difusão ocorre de maneira mais acelerada conforme o aumento da temperatura, para ambos os ambientes testados. Esta observação é comprovada a partir do cálculo do coeficiente de difusão, que aparentemente cresce exponencialmente em função da temperatura, como se pode observar na Tabela 4 e na Figura 32.

Ao comparar os resultados de absorção em ambiente A com os resultados obtidos por Cavestri [2], percebemos que a porcentagem de óleo absorvido em massa foi maior do que a observada pelo autor – 0,83% *versus* aproximadamente 1,15% (fazendo uma aproximação linear caso o ensaio fosse realizado a 150°C durante 14 dias). Esta maior absorção observada pode ser influência da presença das fibras, que servem como um caminho preferencial para a migração do óleo pelo polímero.

Figura 32: Coeficiente de difusão em função da condição de envelhecimento em ambiente A e B.



4.3.2 Efeito da tensão

Por último, observou-se que os ensaios de absorção de óleo realizados com uma tensão de flexão aplicada de 12,5 MPa não apresentaram variação significativa no que diz respeito aos valores de coeficiente de difusão e limite de saturação, em nenhum dos ambientes testados. Devido ao efeito de relaxação de tensões, a resistência à deformação aplicada diminuiu ao longo do ensaio, e, conseqüentemente, a tensão efetiva foi reduzida. Foi calculada a deformação residual dos corpos de prova testados sob tensão com base na norma ASTM D534 [78], resultando em aproximadamente 0,50% independentemente do ambiente de envelhecimento (A, B e C). Pode-se concluir, a partir disso, que o ambiente não afeta a fluência do polímero nas condições testadas, e que somente o tempo e a temperatura devem ter efeito significativo. No entanto, somente uma pequena parcela do volume do material estava sob tensão durante o ensaio, desta forma a não observação de alterações significativas não exclui a possibilidade da tensão afetar o envelhecimento. Por este motivo, são necessários mais ensaios com diferentes níveis de tensão aplicada e com controle da variação da tensão e da deformação ao longo do ensaio, para que seja possível analisar esta questão com mais assertividade.

4.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR ENSAIOS DE FLEXÃO 3-PONTOS

A partir dos ensaios mecânicos, foi possível obter dados de tensão *versus* deformação para cada uma das condições de envelhecimento. Inicialmente, percebe-se que o ambiente A exerce uma forte influência sobre as propriedades mecânicas do polímero, como mostra a Tabela 5 e o gráfico da Figura 33.

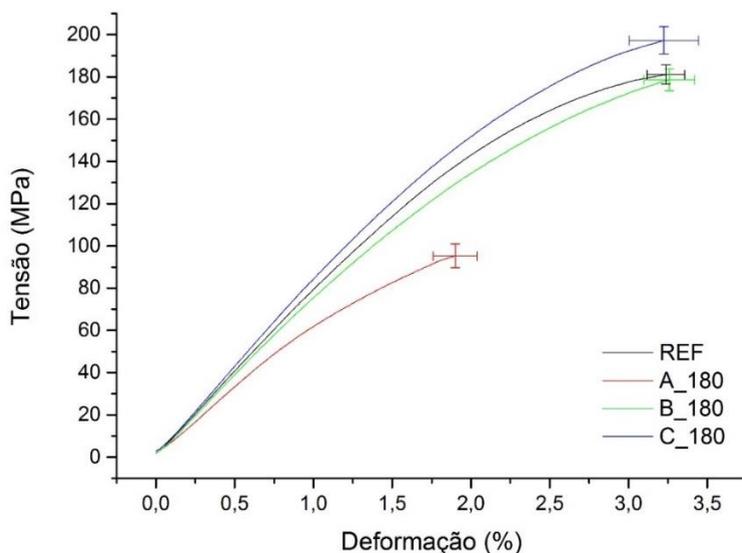
Tabela 5: Resultados dos ensaios mecânicos das amostras de PBT30FV.

	Resist. Flexão (MPa)	Δ (%)	Alongame nto máx. (%)	Δ (%)	Módulo elástico (GPa)	Δ (%)
REF	181,8 ± 3,4		3,23 ± 0,12		8,21 ± 0,13	
A_140	170,9 ± 5,9	-6,0	3,33 ± 0,16	+3,1	6,91 ± 0,43	-15,9
A_160	152,2 ± 4,9	-16,3	2,87 ± 0,11	-11,2	6,96 ± 0,37	-15,3
A_180	96,3 ± 5,6	-47,0	1,93 ± 0,14	-40,3	6,66 ± 0,48	-18,9
A_180_S	96,1 ± 7,3	-47,1	1,83 ± 0,18	-43,3	7,11 ± 0,43	-13,4
B_140	171,7 ± 5,3	-5,5	3,20 ± 0,16	-0,9	7,61 ± 0,28	-7,3
B_160	173,6 ± 3,9	-4,5	3,31 ± 0,15	+2,5	7,60 ± 0,34	-7,5
B_180	178,2 ± 5,2	-2,0	3,26 ± 0,14	+0,9	7,87 ± 0,27	-4,2
B_180_S	175,7 ± 5,5	-3,4	3,22 ± 0,13	-0,3	8,07 ± 0,32	-1,7
C_180	197,6 ± 6,7	+8,4	3,18 ± 0,19	-1,4	8,62 ± 0,21	+5,0
C_180_S	191,7 ± 4,3	+5,4	3,05 ± 0,15	-5,6	8,82 ± 0,34	+7,4

Em relação ao alongamento máximo, somente o envelhecimento em ambiente A promoveu uma variação significativa nos resultados, em que o material perdeu aproximadamente 40% de alongamento quando comparado com as amostras virgens. As amostras envelhecidas em ambiente C foram as que apresentaram o maior valor de resistência à flexão, ao passo que o ambiente A causou a maior perda de resistência entre as condições testadas. Não foi possível detectar diferença apreciável nos valores de resistência entre o polímero virgem e envelhecido em ambiente B. Já para o módulo elástico, todas as condições mostraram variação significativa, sendo a ordem de valores, do maior para o menor: C_180, REF, B_180 e A_180. Como falado anteriormente, observa-se que o módulo elástico assume valores em patamares diferentes em função do ambiente de envelhecimento, mas não parece ser muito afetado pela

temperatura ou pela tensão de flexão. É possível que ocorra um efeito plastificante devido à presença de óleo absorvido pelo polímero. É difícil afirmar isso, no entanto, pois o alongamento máximo também é reduzido, o que não seria esperado caso estivesse ocorrendo plastificação da matriz pelo óleo. Para confirmar se está havendo realmente plastificação seria necessário avaliar a T_g do polímero, por ensaios de DMA, por exemplo.

Figura 33: Curvas tensão \times deformação para amostras de PBT30FV envelhecidas durante 28 dias a 180°C em ambiente A, B e C (este último, somente por 14 dias).



Comparando com o trabalho de Cavestri [2], observamos uma perda de resistência mecânica similar (o autor reportou uma queda na resistência de 15% quando o PBT foi ensaiado em ambiente A a 150°C durante 14 dias). Com relação ao alongamento, Cavestri relatou uma redução muito mais acentuada (aproximadamente 95%), o que não condiz com os resultados obtidos nos ensaios do presente estudo. Porém, isto pode ser explicado pelo fato de que o PBT testado neste trabalho possui fibras, e, conseqüentemente, já apresenta baixo nível de deformação plástica. Portanto, é esperado que não haja uma redução tão significativa do alongamento máximo.

Existem algumas hipóteses para explicar a diminuição de propriedades mecânicas observada no ambiente A, sendo a principal delas

a ocorrência de possíveis reações químicas na presença de poliéster e tetrafluoroetano. Mecanismos de degradação causam muitas vezes quebra de cadeias, reduzindo a massa molar do polímero e consequentemente reduzindo as propriedades mecânicas. Outra hipótese é a difusão preferencial do óleo através da interface entre fibra e matriz, que pode promover dissolução da mesma e deteriora os mecanismos de reforço por transferência de carga, mesmo sem a ocorrência de ataque químico. Segundo Oréfice [38], a interface normalmente é o caminho preferencial para a migração do fluido. Uma terceira possibilidade é de que o óleo difunde através da matriz e age com um plastificante, reduzindo o módulo e a resistência do material. Sabe-se, inclusive, que pequenas porcentagens de óleo mineral são incorporadas à matriz para melhorar a processabilidade do PBT quando este é reforçado com fibras [49]. Portanto, é de se esperar que, ao menos o óleo do ambiente B, possua ação plastificante, e que ao mesmo tempo não provoque degradação acentuada das propriedades do PBT30FV.

O aumento das propriedades mecânicas observado no ambiente C, por outro lado, pode ser uma consequência de envelhecimento físico (redução de volume livre e perda de mobilidade das cadeias), alívio de tensões e/ou cristalização residual. Como o alongamento máximo não é afetado, esta segunda opção parece ser a mais provável.

É provável, ainda, que todos estes fenômenos citados estejam ocorrendo ao mesmo tempo, em maior ou menor grau, o que contribui para a complexidade das análises.

A influência da temperatura mostrou-se diferente conforme a interação do polímero com o ambiente de teste. Os gráficos das Figuras 34 e 35 mostram os resultados dos ensaios mecânicos de amostras envelhecidas em diferentes temperaturas em ambiente A e B, respectivamente. Nota-se que no ambiente A, a temperatura exerce forte influência tanto sobre a resistência à flexão quanto sobre o alongamento máximo, ao mesmo tempo que não é possível deflagrar variação no módulo elástico. Já para o ambiente B, observou-se que nenhuma propriedade varia consideravelmente com a temperatura de envelhecimento. O gráfico da Figura 36 mostra a variação no módulo elástico em função da condição de envelhecimento.

Figura 34: Curvas tensão vs deformação para amostras de PBT30FV envelhecidas durante 28 dias em ambiente A, a 140, 160 e 180°C.

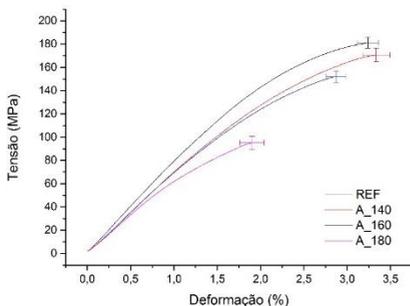
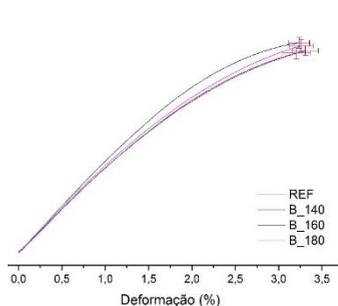
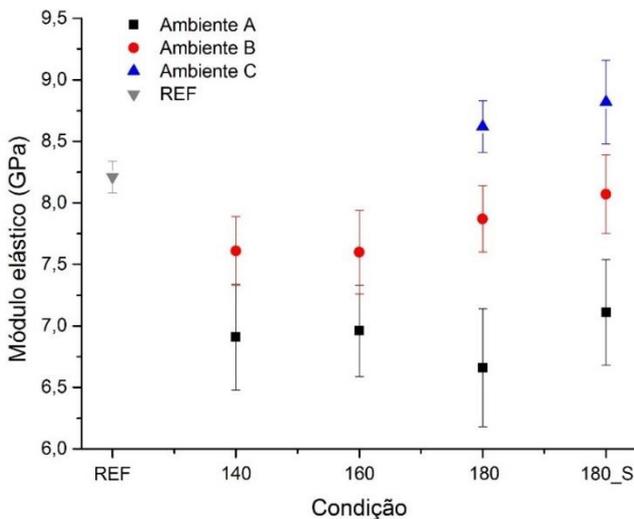


Figura 35: Curvas tensão vs deformação para amostras de PBT30FV envelhecidas durante 28 dias em ambiente B, a 140, 160 e 180°C.



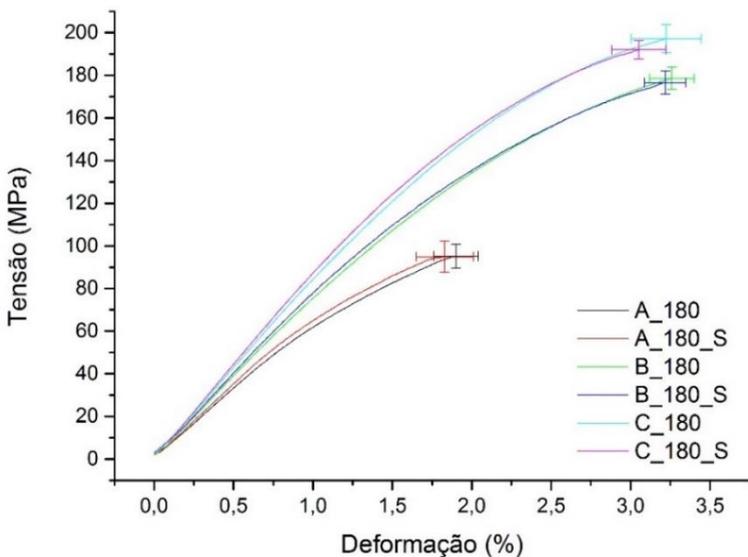
Como falado anteriormente, observa-se que o módulo elástico assume valores em patamares diferentes em função do ambiente de envelhecimento, mas não parece ser muito afetado pela temperatura ou pela tensão de flexão (Figura 36).

Figura 36: Módulo elástico em função da condição de envelhecimento.



Por fim, nota-se que não parece haver diferença significativa nas propriedades mecânicas das amostras que foram submetidas a uma tensão flexora de 12,5 MPa durante os ensaios de envelhecimento. Quando comparadas com aquelas envelhecidas nas mesmas condições, mas sem a aplicação de tensão (Figura 37), nota-se uma tendência sutil de diminuição de resistência e alongamento, ao mesmo tempo que ocorre um leve aumento no módulo elástico. No entanto, não foi possível comprovar diferença estatística entre as médias das propriedades das amostras.

Figura 37: Curvas tensão x deformação dos ensaios de envelhecimento realizados em ambientes A, B e C a 180°C, com e sem aplicação de tensão.



4.5 ANÁLISE DAS FASES CRISTALINAS ATRAVÉS DE DSC

4.5.1 Efeito da temperatura

O gráfico da Figura 38 mostra a comparação dos termogramas do PBT30FV virgem e envelhecido em ambiente A em três níveis de temperatura (140, 160 e 180°C). A curva da condição virgem está de acordo com a literatura [47,49]. A partir da análise das demais curvas, percebe-se inicialmente o surgimento de um segundo pico endotérmico abaixo do pico de fusão original, sendo sua presença mais evidente para

as amostras envelhecidas em maiores temperaturas. Na sequência, a Tabela 6 traz os valores de grau de cristalinidade calculados e temperatura de fusão (T_f) para as condições do gráfico da Figura 38.

Figura 38: Resultados de DSC para amostras de PBT30FV virgem e envelhecidas em ambiente A nas temperaturas de 140, 160 e 180°C.

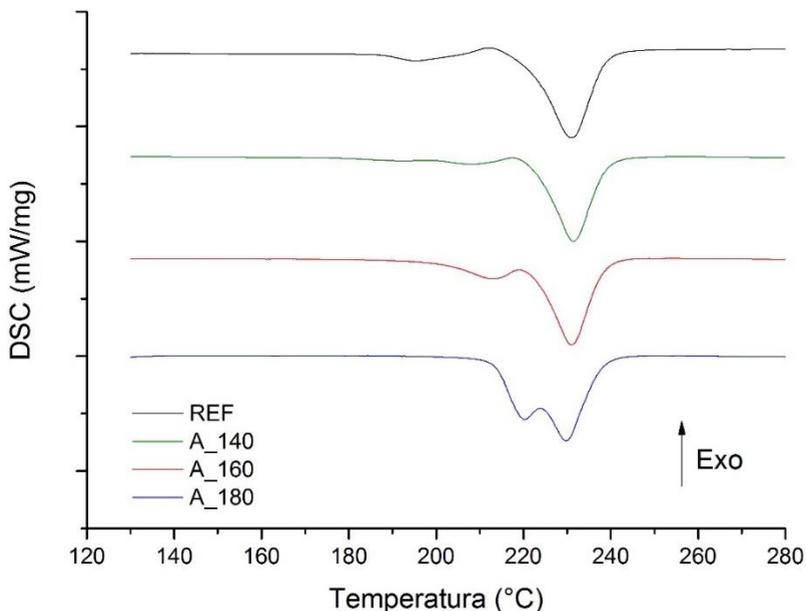
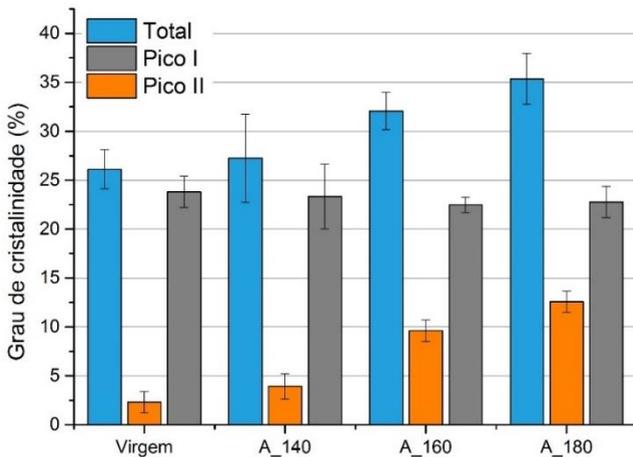


Tabela 6: Resultados dos ensaios de DSC para avaliação do efeito da temperatura.

	T_f (°C)		Cristalinidade (%)		
	<i>Pico I</i>	<i>Pico II</i>	<i>Pico I</i>	<i>Pico II</i>	<i>Total</i>
REF	231,7 ± 0,6	195,5 ± 0,7	23,8 ± 1,6	2,3 ± 1,1	26,1 ± 2,0
A_140	231,2 ± 1,0	208,2 ± 0,5	23,3 ± 3,3	3,9 ± 1,3	27,3 ± 4,5
A_160	231,1 ± 0,5	214,1 ± 1,0	22,5 ± 0,8	9,6 ± 1,1	32,1 ± 1,9
A_180	229,7 ± 0,9	219,9 ± 0,5	22,8 ± 1,6	12,6 ± 1,1	35,4 ± 2,6

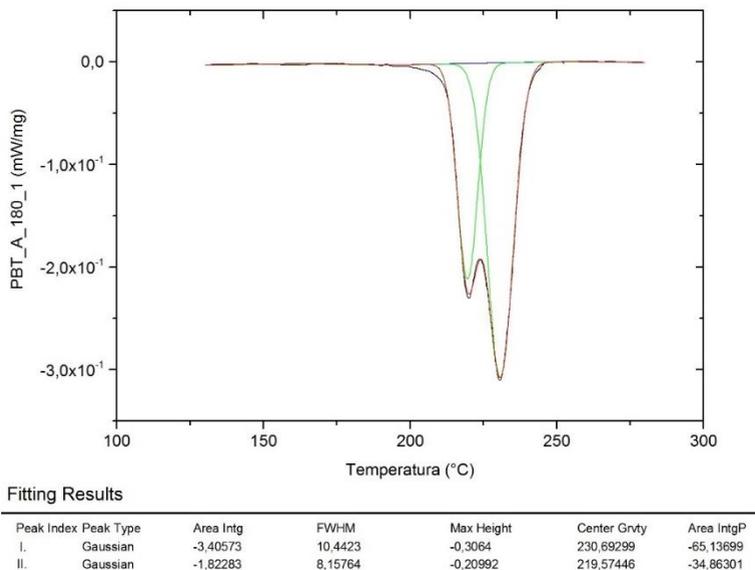
Figura 39: Gráfico de barras do grau de cristalinidade das amostras em função da temperatura, para ensaios de envelhecimento no ambiente A.



Ao plotar os valores de grau de cristalinidade no gráfico da

Figura 39 acima, percebe-se que o grau de cristalinidade total aumenta com o aumento da temperatura de envelhecimento. A partir da desconvolução dos picos sobrepostos (Figura 40), nota-se que a principal contribuição para o aumento da cristalinidade total vem do maior grau de cristalinidade apresentado pelo pico II. É plausível que este pico seja referente à fusão dos novos cristais formados durante o envelhecimento, provenientes de regiões previamente amorfas do PBT [47,49]. Já o pico I, referente à fusão dos cristais originais, parece não ser muito afetado pelo envelhecimento.

Figura 40: Exemplo do procedimento de desconvolução de picos sobrepostos com o software OriginLab 9.

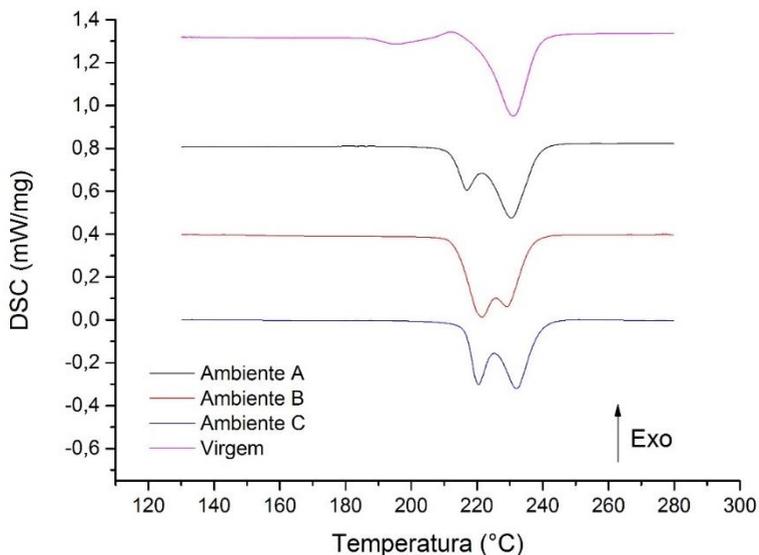


Foi observado que a posição (T_f) do pico II é deslocada para valores maiores em função da temperatura de envelhecimento. Tanto a temperatura de fusão quanto a quantidade destes novos cristais formados mostraram-se dependentes da temperatura de envelhecimento. Acredita-se que ambas as estruturas cristalinas (novos cristais e cristais originais) sejam do tipo α , uma vez que a formação de cristais tipo β está diretamente relacionada com a presença de um certo grau de deformação plástica, o que não é o caso nestes ensaios [49,54]. Além disso, sabe-se da literatura que a temperatura de fusão está diretamente relacionada à espessura de lamela dos cristais, que por sua vez depende do tempo e da temperatura de cristalização [39,47,49,59]. Portanto, é provável que a principal diferença entre os cristais originais e os novos esteja na sua espessura de lamela, que é função da temperatura em que estes foram formados. Quanto maior a temperatura de envelhecimento, maior a espessura de lamela dos novos cristais formados, e, portanto, maior a temperatura de fusão.

Sabe-se que o fenômeno de cristalização residual é muito característico do PBT, que apresenta alta taxa de cristalização. Como falado anteriormente, a dependência da temperatura de fusão com a

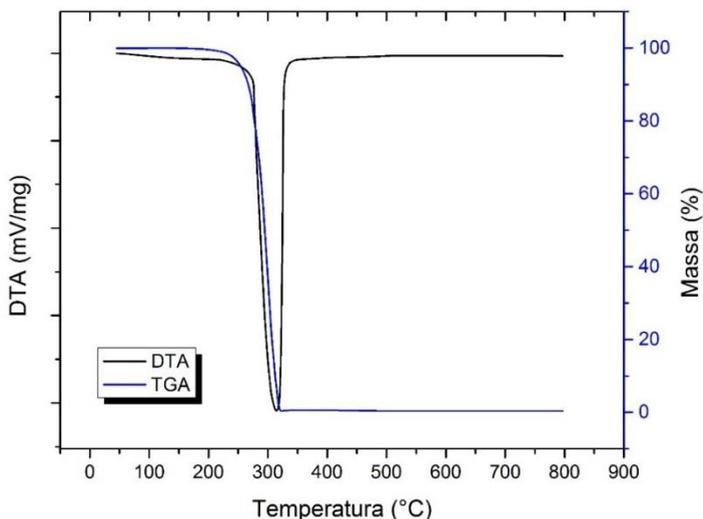
espessura de lamela, e desta com a temperatura de formação dos cristais, é um tema bem estudado na literatura. Mesmo assim, quis-se avaliar se a formação de novos picos nos ensaios de DSC poderia de alguma maneira estar relacionada com a presença de óleo na estrutura do PBT. Analisando o gráfico da Figura 41, nota-se que para os três ambientes de envelhecimento (A_180, B_180 e C_180), há o mesmo padrão de surgimento de um segundo pico, aproximadamente na mesma temperatura de fusão.

Figura 41: Resultados de DSC para as amostras virgens e envelhecidas em ambiente A, B e C, a 180°C.



Também foi realizado um ensaio de TGA/DTA para o óleo poliéster RL10H (óleo do ambiente A), para verificar se poderia estar ocorrendo alguma reação endotérmica na região onde aparece o novo pico nos termogramas das amostras envelhecidas que absorveram o óleo (Figura 42). Percebe-se que o óleo começa a degradar em aproximadamente 260°C, e o pico do DTA ocorre em 310°C. Portanto, é razoável concluir que o segundo pico observado nos termogramas de DSC das amostras envelhecidas não tem relação com a degradação do óleo absorvido.

Figura 42: TGA/DTA de amostra de óleo poliéster RL10H puro.



É interessante notar que, apesar de a cristalinidade ter aumentado com a temperatura de envelhecimento, as propriedades mecânicas apresentaram um comportamento inverso (Figura 34). Não se trata de uma relação de causa e efeito, uma vez que o aumento da cristalinidade tende a melhorar as propriedades mecânicas. Acredita-se, portanto, que o aumento da temperatura de envelhecimento promova a ocorrência de outros mecanismos que contribuem para a queda de propriedades, como a degradação da matriz ou a piora da qualidade da interface entre o polímero e as fibras de vidro.

O gráfico da Figura 43 mostra a temperatura dos picos I e II em função das condições de envelhecimento. O deslocamento do pico II parece seguir uma tendência linear em função da temperatura, enquanto o pico I se mantém na média de aproximadamente 230,5°C.

No caso da amostra virgem, acredita-se que a presença do pico II se deve ao processo de recozimento, que é realizado em todas as amostras previamente ao ensaio de envelhecimento, em estufa a 180°C durante 2 horas. Para confirmar, foi realizada uma corrida a mais de DSC com o PBT30FV virgem, sem ter passado pelo processo de recozimento. Percebeu-se que, realmente, o pico II aparece somente na amostra que passou previamente pelo processo de recozimento (Figura 44). Ainda, foi observado que a temperatura de fusão do pico II depois do tratamento térmico de recozimento é de 195,5°C, enquanto que para os ensaios

realizados a 180°C durante 14 e 28 dias, este pico se encontra por volta de 220°C. Isto é um indício de que a espessura de lamela dos novos cristais formados depende não só da temperatura de cristalização, mas também do tempo de envelhecimento, de modo que tempos maiores favorecem a formação de cristais com lamelas de maior espessura.

Figura 43: Temperaturas de fusão dos picos I e II.

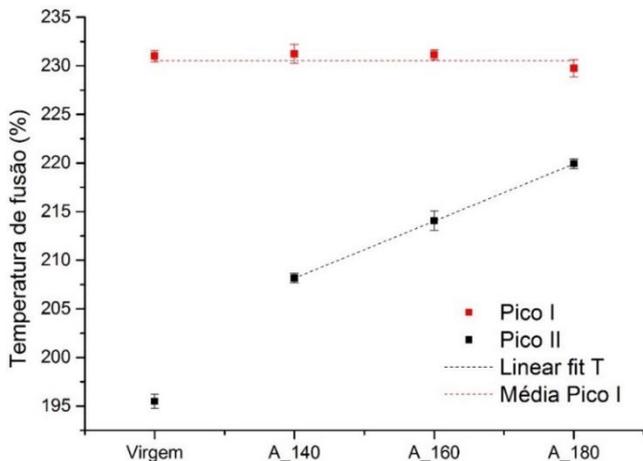
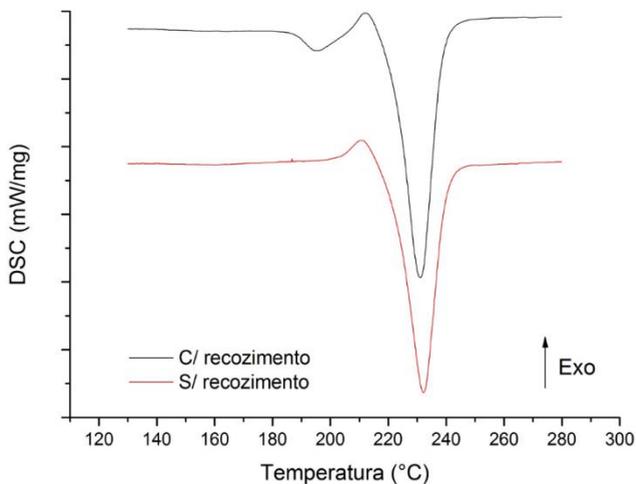


Figura 44: Efeito do recozimento sobre os picos de fusão do PBT virgem.



4.5.2 Efeito do ambiente / tempo

A análise da influência do ambiente foi feita em duas etapas, devido à impossibilidade de utilizar o forno tubular para realizar o processo de envelhecimento em ambiente C durante 28 dias, somente 14. Portanto, a comparação dos resultados de DSC foi feita da seguinte forma:

1. *Comparação entre REF, A_180_14 e C_180_14* (Figura 45).
2. *Comparação entre REF, A_180_28 e B_180_28* (Figura 46).

Os resultados encontram-se na Tabela 7 a seguir:

Tabela 7: Resultados de DSC para avaliação do efeito do ambiente.

	Tr (°C)		Cristalinidade (%)		
	<i>Pico I</i>	<i>Pico II</i>	<i>Pico I</i>	<i>Pico II</i>	<i>Total</i>
REF	231,7 ± 0,6	195,5 ± 0,7	23,8 ± 1,6	2,3 ± 1,1	26,1 ± 2,0
A_180_14	230,6 ± 0,5	218,0 ± 1,2	22,5 ± 1,4	9,9 ± 0,7	32,4 ± 0,7
C_180_14	231,5 ± 0,8	220,1 ± 0,8	20,7 ± 1,7	11,8 ± 0,9	32,5 ± 2,6
A_180_28	229,7 ± 0,9	219,9 ± 0,5	22,8 ± 1,6	12,6 ± 1,1	35,4 ± 2,6
B_180_28	229,2 ± 1,0	221,0 ± 1,4	16,3 ± 2,8	19,2 ± 2,5	35,6 ± 4,7

Uma das observações mais importantes a se tirar desta análise é que o aumento do grau de cristalinidade está relacionado à mobilidade molecular, que é dependente principalmente do tempo e da temperatura de ensaio. Não se pode afirmar, com estes ensaios, que a estrutura do polímero chegou a um estado de equilíbrio no que diz respeito à esta cristalização residual, pois de 14 para 28 dias foi observado um aumento no grau de cristalinidade total de aproximadamente 3%. Portanto, mesmo tendo atingido um patamar de saturação de óleo, há evidências de que o material continua sofrendo modificações estruturais devido aos processos de envelhecimento.

Figura 45: Comparação do efeito do envelhecimento durante 14 dias entre os ambientes A e C.

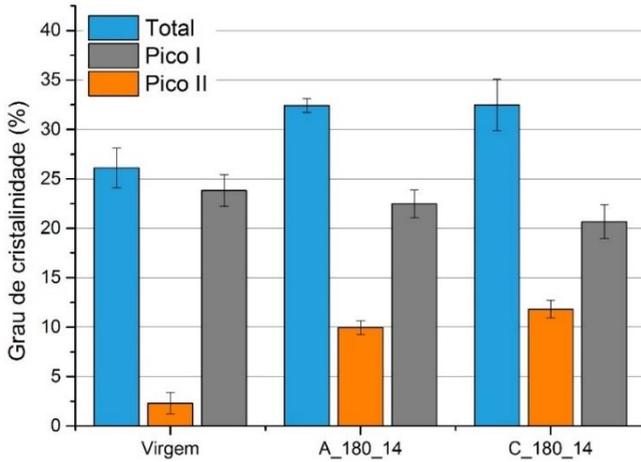
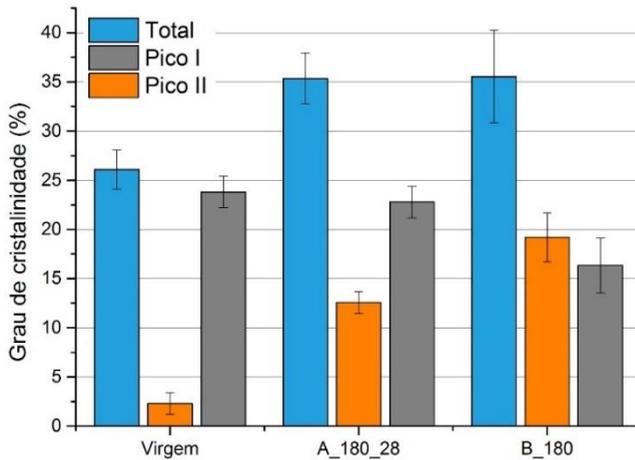


Figura 46: Comparação do efeito do envelhecimento durante 28 dias entre os ambientes A e B.

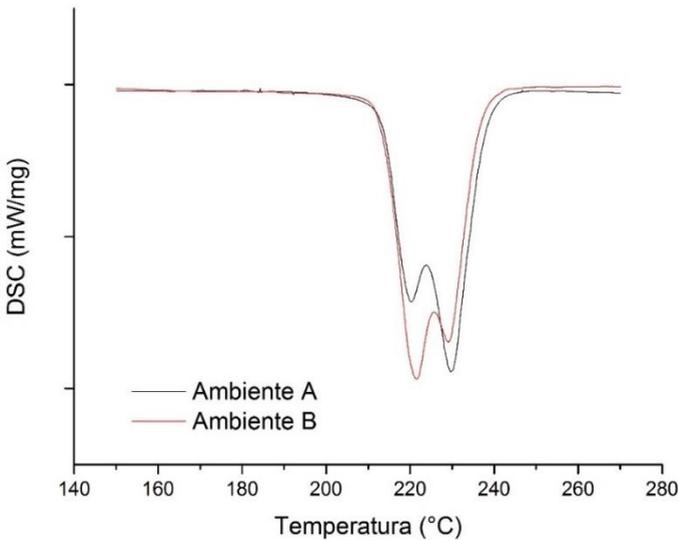


Devido à grande dispersão de resultados nos valores de cristalinidade total, não é possível comprovar que as médias em 14 e 28 dias são realmente diferentes. Por outro lado, ao analisar somente o pico II das amostras envelhecidas em ambiente A, é possível constatar, por análise de variância, que com maior tempo de ensaio ocorre aumento no

grau de cristalinidade e deslocamento do pico para maiores temperaturas. Entende-se, portanto, que o tempo de envelhecimento afeta significativamente a estrutura cristalina do PBT30FV, mesmo após alcançado o limite de saturação de óleo. Observou-se, nos resultados dos ensaios de absorção de óleo, que as amostras ensaiadas a 180°C apresentam perda de massa após alcançado o limite de saturação. Uma das possíveis explicações era de que as cadeias previamente amorfas, ao se organizarem para formar novos cristais, expulsam o óleo absorvido devido à redução do volume livre. Portanto, a constatação de que o polímero continua aumentando o seu grau de cristalinidade mesmo após 14 dias de ensaio corrobora esta teoria.

Percebe-se que o ambiente B parece influenciar na relação entre as intensidades dos picos I e II. O gráfico da Figura 47 mostra a diferença entre a fusão das amostras A_180_28 e B_180_28. Ambas apresentam o mesmo grau de cristalinidade total, porém as amostras envelhecidas em ambiente B possuem uma contribuição significativamente maior da parcela dos novos cristais formados em temperaturas menores. Segundo a literatura, porém, não era de se esperar que cristais com lamelas de maior espessura, com uma temperatura de fusão maior, fossem ser convertidos em cristais com lamelas menos espessas (com menor temperatura de fusão). Neste caso específico da comparação entre os ambientes A e B, é possível que este efeito seja reflexo de um erro gerado pelo processo de desconvolução dos picos, que a 180°C estão bastante sobrepostos. Vale ressaltar que o procedimento de desconvolução de picos é um artifício matemático que depende fortemente dos parâmetros de adequação utilizados, portanto os resultados estão sujeitos a variações devido a estes fatores.

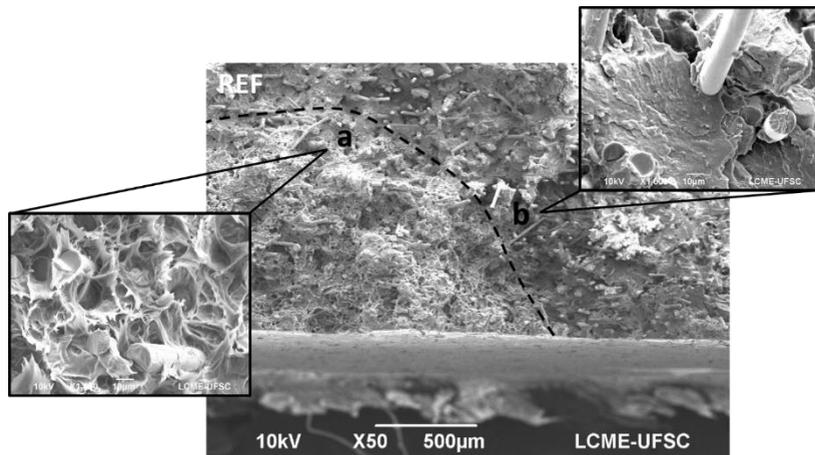
Figura 47: Termogramas de DSC das amostras envelhecidas a 180°C durante 28 em ambientes A e B.



4.6 ANÁLISE DA MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE FRATURA

O primeiro aspecto que se buscou caracterizar pela morfologia da superfície de fratura foi o mecanismo e a região onde se iniciou a falha. Foi visto que o mecanismo de falha predominante consiste na formação de uma região próxima à superfície dotada de deformações plásticas localizadas, características de descolamento de fibras (*fiber debonding*) (Figura 48.a), seguida por uma região maior com aspecto de rompimento por clivagem com poucos indícios de deformação plástica (Figura 48.b). As imagens das Figuras 49 e 50 mostram as duas regiões distintas com maiores detalhes, e a região de transição está melhor representada na imagem da Figura 51. É válido ressaltar, no entanto, que macroscopicamente a fratura é caracteristicamente frágil, o que é um comportamento esperado para o PBT reforçado com 30% de fibra de vidro.

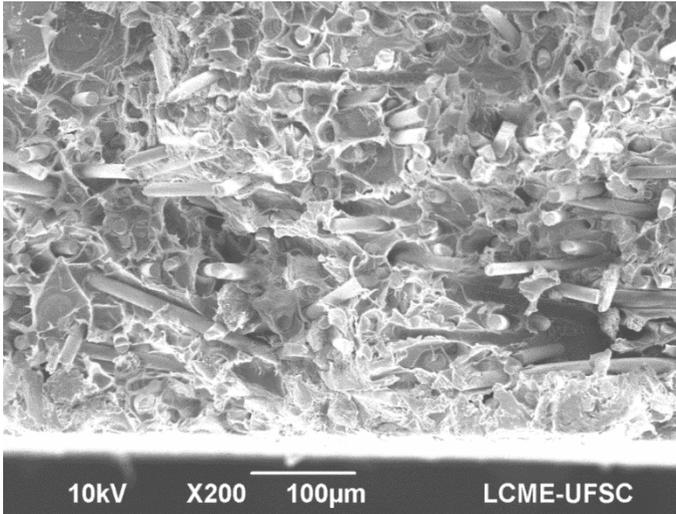
Figura 48: Diferentes regiões com características de mecanismos de falha distintos para o PBT30FV virgem. Aumento de 50x e 1.000x no detalhe.



Na região (a) (Figuras 48.a e 49), pode-se notar a morfologia característica de descolamento que se forma ao redor da fibra, que evidencia certo grau de deformação plástica sofrida pelo material [43]. Esta região, próxima à superfície onde se originou a falha, apresenta topografia irregular que indica propagação estável (lenta) de trinca. A presença deste mecanismo é responsável pela deformação plástica macroscópica observada nos ensaios de flexão, porém, contribui para a redução da resistência mecânica através da redução da eficiência de reforço das fibras.

Já a imagem da Figura 50 mostra uma morfologia completamente diferente, com superfícies mais lisas e sem sinais de descolamento ao redor das fibras. Também é possível notar uma composição entre *pull-out* e clivagem de fibras. Esta morfologia é característica de rompimento por clivagem, onde uma frente (trinca) propaga-se rapidamente pela matriz e pode sofrer desvios ao se deparar com regiões de maior resistência, neste caso as fibras. Isto resulta neste aspecto de fratura liso com a presença de “degraus”, onde houve desvio do plano de propagação da trinca ou coalescimento de múltiplas frentes de propagação de trinca.

Figura 49: Micrografia da região dotada de deformação plástica, com descolamento de fibras na superfície de fratura, amostra virgem. Aumento de 200x.



Foi possível, na maioria dos casos, definir a zona de transição entre o mecanismo de fratura dúctil mostrado na Figura 49 e o mecanismo de rompimento por clivagem da Figura 50. Esta zona representa o momento em que a tensão resultante efetiva se torna superior ao limite de resistência do material, fazendo com que a fratura ocorra rapidamente promovendo a falha do corpo de prova. A linha tracejada em vermelho na Figura 51 mostra o local em que houve esta troca de mecanismo de descolamento de fibras (a) para rompimento por clivagem (b).

Figura 50: Micrografia da região com aspecto de rompimento por clivagem, amostra virgem. Aumento de 200x.

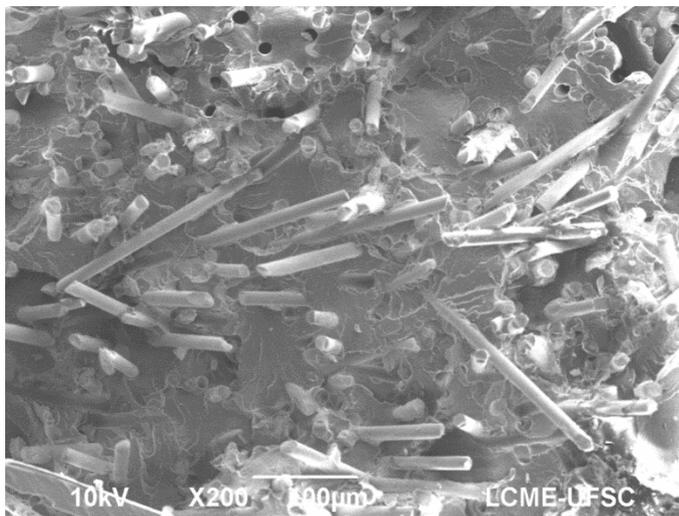
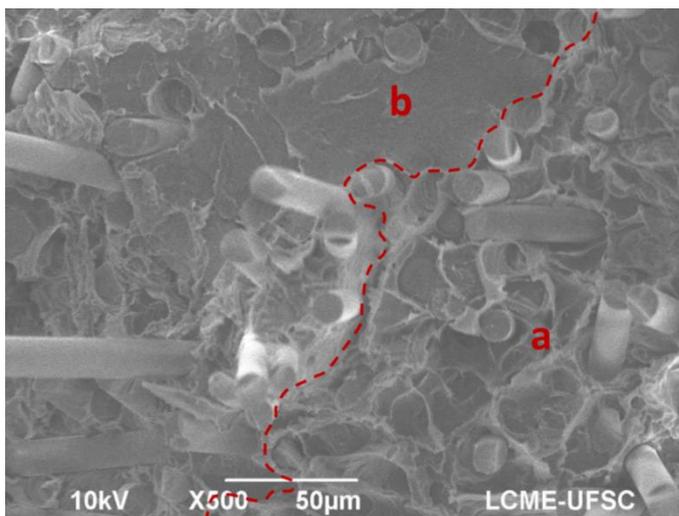


Figura 51: Micrografia da região de transição entre descolamento de fibras (a) e clivagem (b), amostra virgem. Aumento de 500x.



As demais condições de envelhecimento, B_180 e C_180, apresentaram morfologias de superfície de fratura muito similares à da amostra virgem apresentada anteriormente, com a presença de uma zona dotada de deformação plástica com descolamento de fibras (Figuras 52 e 53) seguida por uma zona de transição e por fim uma zona de rompimento por clivagem (Figuras 54 e 55).

Figura 52: Micrografia da região de deformação plástica, amostra B_180. Aumento de 200x.

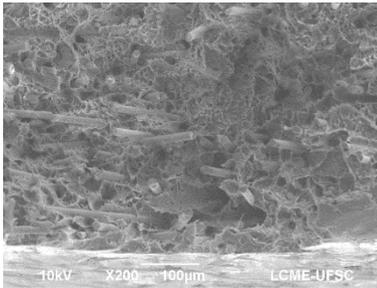


Figura 53: Micrografia da região de deformação plástica, amostra C_180. Aumento de 200x.

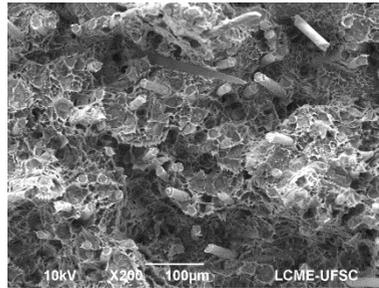


Figura 54: Micrografia da região de rompimento por clivagem, amostra B_180. Aumento de 200x.

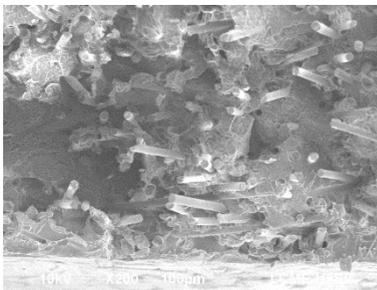
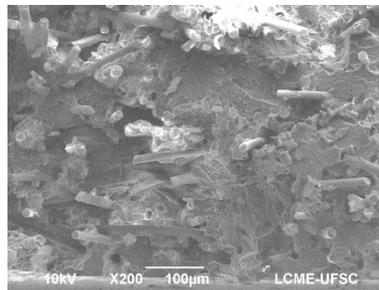


Figura 55: Micrografia da região de rompimento por clivagem, amostra C_180. Aumento de 200x.



Apesar de não ter sido realizada uma análise quantitativa da área de cada região, notou-se que a porção com aspecto de fratura dúctil ocupava aproximadamente entre 1/2 a 2/3 da largura total da amostra próxima à superfície de fratura, e se estendia até cerca de 1/3 da espessura,

em formato de semicírculo. Qualitativamente, a ordem de tamanho de área dúctil, da maior para a menor, é a seguinte: C_180, REF, B_180.

Já as amostras envelhecidas na condição A_180 apresentaram uma morfologia da superfície de fratura significativamente diferente. Não foi possível identificar regiões com características de deformação plástica similares às apresentadas anteriormente, somente uma pequena porção próxima à superfície onde parece ter se originado a falha, a qual ocupa uma área muito reduzida da matriz e apresenta um grau bem menor de descolamento de fibras (Figura 56). A região com características de rompimento por clivagem, representada na Figura 57, ocupa quase a totalidade da área da superfície de fratura, evidenciando o comportamento mais frágil da amostra A_180.

Figura 56: Micrografia da região com maior indício de deformação plástica e descolamento de fibras, onde pode ter se iniciado a falha, amostra A_180. Aumento de 200x.

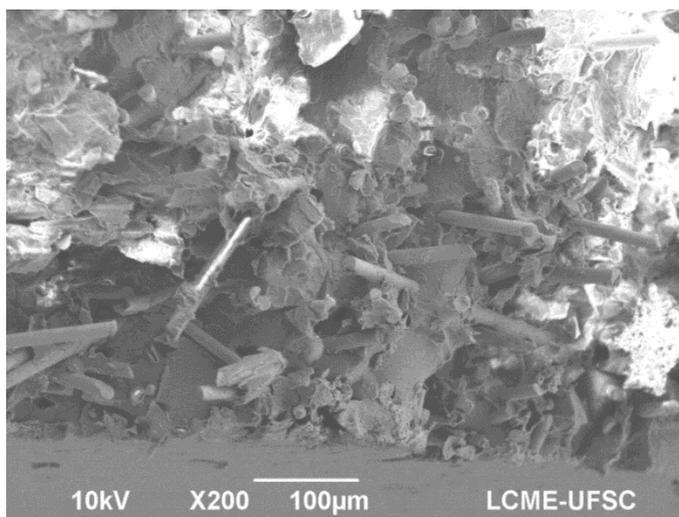
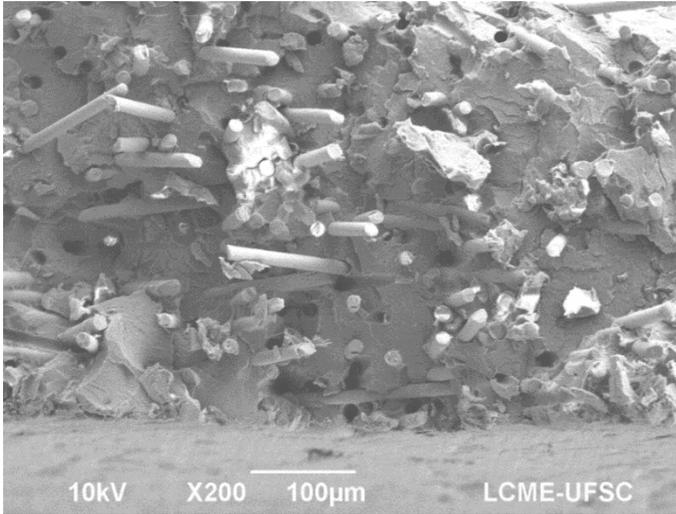


Figura 57: Micrografia da região de rompimento por clivagem, amostra A_180. Aumento de 200x.



Por fim, analisou-se a interface entre matriz e fibra com o intuito de obter informações sobre a qualidade de adesão entre as fases. Percebeu-se maiores descolamentos ao redor das fibras para as amostras envelhecidas em ambiente com óleo, especialmente para as amostras A_180. As imagens das Figuras 58 à 61 foram retiradas da região de propagação rápida da trinca (rompimento por clivagem), onde acredita-se haver menos influência da fratura sobre o aspecto da interface.

No detalhe, estão apontadas com setas vermelhas as regiões de descolamento mais evidente da interface, presente nas amostras A_180 e B_180. Uma hipótese para explicar este fato seria a presença de óleo difundido pelo polímero, que, sabe-se, tende a migrar preferencialmente pela região de interface entre matriz e fibra [38]. A presença do óleo afasta as fibras da matriz prejudicando o mecanismo de reforço por transferência de carga. Porém, não é possível atribuir toda a perda de propriedades observada das amostras A_180 a esta aparente piora da adesão interfacial, uma vez que as amostras B_180 não perdem resistência mecânica.

Figura 58: Interface matriz/fibra na região de rápida propagação de trinca, amostra virgem. Aumento de 1000x.

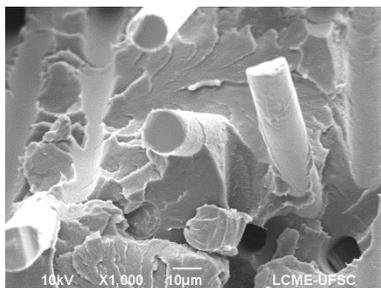


Figura 59: Interface matriz/fibra na região de rápida propagação de trinca, amostra A_180. Aumento de 1000x.

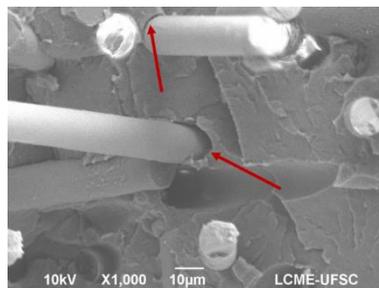


Figura 60: Interface matriz/fibra na região de rápida propagação de trinca, amostra B_180. Aumento de 1000x.

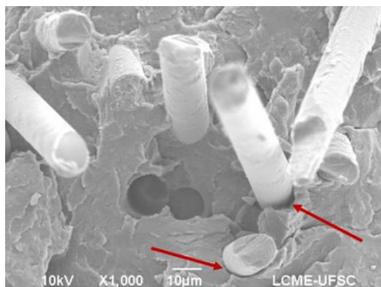
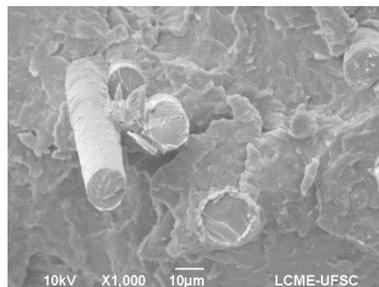


Figura 61: Interface matriz/fibra na região de rápida propagação de trinca, amostra C_180. Aumento de 1000x.



4.7 MODIFICAÇÕES E INTERAÇÕES QUÍMICAS ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR ATR

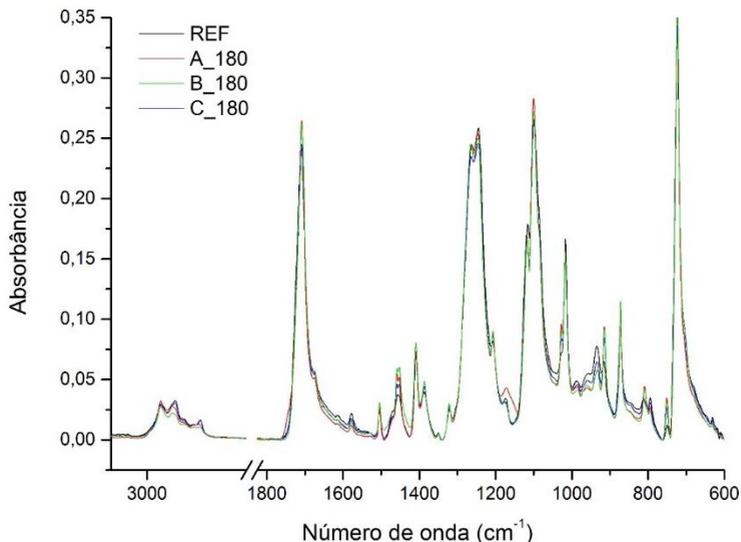
Em todos os espectros analisados, foram identificadas as bandas características do PBT, sendo as principais: estiramento da carbonila em 1707 cm^{-1} , vibração angular da ligação C-H no grupo CH_2 em 1456 cm^{-1} , vibrações relacionadas ao anel aromático em 1408 e 1018 cm^{-1} , estiramento do grupo CO-O de ésteres em 1241 cm^{-1} , vibração axial do grupo O- CH_2 em 1115 cm^{-1} e vibração angular do grupo CH_2 em 723 cm^{-1} [56,84,85].

A normalização dos espectros de FTIR das análises envolvendo amostras envelhecidas em ambiente A foi realizada a partir da intensidade da banda de absorvância do estiramento das ligações C-C dos anéis aromáticos presentes no PBT, localizada em 1408 cm^{-1} . Já para as análises utilizando o ambiente B, foi utilizado como referência a intensidade de absorvância da banda referente ao estiramento da ligação da carbonila (C=O), em 1707 cm^{-1} .

4.7.1 Análise da presença de óleo nas amostras

Em uma primeira análise, foram comparados os espectros das amostras virgens e envelhecidas em ambiente A, B e C. Inicialmente, não é possível notar alterações significativas entre os espectros apresentados na Figura 62.

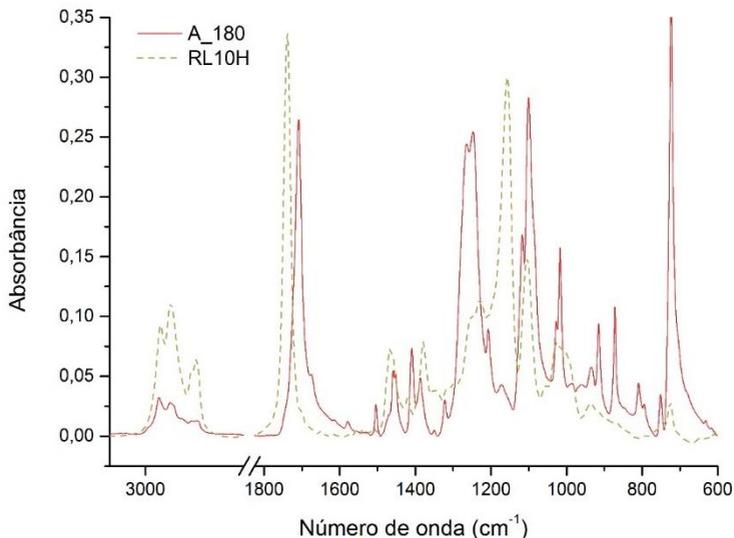
Figura 62: Espectros de FTIR das amostras virgens (REF), envelhecidas a 180°C em ambiente A (A_180), B (B_180) e C (C_180).



Por outro lado, existem indícios de que a presença do óleo na estrutura do polímero contribua para o surgimento de bandas características daquele no espectro das amostras envelhecidas. A partir da comparação com o espectro de infravermelho do óleo RL10H puro (Figura 63), observou-se que as duas bandas mais fortes do espectro do

óleo estão localizadas em 1743 cm^{-1} (vibração axial da carbonila do óleo) e em 1160 cm^{-1} (vibração axial do grupo C-O-C).

Figura 63: Espectros de FTIR das amostras envelhecidas a 180°C em ambiente A (A_180) e do óleo RL10H puro.



Ao comparar o espectro da condição A_180 com o das amostras virgens na região entre $1800\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (Figura 64), já é possível observar um discreto alargamento da banda da carbonila no espectro das amostras A_180, muito próximo ao número de onda onde deveria aparecer o sinal da carbonila do óleo. A partir da técnica de desconvolução de bandas sobrepostas, é possível afirmar com maior assertividade quais as bandas individuais estão se somando para gerar um determinado sinal. Por exemplo, a partir da desconvolução das bandas na faixa de $1800\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ no espectro das amostras A_180, foi possível confirmar a presença da banda em 1743 cm^{-1} , referente à vibração axial da carbonila do óleo (Figura 65).

Observou-se também o aumento de certas bandas que apresentam menor intensidade no óleo, relacionadas à região alifática e aos grupos ésteres. Existe ainda a possibilidade de que algumas alterações de menor intensidade no espectro estejam relacionadas a mudanças vibracionais de ligações devido a plastificação da região amorfa.

Figura 64: Faixa do espectro de FTIR onde se observam as bandas relacionadas a ligação C=O.

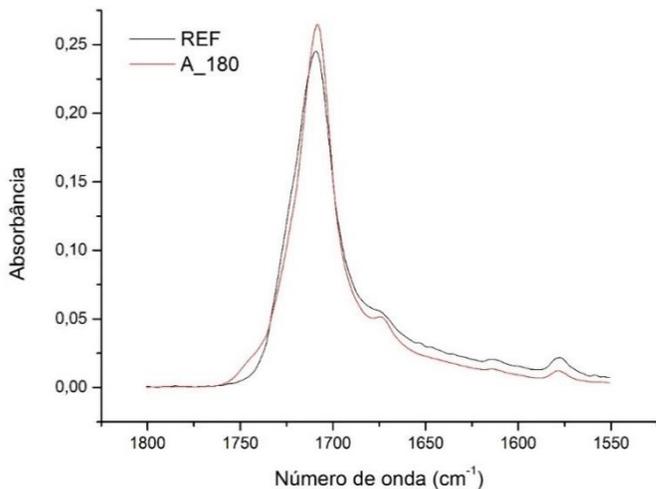
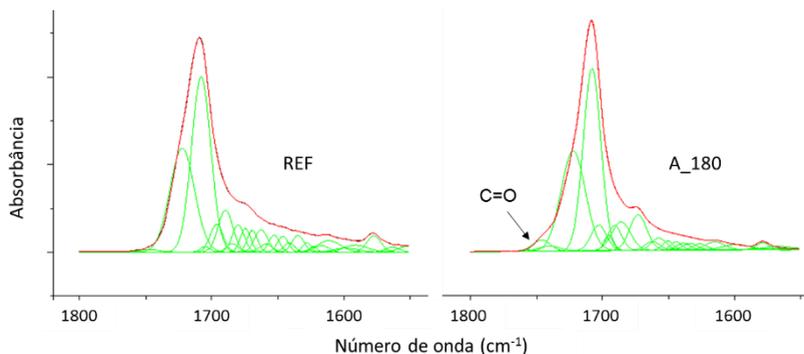


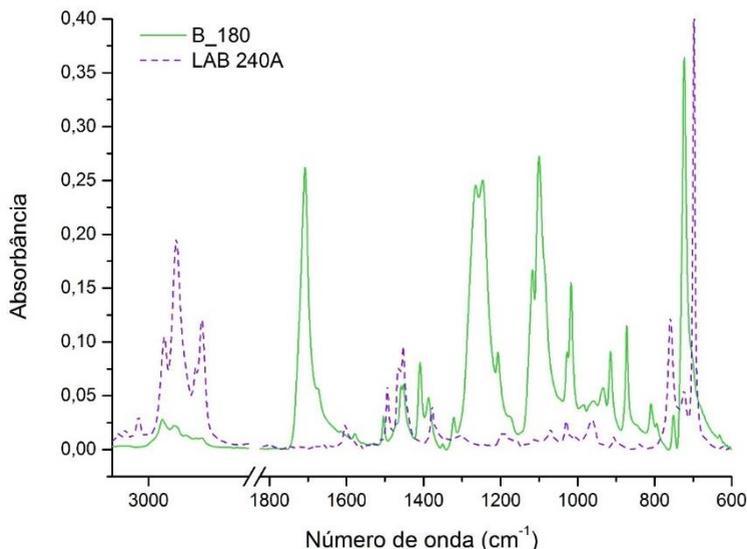
Figura 65: Gráficos da desconvolução das bandas sobrepostas na faixa entre 1800–1600 cm⁻¹.



Os espectros de FTIR do PBT30FV envelhecido em ambiente B e do óleo LAB 240A estão mostrados na Figura 66. Devido às bandas características do óleo mineral LAB 240A estarem localizadas nas mesmas regiões do espectro do PBT em que também há interação com a radiação infravermelha, não foi possível identificar e quantificar o óleo absorvido pelo polímero através desta técnica. Similarmente aos espectros das demais amostras envelhecidas, foi possível detectar o

aumento da intensidade das bandas em 1458 e 917 cm^{-1} , relacionadas ao aumento da fase cristalina tipo α , em detrimento redução da intensidade da banda em 956 cm^{-1} , referente à fase amorfa. Isto representa, como já esperado, um aumento da proporção cristalina da estrutura do polímero. Assim como no caso do ambiente A, não foi detectada nenhuma variação significativa do espectro da condição B_180 que pudesse ser um indício da ocorrência de reações de degradação da matriz.

Figura 66: Espectros de FTIR das amostras envelhecidas a 180°C em ambiente B (B_180) e do óleo mineral LAB 240A puro.



4.7.2 Análise da cristalinidade

Também foram feitas análises das bandas do PBT que estão relacionadas às fases cristalinas do polímero. Foi realizado um ensaio de envelhecimento durante 28 dias em ambiente A a 180°C com acompanhamento periódico da razão entre as áreas de absorbância das bandas em 1458 e 956 cm^{-1} [$A_0(1458\text{ cm}^{-1})/A_0(956\text{ cm}^{-1})$], com o objetivo de identificar como o grau de cristalinidade varia com o tempo. Outros autores realizaram estudos similares para avaliar modificações na fase cristalina do PBT [51,53]. Como não é esperada a formação de cristais tipo β (já que somente ocorrem com um nível de deformação entre 4 e 12% [49,54]), que também apresentariam bandas de infravermelho nesta

faixa, pode-se atribuir a intensidade do sinal da banda em 956 cm^{-1} exclusivamente à quantidade de fase amorfa [53].

É possível notar que as bandas relacionadas à fase cristalina do tipo α aumentam de intensidade em função do tempo de envelhecimento (Figura 67) e que as bandas relacionadas à fase amorfa reduzem de intensidade (Figura 68).

Figura 67: Aumento das bandas relacionadas à fase cristalina do tipo α em função do tempo de envelhecimento.

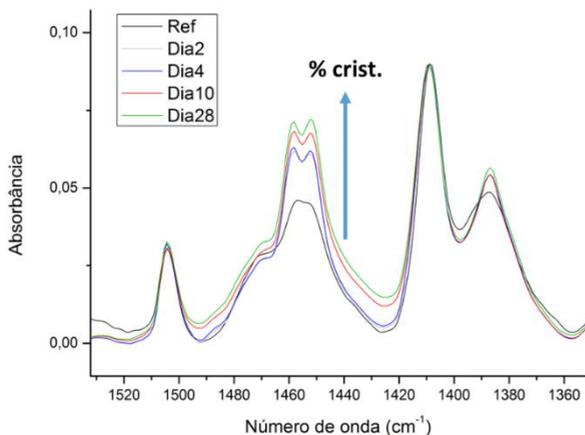
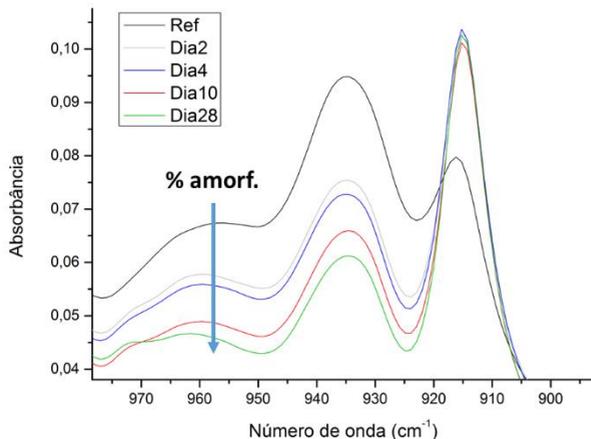
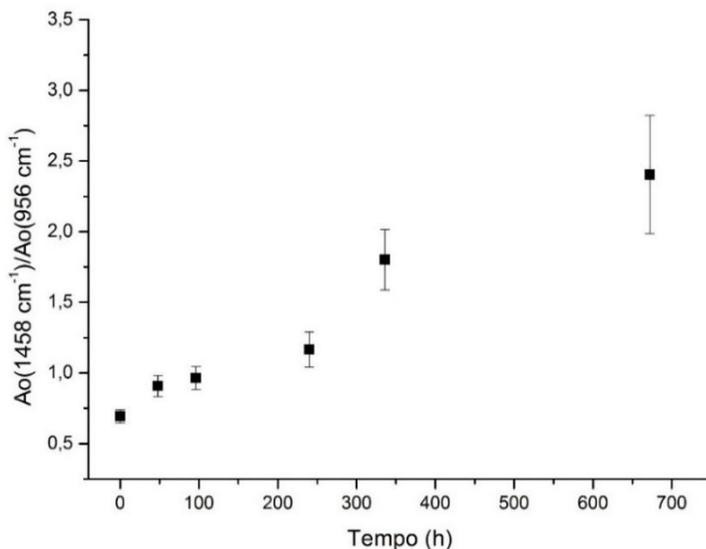


Figura 68: Redução das bandas relacionadas à fase amorfa em função do tempo de envelhecimento.



A partir do acompanhamento periódico das amostras A_180, foi possível quantificar o incremento na razão dicroica [$A_0(1458\text{ cm}^{-1})/A_0(956\text{ cm}^{-1})$], chamado aqui de índice de cristalinidade. Com isto, pôde-se ter uma ideia da variação do grau de cristalinidade com o tempo (Figura 69).

Figura 69: Acompanhamento do grau de cristalinidade a partir da razão $A_0(1458\text{ cm}^{-1})/A_0(956\text{ cm}^{-1})$ em função do tempo, para uma amostra envelhecida em ambiente A a 180°C .

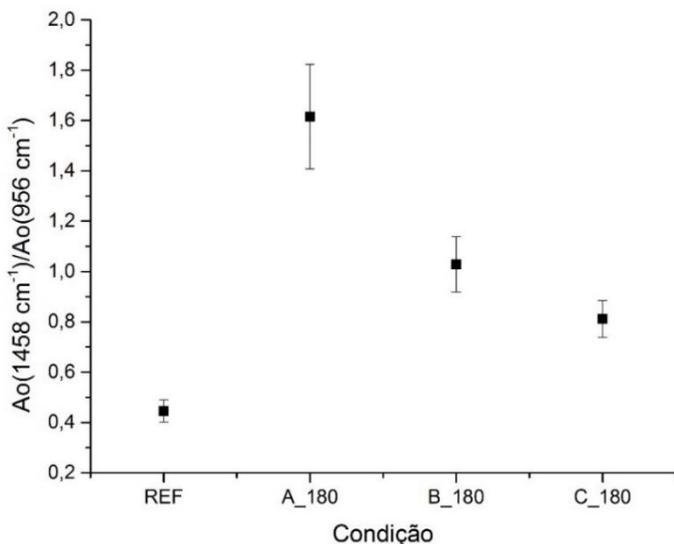


Assim como observado nas análises de DSC, nota-se que o aumento do grau de cristalinidade também é função do tempo (Figura 69). Para o cálculo do erro experimental, assumiu-se que a análise foi realizada sempre no mesmo volume do polímero, mas não é possível confirmar esta premissa. Intui-se, no entanto, que ao envelhecer os corpos de prova por um tempo suficientemente longo, a porção superficial da amostra chegará muito próxima ao grau de cristalinidade máximo previsto para o PBT.

Na Figura 70 se observa um maior índice de cristalinidade para as amostras envelhecidas em ambiente A quando comparado às envelhecidas em ambientes B e C, enquanto que nos resultados dos ensaios de DSC este valor foi similar para as três condições. É possível que a maior presença do óleo na superfície facilite a cristalização nas intermediações por aumentar a mobilidade das cadeias da fase amorfa.

Ainda, pode ocorrer nas amostras A_180 o fenômeno da “cristalização química”, que consiste na quebra de cadeias da fase amorfa e posterior reorganização das mesmas em estruturas cristalinas. Como a análise de DSC é realizada com o material “*bulk*”, ou seja, em um certo volume, este efeito da superfície não seria evidenciado. Esta última teoria explicaria o maior índice de cristalinidade da condição A_180 em comparação com B_180, já que ambas as amostras apresentam grau similar de absorção de óleo.

Figura 70: Razão das áreas das absorbâncias entre as bandas 1458 e 956 cm^{-1} , relacionadas à porção cristalina e amorfa, respectivamente, para as diferentes condições de envelhecimento.



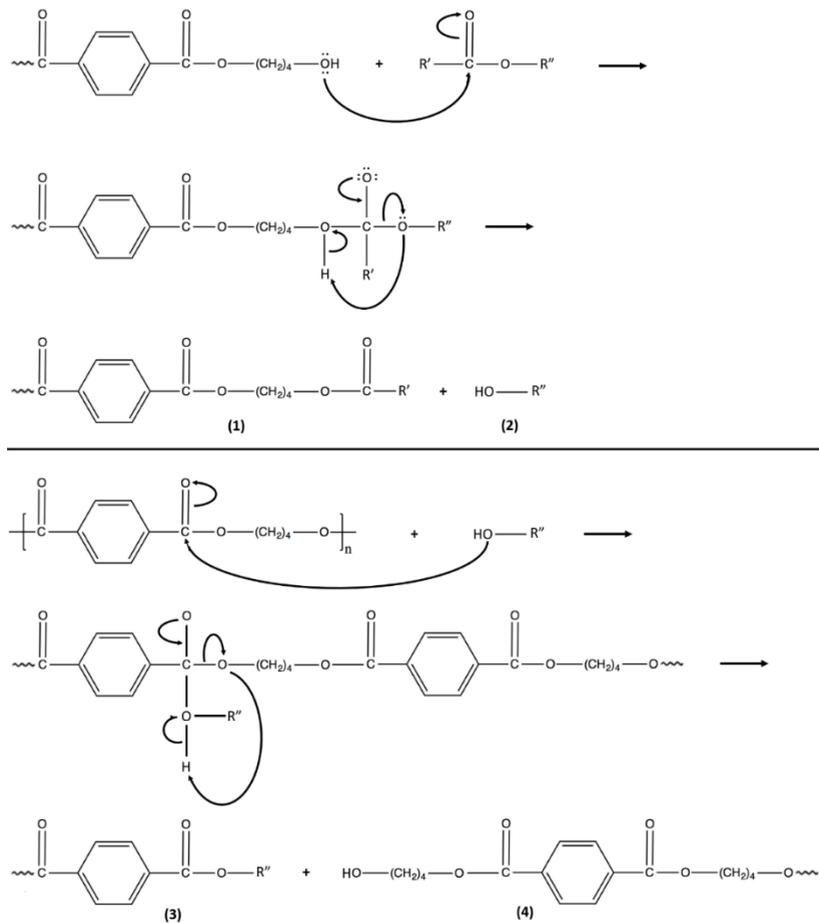
4.7.3 Análise de grupos terminais

Por último, procurou-se analisar os espectros com o objetivo de indicar algum tipo de mecanismo de degradação do PBT. Em especial, esperava-se observar alterações nos sinais de grupos terminais álcoois, olefinas e/ou ácidos carboxílicos, que seriam evidências da cisão de cadeias, porém não foi possível detectar mudanças consideráveis nas bandas correspondentes. Desta constatação, podem-se admitir três possíveis cenários:

1. Realmente não está ocorrendo degradação da matriz, e a queda de propriedade mecânica observada deve-se majoritariamente à danificação da interface entre matriz e fibra por causa da presença do óleo;
2. A técnica de infravermelho é inadequada e não possui resolução o suficiente para apreciar as modificações nos sinais referentes aos grupos terminais. Esta parece ser a hipótese menos provável, uma vez que outros estudos na literatura detectam sinais bastante pronunciados de grupos terminais em função de processos degradativos;
3. Os mecanismos de degradação atuantes não geram os grupos terminais esperados. É o caso por exemplo, de reações de transesterificação, nas quais ocorre simplesmente uma permuta entre os radicais ligados a grupos ésteres e álcoois de diferentes compostos. Seria possível, portanto, a ocorrência de reações de quebra de cadeia com intercâmbio dos grupos ésteres entre o PBT e o óleo, sem que houvesse alteração significativa no sinal de grupos terminais.

Está última hipótese parece promissora, pois é aceitável que possa estar ocorrendo reação de transesterificação do tipo alcoólise entre o grupo álcool de final de cadeia do PBT e o grupo éster do óleo, como proposto na Figura 71. Esta reação irá promover a troca do grupo éster do óleo para a cadeia de PBT (produto 1), enquanto que o outro radical do óleo ficará ligado a um grupo hidroxila (produto 2). Uma vez que agora o radical alcóxi será gerado na cadeia do óleo, esta poderá facilmente promover ataque por substituição nucleofílica [74] do grupo éster no meio da cadeia do PBT, diminuindo assim a massa molar do polímero (produtos 3 e 4). Este mecanismo pode se repetir indefinidamente, gerando cadeias mistas compostas por radicais tanto do PBT quanto do óleo, por consequência afetando as propriedades do polímero.

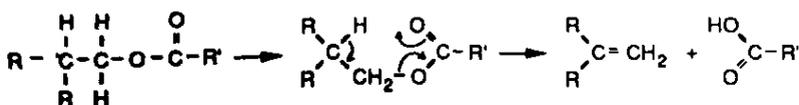
Figura 71: Mecanismo proposto de quebra de cadeia a partir de reações de transesterificação do tipo alcoólise.



Além disso, sabe-se que o óleo poliolester é pouco estável em altas temperaturas e pode sofrer degradação térmica por mecanismo de decomposição via transferência de hidrogênio $\beta\text{-CH}$, similar ao da Figura 14, produzindo grupos terminais ácidos e alcenos (Figura 72) [86]. Também é possível que ocorra reação de hidrólise, mesmo com uma mínima quantidade de umidade residual, formando um meio rico em H^+ [2]. Portanto, como a reação de alcoólise é catalisada em meios ácidos, isto fortalece a hipótese da ocorrência deste mecanismo de degradação.

Neste caso, como a ocorrência de grupos terminais ácidos e alcenos encontra-se na estrutura do óleo, isto explicaria o fato de não ser possível notar a presença dos sinais característicos destes grupos nos espectros de FITR. Apesar de haver uma certa quantidade de óleo absorvido no polímero, o sinal relacionado às bandas do primeiro são muito fracos. Portanto uma variação no sinal do óleo não seria notada nos espectros de FTIR.

Figura 72: Mecanismo de degradação térmica de óleos ésteres (SHUBKIN, 1993).



4.8 ESTIMATIVA DE VIDA ATRAVÉS DE ANÁLISES DE TGA PELO MÉTODO OFW

Com a realização dos ensaios de TGA das amostras em diferentes taxas de aquecimento (as curvas isoconversionais encontram-se no Apêndice B), foi possível traçar o gráfico do logaritmo de β em função do inverso da temperatura onde a perda de massa equivale a 5%. A partir do ajuste linear dos pontos experimentais, calculou-se através da equação 10 a energia de ativação para degradação térmica, para cada condição de envelhecimento testada:

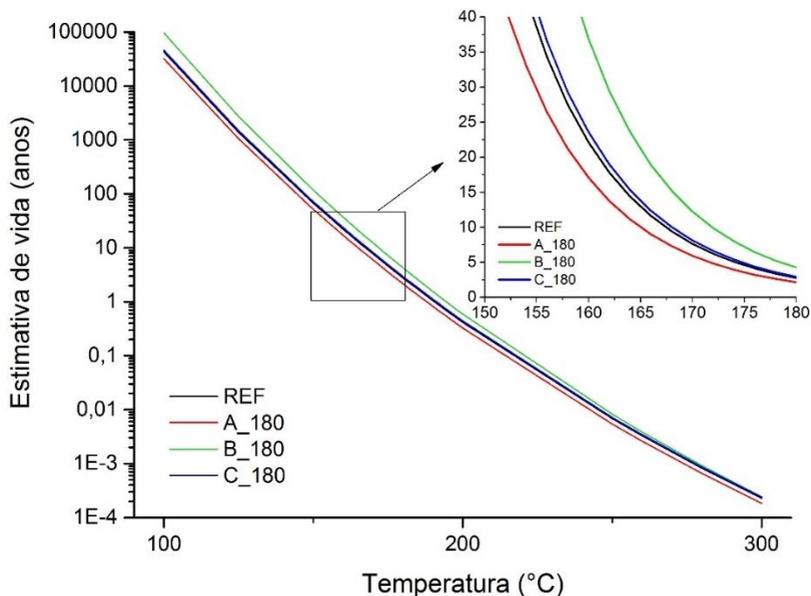
Tabela 8: Energias de ativação para degradação térmica com critério de falha de 5%.

	REF	A_180	B_180	C_180
E_a (kJ/mol)	$172,3 \pm 7,3$	168 ± 18	$176,0 \pm 5,7$	$172,1 \pm 8,1$

Pode-se notar, inicialmente, que a incerteza no cálculo da energia de ativação, proveniente do erro do coeficiente angular a partir do ajuste linear dos valores de $\log(\beta) \times 1/T$ [30], é maior do que a variação média observada entre as condições. Este fato, por si só, seria o suficiente para invalidar as conclusões tiradas destas análises. Partiu-se, no entanto, para a estimativa do tempo de meia vida em função da temperatura de interesse a partir da equação 11, com base no procedimento explicado na norma ASTM E1877 [32]. O gráfico da Figura 73 traz as estimativas de vida

(critério de falha $\alpha = 5\%$ de perda de massa) do PBT30FV após envelhecimento nos ambientes A, B e C, em função da temperatura.

Figura 73: Estimativa de vida calculada pelo método OFW para o PBT para as condições testadas. No detalhe, resultados analisados somente na faixa de temperaturas de interesse.



É necessário ressaltar que este critério de falha está relacionado unicamente à perda de massa através do mecanismo de degradação térmica. A região em destaque (150–180°C) foi escolhida devido ao fato de ser uma faixa de temperatura crítica de operação em compressores herméticos. Nota-se que a 160°C, por exemplo, a estimativa de vida cai de 20 para aproximadamente 17 anos após o envelhecimento em ambiente A, enquanto que sobe para 37 anos em ambiente B e 22 anos em ambiente C, o que representa variação de -12%, 83% e 10%, respectivamente.

Como já comentado, as incertezas associadas ao método são muito grandes para possibilitar uma análise tão precisa da estimativa de vida com base na energia de ativação calculada anteriormente. Portanto, optou-se por realizar ensaios isotérmicos com o objetivo de comparar os valores de estimativa de vida obtidos pelo método OFW com os valores observados experimentalmente. Foram escolhidas 3 temperaturas acima do ponto de fusão do polímero, de modo a possibilitar a análise em um

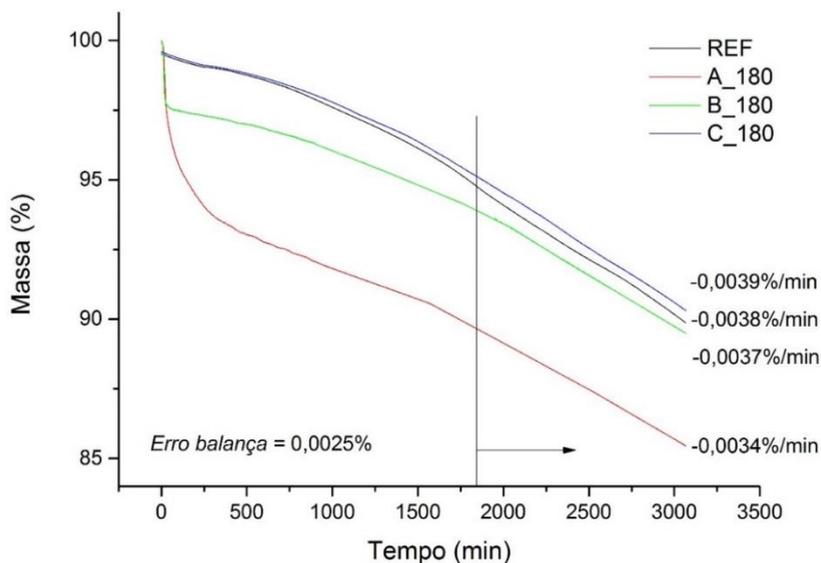
curto período de tempo, sendo elas: 260, 280 e 300°C. O tempo até a falha foi tomado como o tempo de ensaio em que a amostra apresentou uma perda de 5% em massa. Para as amostras envelhecidas em óleo, foi necessário descontar a quantidade de óleo inicialmente absorvida pelo polímero, calculada a partir da curva de DTG como foi explicado na seção 3.6.6. Neste caso, os valores de massa de óleo adotados foram aqueles obtidos nos ensaios a 2°C/min, sendo aproximadamente 3,5% para o ambiente A e 1,8% para o ambiente B. A comparação entre os valores de estimativa de vida calculados e experimentais, em horas, encontra-se na Tabela 9 a seguir:

Tabela 9: Valores de estimativa de vida calculados pelo modelo OFW e experimentais, em horas.

T (C°)	REF			A_180			B_180			C_180		
	OFW	Exp.	Erro (%)	OFW	Exp.	Erro (%)	OFW	Exp.	Erro (%)	OFW	Exp.	Erro (%)
260	31,5	29,7	5,5	22,7	21,2	6,9	33,7	33,5	0,5	32,7	31,2	4,7
280	7,2	8,0	3,5	5,8	6,5	13	8,0	7,8	2,2	8,0	7,5	6,8
300	2,1	1,7	18	1,6	1,4	13	2,1	1,9	11	2,2	2,3	5,5

O gráfico da Figura 74 apresenta resultados do acompanhamento da perda de massa durante os ensaios isotérmicos. Nota-se que as taxas de perda de massa, (a inclinação das curvas) diferem mais na região inicial e tornam-se similares para tempos mais longos (acima de 1800 min de ensaio não se observa mais diferença significativa), como mostram os valores de taxa de perda de massa à direita do gráfico. Nota-se ainda uma maior perda de massa no início do ensaio para as amostras envelhecidas em ambiente A e B, devido provavelmente à degradação do óleo absorvido. Esta maior taxa de perda de massa inicial termina logo nos primeiros 30 min de ensaio para a amostra B_180, enquanto se estende por aproximadamente 600 min para a amostra A_180. Isto é condizente com os resultados das outras análises realizadas, pois é um indício de que o óleo éster do ambiente A interage química e fisicamente com as moléculas do polímero, enquanto que o óleo mineral do ambiente B interage somente fisicamente.

Figura 74: Perda de massa em ensaio isotérmico a 260°C.



Sabe-se que moléculas de menor massa molar sofrem degradação térmica com maior facilidade. Acredita-se, portanto, que cadeias menores geradas por uma possível reação de transesterificação durante o ensaio de envelhecimento em ambiente A sejam degradadas antes, explicando assim o fato de que em tempos maiores a taxa de degradação é similar para todas as condições.

Já as amostras envelhecidas em ambiente B a 180°C, não apresentam um mecanismo de degradação evidente, e, além disso, é provável que grande parte dos oligômeros sejam extraídos durante o processo de envelhecimento em autoclave. Assim, a massa molar média aumenta pois restam preferencialmente as moléculas maiores, o que explica o fato da amostra B_180 apresentar melhor resistência térmica no modelo e nos ensaios de TGA.

Vale ressaltar que todos os ensaios isotérmicos para comparação com o método OFW foram realizados acima da temperatura de fusão do PBT. Não se sabe se o modelo continua válido para temperaturas mais baixas e tempos mais longos de exposição. Seria necessário a realização de ensaios de longa duração, o que se mostrou inviável para a confecção do presente estudo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

Foi desenvolvido um procedimento padrão para a realização de ensaios de envelhecimento de polímeros imersos em misturas de óleo lubrificante e fluido refrigerante, controlando-se pressão, tempo, temperatura e tensão. O processo se mostrou reprodutível e com uma variabilidade aceitável.

A partir dos ensaios de absorção de óleo em autoclave com PBT30FV, observou-se que o mesmo apresentou ganhos de massa de 1,2–1,6% em ambiente A e 1,0–1,4% em ambiente B. Além da influência do ambiente, constatou-se que a temperatura de ensaio afeta significativamente os valores de coeficiente de difusão e limite de saturação de óleo. Os dados experimentais apresentaram boa adequação aos valores teóricos calculados com base na 1ª Lei de Fick. A exceção se deu para os ensaios realizados no nível de temperatura mais elevado, 180°C, nos quais observou-se perda de massa após alcançado o limite de saturação. Atribui-se esse comportamento principalmente à solubilização e extração de oligômeros devido à afinidade com o óleo, e ao aumento no grau de cristalinidade do polímero ao longo do ensaio de envelhecimento. A presença de uma tensão de flexão de 12,5 MPa durante o ensaio não afetou de maneira evidente a cinética de difusão nos casos estudados.

As propriedades mecânicas do PBT30FV sofreram a maior variação quando o envelhecimento foi realizado em ambiente A a 180°C. Constatou-se uma redução de 40% no alongamento máximo, 47% na resistência à flexão e 19% no módulo elástico. A 140°C e 160°C também houve perda de propriedades, porém menos acentuadas. Acredita-se, portanto, que estejam ocorrendo reações de degradação química provocadas pelo contato do polímero com o óleo poliéster e/ou o gás tetrafluoroetano. Já as amostras envelhecidas em ambiente B não apresentaram variação significativa nos valores de resistência e alongamento em nenhuma das temperaturas testadas, somente uma discreta redução do módulo elástico, devido possivelmente ao efeito de plastificação da matriz pelo óleo mineral. Quando submetido ao envelhecimento em ambiente C, por outro lado, o polímero mostrou um incremento na resistência à flexão e no módulo elástico, fato que se explica principalmente pelo aumento no grau de cristalinidade e possivelmente ao maior fator de empacotamento da fase amorfa. Novamente, a presença de uma tensão de flexão aplicada de 12,5 MPa

não alterou as propriedades de forma expressiva para nenhum dos ambientes testados.

As análises de DSC confirmaram a ocorrência de cristalização residual das amostras submetidas aos ensaios de envelhecimento. O grau de cristalinidade do PBT30FV é maior conforme o aumento da temperatura e do tempo, alcançando mais de 35% nos ensaios a 180°C, contra 26% para o polímero virgem. Viu-se que esta cristalização durante os ensaios é caracterizada majoritariamente pela formação de cristais menos perfeitos que os cristais originais. O ponto de fusão destes novos cristais se mostrou inferior ao ponto de fusão dos cristais originais, e é proporcional à temperatura de envelhecimento, supostamente devido à diferença na espessura das lamelas formadas. O ambiente no qual o polímero foi envelhecido teve contribuição mínima no fenômeno de cristalização residual.

A análise da morfologia da superfície de fratura através de MEV revelou que o mecanismo de falha predominante é a formação de uma região com descolamento ao redor das fibras e certo grau de deformação plástica localizada, seguida por uma região maior com aspecto frágil, de alta velocidade de propagação de trinca, característica de rompimento por clivagem. As amostras virgens e envelhecidas em ambientes B e C apresentaram aspecto de fratura muito similares, com a exceção daquelas envelhecidas em ambiente A. Neste caso, a região de iniciação da fratura ficou extremamente reduzida e não apresentou o mesmo grau de descolamento de fibras e deformação plástica observados nas outras condições. Além disso, observou-se maior descolamento da interface nas amostras A_180 e B_180, em que houve absorção de óleo, indicando uma piora na adesão entre matriz e fibra.

Os espectros de infravermelho revelaram a presença das bandas características dos óleos de teste, comprovando a presença destes na estrutura do polímero. Percebeu-se, no caso das amostras envelhecidas em ambiente A, que as bandas relacionadas ao óleo estão presentes mesmo em diferentes níveis de profundidade do corpo de prova. Existem indícios de que o polímero não alcançou o ponto de saturação de óleo, o que é suportado pela análise do perfil de concentração de óleo realizado por FTIR. Desta forma, o que se observa é uma equalização na taxa de extração de oligômeros e absorção de óleo. A partir do cálculo do índice da razão dicróica $A_0(1458\text{ cm}^{-1})/A_0(956\text{ cm}^{-1})$, que quantifica a razão das bandas referentes à estrutura cristalina e amorfa, foi possível obter valores representativos do grau de cristalinidade do polímero. Um acompanhamento da evolução deste coeficiente em função do tempo

mostrou que o grau de cristalinidade aumenta gradativamente com o tempo, aparentemente seguindo um comportamento logarítmico, o que corrobora os resultados obtidos por DSC. Não foi possível, pela técnica de FTIR, identificar estruturas químicas que indicassem a degradação da matriz de PBT. Os sinais relacionados aos grupos químicos produzidos pelos mecanismos de degradação mais comuns do PBT – hidrólise e degradação térmica – não sofreram alterações significativas nos espectros analisados.

Como hipótese de um possível mecanismo de degradação do PBT30FV envelhecido em ambiente A, sugeriu-se a ocorrência de reação de transesterificação (mecanismo proposto na Figura 71) do tipo alcoólise entre o grupo álcool de final de cadeia do PBT e o grupo éster do óleo. Na próxima etapa o radical alcóxi é gerado na cadeia do óleo, que irá atacar o grupo éster no meio da cadeia do PBT por substituição nucleofílica, diminuindo assim a massa molar do polímero. Tal reação pode se repetir inúmeras vezes, e, por se tratar somente de uma troca de radicais entre cadeias, não promove a formação de grupos químicos diferentes, o que explica porque não é possível a detecção de novas bandas nos espectros de FTIR. Ainda, é possível que a formação de radicais H⁺ provenientes da degradação do óleo catalisem esta reação de transesterificação.

Ensaio isotérmico de TGA a 260°C indicaram maior taxa de perda de massa nas primeiras horas para as amostras envelhecidas em ambiente A, em comparação com as outras condições. Acredita-se que este fato está relacionado com a degradação do óleo absorvido e das cadeias menores geradas a partir de reações de transesterificação durante o ensaio de envelhecimento.

Foi constatado que, embora necessária extrema cautela na sua aplicação, o método OFW oferece uma análise quantitativa interessante para auxiliar na seleção e no projeto de componentes poliméricos para trabalhar em altas temperaturas. Apesar de não reproduzir o ambiente químico encontrado em compressores herméticos, é possível avaliar a estabilidade termoquímica das amostras envelhecidas. Observa-se que, apesar das incertezas associadas ao cálculo da energia de ativação serem grandes, a variação entre os valores de estimativa de vida calculados e obtidos experimentalmente está dentro de uma faixa de erro máximo de 18%. Este método, porém, calcula a estimativa de vida com base em um critério de falha pré-estipulado de perda de massa por degradação térmica do polímero, o que em muitos casos reais pode não ser o mecanismo de envelhecimento dominante.

Por fim, acredita-se que é possível utilizar a infraestrutura e o conhecimento desenvolvidos durante o presente trabalho para estudar outros tipos de polímeros que possuam potencial de aplicação em compressores herméticos. A investigação da relação entre propriedades e estrutura do PBT30FV servirá como bagagem para a criação de critérios específicos de análise e a realização de caracterizações mais assertivas.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar as análises realizadas, são interessantes abordagens que tragam informações sobre as questões que não foram totalmente respondidas no presente trabalho. Com o emprego da técnica simples de DMA, por exemplo, seria possível obter os valores de T_g para as amostras envelhecidas em diferentes condições, e com isso comprovar a hipótese da ocorrência de plastificação da matriz pelo óleo.

Outra propriedade crucial a ser avaliada é a massa molar do polímero, uma vez que grande parte da argumentação foi construída em cima da hipótese da extração de oligômeros e da quebra de cadeias por mecanismo de transesterificação, no envelhecimento em ambiente A. Para isso, é necessário realizar um procedimento de solubilização do PBT30FV e posterior filtragem das fibras, para que estas não influenciem na técnica de análise, sendo que as mais comuns são a viscosimetria e a cromatografia de permeação em gel (GPC). Foi visto que o solvente mais utilizado para PBT é uma mistura de fenol com tetracloroetano numa proporção 60/40, porém, trata-se de uma substância que necessita de extrema cautela no seu manuseio. Caso se conseguisse avaliar a massa molar através de alguma das técnicas citadas, seria possível realizar um estudo para correlacionar com a análise da cinética de degradação térmica através dos resultados de TGA (método OFW e ensaios isotérmicos). É importante, também, a realização de ensaios isotérmicos mais longos para comprovar a validade do método OFW.

Uma vez compreendida a influência de diferentes variáveis no processo de envelhecimento termoquímico e os mecanismos envolvidos na perda de propriedades do PBT30FV, pode-se pensar em estudos para melhorar a resistência deste material frente às interações com o ambiente químico. Uma possível linha de pesquisa é a otimização de propriedades físico-químicas, em especial a resistência a solventes orgânicos (que percebeu-se ser a principal causa de perda de propriedades do PBT30FV), através de copolímeros enxertados ou blendas poliméricas. No livro *Poly(Butylene Terephthalate) – Synthesis and Properties*, os autores Mikitaev e Borukaev [49], fazem uma revisão de diversas estratégias para

a melhoria de propriedades específicas do PBT. Por exemplo, diferentes patentes depositadas entre os anos 1970 e 1990 [87-89] mostram que a copolimerização do PBT com grupos estirenos levam a um aumento na estabilidade a solventes e na resistência à flexão. Ainda, uma patente depositada pela BASF em 1975 indica que compósitos de PBT contendo poliolefinas, bissulfeto de molibdênio e carbono mineral, podem melhorar substancialmente a resistência química a lubrificantes e solventes orgânicos [90]. Segundo os autores, este material é utilizado para fabricar rolamentos, polias, engrenagens, entre outros.

REFERÊNCIAS

- [1] WASILKOSKI, Cleuza. **Comportamento mecânico dos materiais poliméricos**. 2006. 68 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – UFPR, Curitiba, Paraná.
- [2] CAVESTRI, Richard. **Compatibility of refrigerants and lubricants with engineering plastics**. Dublin: Imagination Resources, Inc., 1993.
- [3] DUPONT SUVA. **DuPont HFC-134a. Properties, uses, storage, and handling**. Wilmington, 2004.
- [4] MAXWELL, A.; *et al.* **Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials**. National Physical Laboratory, Teddington, 2005.
- [5] EIPPER, Andreas; *et al.* Testing Gets Tougher. **Kunststoffe International**, Munich, v. 5, p. 64 - 66, 2008.
- [6] ALLEN, Norman; EDGE, Michael; MOHAMMADIAN, Mehrdad. Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): Importance of chain scission versus crystallinity. **European Polymer Journal**, v. 27, n. 12, p. 1373 - 1378, 1991.
- [7] BALLARA, A.; VERDU, J. Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 26, p. 361 - 374, 1989.
- [8] BEYLER, Craig; HIRSCHLER, Marcelo. Thermal decomposition of polymers. In: DINENNO, Philip. **SFPE Handbook of Fire Protection Engineering**. 5 ed. Quincy: Springer, 2001.
- [9] MONTAUDO, Giorgio; PUGLISI, Concetto; SAMPERI, Filippo. Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT. **Polymer Degradation and Stability**, v. 42, p. 13 - 28, 1993.
- [10] JANG, Sungwoo; *et al.* Characterization of thermal degradation of polytrimethylene terephthalate by MALDI-TOF Mass Spectrometry. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 33, n. 3, p. 833 - 838, 2012.

- [11] BERGERET, A.; FERRY, L.; IENNY, P. Influence of the fibre/matrix interface on ageing mechanisms of glass fibre reinforced thermoplastic composites (PA-6,6, PET, PBT) in a hydrothermal environment. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 9, p. 1315 - 1324, 2009.
- [12] BRINSON, Hal; BRINSON, Catherine. **Polymer engineering science and viscoelasticity – An introduction**. Springer, 2008.
- [13] HUTCHINSON, John. Physical Aging of Polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 20, p. 703 - 760, 1995.
- [14] AFFOLTER, Samuel. **Long-term behaviour of thermoplastic materials**. Buchs: Interstate University NTB, 2008.
- [15] COELHO, Paulo. **Comportamento dos termoplásticos POM e PBT em contato com combustíveis**. 2002. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência em Engenharia Mecânica) – PUC Minas, Belo Horizonte.
- [16] TORRES, Amelia. **Envelhecimento físico-químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo**. 2007. 180 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) – PUC-Rio, Rio de Janeiro.
- [17] LAGOUVARDOS, P.; *et al.* Water Sorption and Water-Induced Molecular Mobility in Dental Composite Resins. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 14, p. 753 - 759, 2003.
- [18] HULME, Andrew; COOPER, Jenny. Life prediction of polymers for industry. **Sealing Technology**, v. 9, p. 8 - 12, 2012.
- [19] SEPE, Michael. **The problem of confounded mechanisms in accelerated testing protocols**. [Webinar] UL Prospector, 2015.
- [20] NELSON, Wayne. Analysis of accelerated life test data – Part I: The Arrhenius Model and Graphical Methods. **IEEE**

- Transactions on Electrical Insulation**, v. EI-6, n. 4, p. 165 - 181, 1971.
- [21] CELINA, M; GILLEN, K.; ASSINK, R. Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 395 - 404, 2005.
- [22] GUGUMUS, F. Effect of temperature on the lifetime of stabilized and unstabilized PP films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, p. 41 - 52, 1999.
- [23] SOUSA, Ricardo; *et al.* Avaliação da cinética de degradação térmica e estimativa do tempo de meia-vida para o PEAD e para o PP. In: XIV LATIN AMERICAN SYMPOSIUM ON POLYMERS, Porto de Galinhas, Brasil, 2014.
- [24] RIBEIRO, B; *et al.* Non-oxidative thermal degradation kinetic of polyamide 6,6 reinforced with carbon nanotubes. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 26, n. 10, p. 1317 - 1331, 2012.
- [25] VASCONCELOS, Gibran; *et al.* Evaluation of decomposition kinetics of poly (ether-ether-ketone) by thermogravimetric analysis. **Materials Research**, v. 17, n. 1, p. 227 - 235, 2014.
- [26] HATAKEYEMA, Hyoe; *et al.* Bio-based polyurethane composite foams with inorganic fillers studied by thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, v. 431, p. 155 - 160, 2005.
- [27] ERCEG, M.; MAKRIC, J.; KOVACIC, T. Kinetic analysis of the non-isothermal degradation of PEO nanocomposites. In: 14TH EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, Budapest, 2010.
- [28] BATISTA, Natassia; *et al.* Avaliação da degradação térmica e estimativa da vida útil e compósitos poli(éter imida)/fibra de carbono. In: 12° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Florianópolis, 2013.

- [29] OZAWA, T. New method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881 - 1886, 1965.
- [30] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E1641 - Standard test method for decomposition kinetics by thermogravimetry using the Ozawa-Flynn-Wall method**. 2013.
- [31] PRICE, Duncan; HOURSTON, Douglas; DUMONT, Fabrice. Thermogravimetry of Polymers. In: MEYERS, R. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000, p. 8094 - 8105.
- [32] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E1877 - Standard practice for calculating thermal endurance of materials from TG decomposition data**. 2013.
- [33] GUEDES, Rui. **Creep and fatigue in polymer matrix composites**. Oxford: Woodhead Publishing, 2011.
- [34] CAI, Hongneng; NAKADA, Masuyuki; MIYANO, Yasushi. Simplified determination of long-term viscoelastic behavior of amorphous resin. **Mechanics of Time-Dependent Materials**, v. 17, p. 137 - 146, 2013.
- [35] CHRISTENSEN, R. **Theory of viscoelasticity: An introduction**. New York: Academic Press, 1971.
- [36] CIÊNCIA DOS MATERIAIS MULTIMÍDIA. 1ª Lei de Fick. Disponível em <http://www.cienciasdosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=19&top=76>> Acesso em 14 de Janeiro de 2014.
- [37] CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2. ed. Oxford: Clarendon Press, 1975.
- [38] ORÉFICE, Rodrigo; *et al.* Effect of long-term in vitro testing on the properties of bioactive glass-polysulfone composites. **Biomacromolecules**, v. 11, p. 657 - 665, 2010.

- [39] MOHD ISHAK, Z.; ARIFFIN, A.; SENAWI, R. Effects of hygrothermal aging and a silane coupling agent on the tensile properties of injection molded short glass fiber reinforced poly(butylene terephthalate) composites reinforced PBT composites. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 1635 - 1647, 2001.
- [40] RAY, B. Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, n. 1, p. 111 - 117, 2006.
- [41] ROHATGI, N. D. T. and SPAUSCHUS, H. O. Method for determining flexural property changes of polymeric materials upon accelerated aging in refrigerant/lubricant mixtures. In: INTERNATIONAL REFRIGERATION AND AIR CONDITIONING CONFERENCE, 1992.
- [42] DIBENEDETTO, A. Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review. **Materials Science and Engineering: A**, v. 392, n. 1, p. 74 - 82, 2001.
- [43] RZATKI, Felipe. **Efeito da modificação de superfície de fibras nas propriedades mecânicas de compósitos a base de poli(tereftalato de butileno) reforçado por fibras naturais inorgânicas**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – UFSC, Florianópolis.
- [44] ETCHEVERRY, Mariana; BARBOSA, Silvia. E. Glass fiber reinforced polypropylene mechanical properties enhancement by adhesion improvement. **Materials**, v. 5, p. 1084 - 1113, 2015.
- [45] SANCHEZ, Elisabete; CABRAL, Lucila; FELISBERTI, Maria. Envelhecimento térmico do poli(tereftalato de butileno): Alterações no grau de cristalinidade. In: 14° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2000.
- [46] SANCHEZ, Elisabete; SARON, Clodoaldo. Aplicação do modelo de Arrhenius para a previsão do tempo de vida de termoplásticos

- de engenharia. In: II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2002.
- [47] RADUSCH, H. Poly(butylene terephthalate). In: FAKIROV, Stoyko. **Handbook of Thermoplastic Polyesters**. Weinheim: WILEY-VCH, 2002.
- [48] BOTELHO, Gabriela; *et al.* Studies on thermal and thermo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 1, p. 39 - 48, 2001.
- [49] MIKITAEV, M.; BORUKAEV, T. Morphology of PBT. In: _____, **Polybutylene Terephthalate (PBT), Synthesis and Properties**. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- [50] MANABE, N.; YOKOTA, Y. The method for analyzing anhydride formed in poly(butylene terephthalate) (PBT) during thermal and photo-degradation processes and applications for evaluation of the extent of degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 69, n. 2, p. 183 - 190, 2000.
- [51] KALKAR, A.; *et al.* Molecular orientation and relaxation in poly(butylene terephthalate)/polycarbonate blends. **Polymer**, v. 44, p. 7251 - 7264, 2003.
- [52] HSIAO, Benjamin; *et al.* Time-resolved X-ray studies of structure development in poly(butylene terephthalate) during isothermal crystallization. **Polymer**, v. 40, n. 12, p. 3515 - 3523, 1999.
- [53] HOLLAND-MORITZ, K.; SIESLER, H. Characterization of deformation phenomena in polymers by rapid-scanning Fourier Transform IR (FTIR) spectroscopy and mechanical measurements. **Polymer Bulletin**, v. 4, p. 165 - 170, 1981.
- [54] YOKOUCHI, Mitsuru; *et al.* Structures of two crystalline forms of poly(butylene terephthalate) and reversible transition between them by mechanical deformation. **Macromolecules**, v. 9, n. 2, p. 266 - 273, 1975.

- [55] DESHMUKH, G.; *et al.* Effect of uncoated calcium carbonate and stearic acid coated calcium carbonate on mechanical, thermal and structural properties of poly(butylene terephthalate) (PBT)/calcium carbonate composites. **Bulletin of Materials Science**, v. 33, n. 3, p. 277 - 284, 2010.
- [56] XIAO, Junfeng; *et al.* Fire retardant synergism between melamine and triphenyl phosphate in poly(butylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 9, p. 2093 - 2100, 2006.
- [57] HOBBS, S.; PRATT, C. Multiple melting in poly(butylene terephthalate). **Polymer**, v. 16, n. 6, p. 462 - 464, 1975.
- [58] LI, Faxue; *et al.* The crystallization and morphology of biodegradable poly(butylene succinate-co-terephthalate) copolyesters with high content of BT units. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, n. 2, p. 623 - 630, 2010.
- [59] KIM, Junkyung; NICHOLS, Mark; ROBERTSON, Richard. The annealing and thermal-analysis of poly(butylene terephthalate). **Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics**, v. 32, n. 5, p. 887 - 899, 1994.
- [60] YAMAKI, Sahori; PEDROSO, Andréa; ATVARIS, Teresa. O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (físico-química). **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 330 - 334, 2002.
- [61] YEH, J.; RUNT, J. Fatigue crack-propagation in annealed poly(butylene terephthalate). **Journal of Materials Science**, v. 24, p. 2637 - 2642, 1989.
- [62] CANEVAROLO, Sebastião. **Ciência dos Polímeros**. 2 ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- [63] CALLISTER, William. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [64] ZIMMERMANN, H. Developments in polymer degradation. **Acta Polymerica**, v. 37, n. 10, p. 660, 1986.

- [65] RAVENS, D.; WARD, I. Chemical reactivity of polyethylene terephthalate. **Transactions of the Faraday Society**, v. 57, p. 150 - 159, 1961.
- [66] LAUNAY, A.; THOMINETTE, F.; VERDU, J. Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate): a kinetic study. **Polymer Degradation and Stability**, v. 46, n. 3, p. 319 - 324, 1994.
- [67] BELLENGER, V.; *et al.* Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 49, n. 1, p. 91 - 97, 1995.
- [68] BUXBAUM, L. The Degradation of poly(ethylene terephthalate). **Angewandte Chemie**, v. 7, n. 3, p. 182 - 190, 1968.
- [69] CALVINI, P.; GORASSINI, A. FTIR – Deconvolution spectra of paper documents. **Restaurator. International Journal for the Preservation of Library and Archival Material**, v. 21, n. 1, p. 48 - 66, 2002.
- [70] YANG, Mingshu; *et al.* Inhibited transesterification of PET/PBT blends filled with silica nanoparticles during melt processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 8, p. 1397 - 1404, 2008.
- [71] BRASIL ESCOLA. Química – Reações de transesterificação. Disponível em <<http://www.brasilecola.com/quimica/reacoes-transesterificacao.htm>> Acesso em 07 de Outubro de 2015.
- [72] SHARMA, Shivika; KANWAR, Shamsher. Organic solvent tolerant lipases and applications. **The Scientific World Journal**, p. 1 - 15, 2014.
- [73] MA, Fangrui; HANNA, Milford. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1 - 15, 1999.
- [74] OTERA, Junzo. Transesterification. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 4, p. 1449 - 1470, 1993.

- [75] EMBRACO. **Informativo Técnico: Isobutano (R600a) como refrigerante em sistemas herméticos de refrigeração.** Joinville, 1996.
- [76] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D790 - Standard test method for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials.** 2010.
- [77] MOUSA, Ahmad; ISHIAKU, U.; MOHD ISHAK, Z. Oil resistance of dynamically vulcanized poly(vinyl chloride)/nitrile butadiene rubber thermoplastic elastomers. **Polymer Bulletin**, v. 53, n. 3, p. 203 - 212, 2005.
- [78] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D543 - Standard practices for evaluating the resistance of plastics to chemical reagents.** 2006.
- [79] MATERIALS TESTING SYSTEM MANUFACTURER. How to Perform an ASTM D790 Plastic Flexural 3 Point Bend Test. Disponível em <<http://admet.com/blogposts/how-to-perform-an-astm-d790-plastic-flexural-3-point-bend-test/>> Acesso em 12 de Fevereiro de 2014.
- [80] WU, C. Preparation and characterization of an aromatic polyester/polyaniline composite and its improved counterpart. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 6, p. 465 - 475, 2012.
- [81] NWABUNMA, Domasius; KYU, Thein. **Polyolefin Composites.** Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- [82] PENICHE, Carlos; *et al.* Water sorption of flexible networks based on 2-hydroxyethyl methacrylate-triethylenglycol dimethacrylate copolymers. **Polymer**, v. 38, n. 24, p. 5977 - 5982, 1996.
- [83] ROYER, Joseph; DESIMONE, Joseph; KHAN, Saad. Carbon dioxide-induced swelling of poly(dimethylsiloxane). **Macromolecules**, v. 32, n. 26, p. 8965 - 8973, 1999.

- [84] DESHMUKH, G.; *et al.* Nonisothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly(butylene terephthalate) (PBT) composites based on different types of functional fillers. **Thermochemica Acta**, v. 581, p. 41 - 53, 2014.
- [85] PEREIRA, Guilherme; RZATKI, Felipe; BARRA, Guilherme. Study of mechanical and thermo-physical properties of short glass fibers reinforced polybutylene terephthalate upon accelerated aging in refrigerant/lubricant mixture. In: XIV LATIN AMERICAN SYMPOSIUM ON POLYMERS, Porto de Galinhas, Brasil, 2014.
- [86] RUDNIK, Leslie; SHUBKIN, Ronald. **Synthetic lubricants and high-performance functional fluids**. 2 ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1993.
- [87] GELLES, Richard; *et al.* Impact resistant blends of thermoplastic polyesters and modified block copolymers. US4954568. 4 de Setembro de 1990.
- [88] MARUYAMA, Seiichiro; HAYASHIDA, Hiroto. Polybutylene terephthalate resin composition. JP60161455. 23 de Agosto de 1985.
- [89] KAWAMURA, Takeo; MATSUNAGA, Teruo; KAMIYA, Takeshi. Resin composition and its preparation. JP54150457. 26 de Novembro de 1979.
- [90] STRICKLE, Erich; SEYDL, Wolfgang. Polybutylene terephthalate-based moulding compositions contain a lubricant to reduce friction-produced noises when moulded to *e.g.* bearings. BE-819670. 1975.

APÊNDICE A – TABELAS DE RESULTADOS DO ESTUDO DE CAVESTRI [2]

Figura 75: Tabela completa com os resultados de variação dimensional e absorção dos 23 polímeros testados por Cavestri em contato com óleo poliéster e R134a [2] (PBT na linha 18).

PHYSICAL CHANGES IN PLASTICS EXPOSED TO 32 ISO VG BRANCHED ACID POLYOL ESTER AND HFC-134a (R-134a)
[14 DAYS AT 150°C (300°F) AT 275-300 PSIA]

Table E.13

NO.	TYPE	Particulates ^a	Cracking ^a	Crazing ^a	Softening ^a	Color Change after Aging	Average % Length Change ^a	Average % Width Change ^a	Average % Thickness Change ^a	Average % Weight Change ^a
1	POLYPHTHALAMIDE	0	0	0	0	GREEN-CREAM/ALMOND	-1.21	-0.81	-0.78	-1.85
3	ACETAL	0	0	0	0	WHITE/CREAM	0.16	0.21	0.79	0.82
4	PHENOLIC	0	0	0	0	NONE	-0.64	-0.80	-0.38	-4.12
5	POLYVINYLIDENE FLUORIDE	0	0	0	0	LUCITE-HAZY/GRAY	0.98	1.22	1.59	2.26
8	POLYPROPYLENE ^b	0	0	0	0	NONE	0.99	0.81	0.79	4.15
9	POLYARYL SULFONE	0	0	0	0	NONE	-0.23	0.00	0.00	-0.79
10	POLYETHYLENE TEREPHTHALATE	0	0	0	0	NONE	-0.06	-0.27	0.00	0.06
11	POLYPHENYLENESULFIDE	0	0	0	0	NONE	-0.11	-0.13	0.79	0.02
12	POLYTETRAFLUOROETHYLENE	0	0	0	0	NONE	0.40	-0.10	0.42	1.04
13	POLYAMIDE-IMIDE	0	0	0	0	NONE	-0.10	-0.13	0.00	-1.43
14	POLYAMIDE-IMIDE	0	0	0	0	NONE	-0.10	0.00	0.00	-0.96
15	POLYETHERIMIDE	0	0	0	0	NONE	-0.13	-0.40	0.00	-0.36
16	MODIFIED POLYETHERIMIDE	0	0	0	0	NONE	-0.08	-0.11	0.47	-0.34
17	POLYARYLETHETERKETONE	0	0	0	0	NONE	-0.24	0.00	0.00	-0.28
18	POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE	0	0	0	0	NONE	-0.27	0.00	0.38	0.84
19	POLYIMIDE-DF	0	0	0	0	NONE	-0.07	0.00	0.00	-0.55
20	POLYIMIDE-DF-ISO	0	0	0	0	NONE	-0.15	0.00	0.00	-0.82
21	POLY(ARYLETHETERETHERKETONE)	0	0	0	0	NONE	-0.20	-0.27	0.78	-0.15
22	LIQUID CRYSTAL POLYMER	0	0	0	0	NONE	-0.01	-0.13	0.39	-0.05
23	66 NYLON, POLYAMIDE	0	0	0	0	NONE	-0.78	-0.67	0.00	-1.71

^a Aging temperature = 100°C (212°F)

^b Qualitative scale: 0=no change, 1=slight, 2=large, 3=dissolved, deformed or melted

^c % Change = change in before/after measurements of plastics

Figura 76: Tabela completa com os resultados dos ensaios mecânicos dos 23 polímeros testados por Cavestri em contato com óleo poliolester e R134a [2] (PBT na linha 18).

TENSILE PROPERTIES OF PLASTICS EXPOSED TO 32 ISO VG BRANCHED ACID POLYOL ESTER AND HFC-134a (R-134a)
[14 DAYS AT 150°C (300°F) AT 275-300 PSIA]

Table F.13

NO.	TYPE	INITIAL TESTING					AFTER AGING TESTING			% CHANGE AFTER AGING	
		Cross-Sectional Area		Tensile			Tensile			Tensile	% Elongation
		in ²	mm ²	lb/in ²	kg/mm ²	% Elongation	lb/in ²	kg/mm ²	% Elongation		
1	POLYPHTHALAMIDE	0.017	10.65	11489	8.08	39.29	15161	10.66	14.57	31.96	-62.93
3	ACETAL	0.016	10.57	9754	6.86	22.60	9882	6.95	23.43	1.32	3.66
4	PHENOLIC	0.017	10.76	8617	6.06	6.46	10597	7.45	4.72	22.97	-26.83
5	POLYVINYLIDENE FLUORIDE	0.016	10.30	7412	5.21	105.39	6811	4.79	99.21	-8.06	-5.86
8	POLYPROPYLENE	0.016	10.62	5397	3.79	372.76	4650	3.27	312.20	-13.84	-16.24
9	POLYARYL SULFONE	0.017	10.77	12728	8.95	70.16	8948	6.29	46.06	-29.70	-34.34
10	POLYETHYLENE TEREPHTHALATE	0.017	10.85	20689	14.55	12.48	13739	9.66	8.46	-33.59	-32.18
11	POLYPHENYLENESULFIDE	0.017	10.76	21262	14.95	10.24	24397	17.15	8.66	14.75	-15.38
12	POLYTETRAFLUOROETHYLENE	0.013	8.63	3879	2.73	262.68	7099	4.99	267.32	83.04	1.77
13	POLYAMIDE-IMIDE	0.017	10.69	23510	16.53	17.17	14139	9.94	21.06	-39.86	22.71
14	POLYAMIDE-IMIDE	0.017	10.67	22990	16.16	20.16	22385	15.74	18.31	-2.63	-9.18
15	POLYETHERIMIDE	0.017	10.73	15750	11.07	64.33	16271	11.44	44.29	3.31	-31.15
16	MODIFIED POLYETHERIMIDE	0.016	10.57	14082	9.90	46.38	15146	8.88	50.00	-10.26	7.81
17	POLYARYLETHETHERKETONE	0.016	10.63	14946	10.51	62.28	12637	8.88	7.48	-15.45	-87.99
18	POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE	0.017	10.95	7240	5.09	162.40	6156	4.33	7.48	-14.97	-95.39
19	POLYIMIDE-DF	0.023	14.76	10865	7.64	22.72	10482	7.37	17.13	-3.52	-24.61
20	POLYIMIDE-DF-ISO	0.022	14.42	12209	8.58	17.99	10875	7.65	13.19	-10.92	-26.70
21	POLY(ARYLETHETHERETHERKETONE)	0.017	10.90	14360	10.10	75.04	15365	10.80	75.79	7.00	1.00
22	LIQUID CRYSTAL POLYMER	0.017	10.69	12488	8.78	10.35	14430	10.15	8.86	15.55	-14.45
23	66 NYLON, POLYAMIDE	0.016	10.64	10093	7.10	81.30	12163	8.55	45.47	20.51	-44.07

All calculations based on an average of two tensile tests, except #16, which was an average of five.

All tensile pulls were at ambient condition and within 24hrs after aging conditions.

APÊNDICE B – CURVAS ISOCONVERSIONAIS DE TGA

Figura 77: Curvas isoconversionais de TGA de amostras virgens em diferentes taxas de aquecimento.

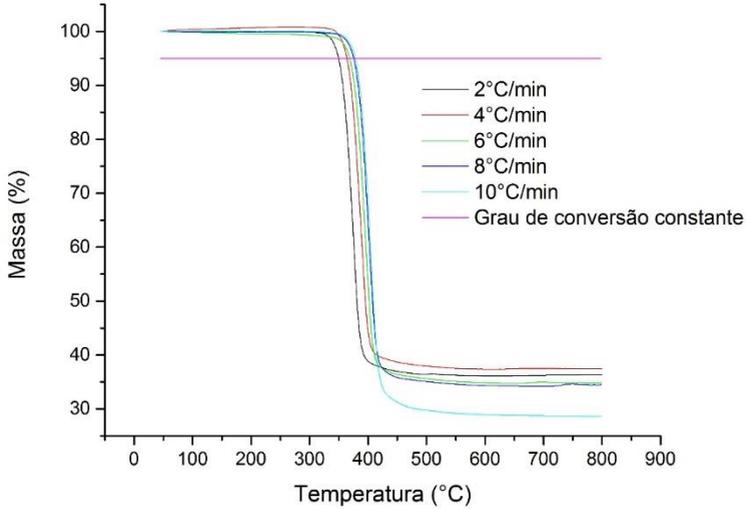


Figura 78: Curvas isoconversionais de TGA de amostras A_180 em diferentes taxas de aquecimento.

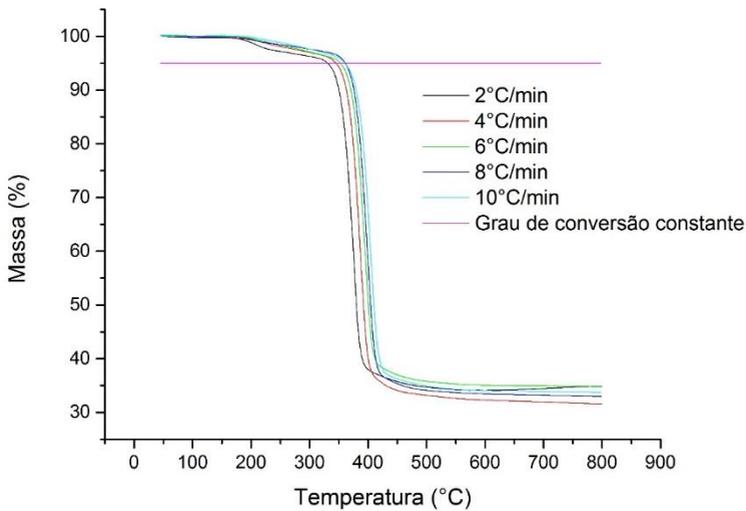


Figura 79: Curvas isoconversionais de TGA de amostras B_180 em diferentes taxas de aquecimento.

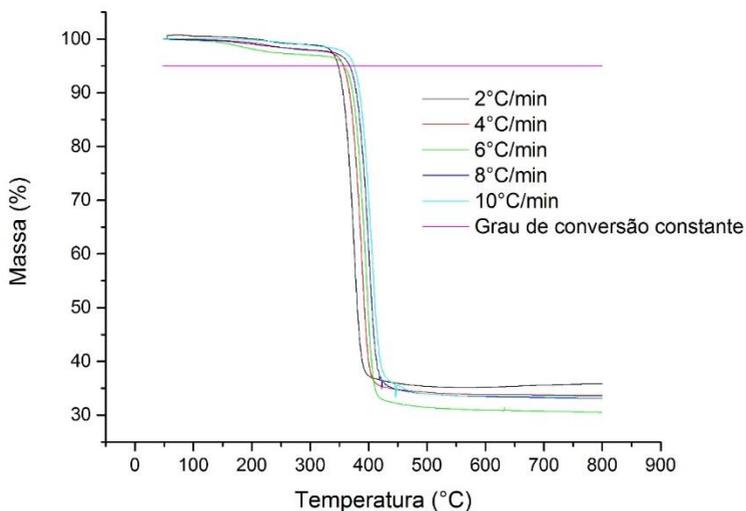


Figura 80: Curvas isoconversionais de TGA de amostras C_180 em diferentes taxas de aquecimento.

