

## COMPORTAMENTO DE FADIGA DO POLIESTIRENO DEGRADADO POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA\*

Karollyne Gomes de Castro Monsores<sup>1</sup>  
Anderson Oliveira da Silva<sup>2</sup>  
Suzane de Sant'ana Oliveira<sup>3</sup>  
Géssica da Silva Nicolau<sup>4</sup>  
Débora de Lima Alves<sup>5</sup>  
Ricardo Pondé Weber<sup>6</sup>  
Paulo Feliciano Soares Filho<sup>7</sup>

### Resumo

O presente trabalho estudou o comportamento mecânico sob fadiga do poliestireno (PS) antes e após exposição à radiação ultravioleta (UV-B). A avaliação das propriedades físico-químicas antes e após a radiação UV-B foi realizada através da determinação do peso molecular (GPC) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O mecanismo de falha predominante nos corpos de prova, fraturados sob fadiga, foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados físico-químicos mostraram modificações nas propriedades dos materiais degradados, como a redução da massa molecular (GPC) devido a cisão das cadeias e a ocorrência de degradação oxidativa (FTIR). Observou-se que o número de ciclos suportados pelo material até a falha foi influenciado pela radiação, de modo que a resistência observada em todos os materiais degradados foi inferior quando comparado ao material como recebido.

**Palavras-chave:** Comportamento Mecânico; Fadiga; Poliestireno; Degradação Ultravioleta.

### BEHAVIOR OF POLYSTYRENE FATIGUE DEGRADED BY ULTRAVIOLET RADIATION

#### Abstract

The present study studied the mechanical behavior under polystyrene (PS) fatigue before and after exposure ultraviolet radiation (UV-B). The evaluation of the physic chemical properties before and after UV-B radiation was carried out by molecular weight determination (GPC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The predominant failure mechanism in the test specimens, fractured under fatigue, was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The physico-chemical results showed changes in the properties of degraded materials, such as reduction of molecular mass (GPC) due to chain break age and the occurrence of oxidative degradation (FTIR). It was observed that the number of cycles supported by the material until failure was influenced by the radiation, so that the resistance observed in all the degraded materials was lower when compared to the material as received.

**Keywords:** Mechanical Behavior; Fatigue; Polystyrene; Ultraviolet degradation.

<sup>1</sup> *Tecnóloga de Polímeros, Mestre em Ciência dos Materiais, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro e Brasil.*

<sup>2</sup> *Licenciado em Química, Mestre em Ciência dos Materiais, Doutorando em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro e Brasil.*

<sup>3</sup> *Tecnóloga em Processos Metalúrgicos, Mestre em Ciência dos Materiais, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro e Brasil.*

<sup>4</sup> *Tecnóloga de Polímeros, Mestranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro e Brasil.*

<sup>5</sup> *Bacharel em Nanotecnologia, Mestranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro e Brasil.*

<sup>6</sup> *Engenheiro Mecânico, Doutor em Ciência dos Materiais, Professor/Pesquisador, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro e Brasil*

<sup>7</sup> *Engenheiro Mecânico, Doutor em Engenharia Mecânica, Professor associado, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro e Brasil.*

## 1 INTRODUÇÃO

A falha por fadiga em materiais poliméricos geralmente é ocasionada pela aplicação de tensões cíclicas, sob valores inferiores ao escoamento ou a fratura, quando há aumento progressivo da tensão. Este tipo de falha provoca a iniciação de trincas microscópicas em concentradores de tensão ou sobre a superfície do material, propagando-se até a falha catastrófica. Assim sendo, o número de ciclos até a fratura em resposta aos esforços de tensão e deformação é definido como a vida em fadiga e pode ser influenciado pelo esforço mecânico aplicado, pela frequência, pela temperatura e entre outros fatores [1-3].

De modo que, quando empregados a um ambiente degradativo, como ao ar livre, é importante destacar que a ação dos agentes degradativos sobre a superfície dos materiais poliméricos pode provocar alterações estruturais de natureza físico-química e mecânica. No caso, se sujeito a radiação ultravioleta (UV-B), estas mudanças são causadas pela cisão das ligações covalentes que influenciam no peso molecular e/ou na reticulação, em função do tempo de exposição <sup>4</sup>.

O poliestireno (PS) é fortemente empregado nas indústrias de eletroeletrônica, de brinquedos e embalagens, devido sua resistência química e elétrica, sua alta rigidez e tenacidade média, o baixo custo e a facilidade de sintetização, moldagem e reciclabilidade<sup>5</sup>.

Em consequência, investigar a influência do envelhecimento por radiação ultravioleta no comportamento mecânico sob fadiga é fundamental. Desta maneira, o trabalho objetiva avaliar o desempenho mecânico do material em relação as mudanças macromoleculares induzidas pelo processo degradativo em diferentes tempos de exposição à radiação UV-B.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Materiais e Métodos

O material de estudo, empregado neste trabalho, é um poliestireno (PS) comercial de aplicação geral. O PS foi recebido na forma de chapa com 6mm de espessura e fabricado por extrusão. Informações adicionais sobre as condições de produção não foram obtidas.

O PS foi irradiado em uma máquina com um sistema acelerado de envelhecimento para não metálicos da marca Comexim, modelo C-UV. A fonte de radiação ultravioleta, na faixa de 290nm~315nm, foi empregada com o auxílio de lâmpadas fluorescentes, marca Philips FS-40, com 40W de intensidade. A exposição foi realizada ao ar, em temperatura ambiente, de acordo com a norma ASTM G154-12.

Os corpos de prova foram fabricados por meio de usinagem mecânica, seguindo os parâmetros estabelecidos nas normas técnicas. Em seguida, cada face do material foi exposta a radiação ultravioleta (UV-B) de acordo com os grupos de avaliação apresentados na tabela 1.

**Tabela 1:** Grupos de avaliação em função do tempo de exposição.

Condição	Grupos de avaliação
Poliestireno "não irradiado"	PS
Poliestireno "irradiado 168 horas"	PS 168 UV
Poliestireno "irradiado 366 horas"	PS 366 UV
Poliestireno "irradiado 575 horas"	PS 575 UV

*Radiação UV-B*

O efeito da radiação UV-B nas amostras poliméricas foi investigado por meio de ensaio mecânico (fadiga), peso molecular médio (GPC) e espectroscopia com transformada de Fourier (FTIR).

O comportamento mecânico de fadiga cíclica do tipo tração-tração foi avaliado sob controle da carga, em uma máquina de ensaio universal servo hidráulica INSTRON, modelo 8874, equipada com uma célula de carga de 25kN. Foi utilizada uma carga inicial correspondente a aproximadamente 50% do valor de escoamento, aplicando-se uma tensão senoidal até a falha, com razão de tensões máximas e mínimas  $R=0,5$  e 5 Hz de frequência, à temperatura ambiente; baseado na norma ASTM D3479. Foram utilizados 5 corpos de prova do tipo 1 seguindo a norma ASTM D638, para cada grupo de avaliação. A variação de temperatura durante o teste foi aferida utilizando-se um termômetro de infravermelho.

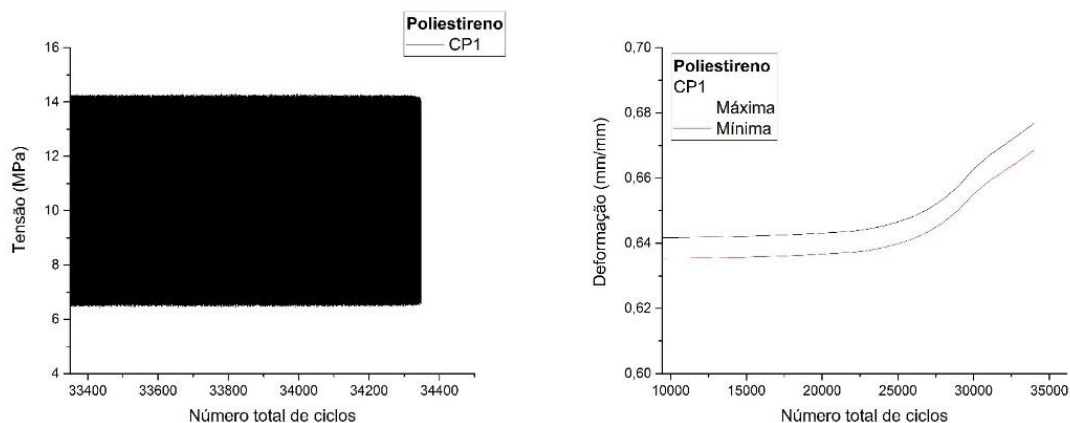
Para determinar as massas molares médias, da superfície dos grupos de avaliação, empregou-se um sistema cromatográfico marca Shimadzu modelo RID 20A, sob temperatura de 30°C, utilizando clorofórmio grau PA, como solvente e como fase móvel, a uma vazão de 1mL/min.

A espectroscopia de infravermelho foi realizada em um espectrômetro IS50 Smart ITR na faixa de 600-4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4,0  $\text{cm}^{-1}$  e, com o mínimo de 64 varreduras por ensaio, sob a superfície das amostras.

As micrografias da superfície de fratura após o ensaio de fadiga, recobertas com ouro, foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Quanta FEG 250, da marca FEI, utilizando-se energia do feixe de elétrons de 5kV e magnificação de 30x.

## 2.2 Resultados e discussões

O comportamento característico de fadiga observado nos grupos de avaliação é apresentado na figura 1, para variação de tensão (figura 1.A) e deformação (figura 1.B).



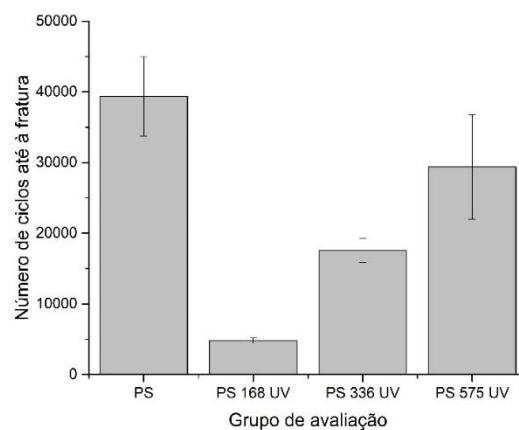
**Figura 1:** a) Gráfico de tensão x número de ciclos; b) Gráfico de deformação x número de ciclos, ambosdo comportamento em fadiga apresentados pelo poliestireno.

Pode-se observar que o número de ciclos em função da tensão apresentou um comportamento constante até a fratura, como era esperado. Entretanto, o mesmo comportamento não foi identificado em função da deformação.

Nota-se que a partir do  $25 \times 10^3$  ciclo o material iniciou um processo de amolecimento, que pode estar associado a um aquecimento localizado, como resultado da frequência empregada e a baixa condutividade térmica do material

ensaiado. Porém, não foram observadas variações significativas da temperatura ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) durante o ensaio, possivelmente pela falta de sensibilidade do equipamento de infravermelho utilizado.

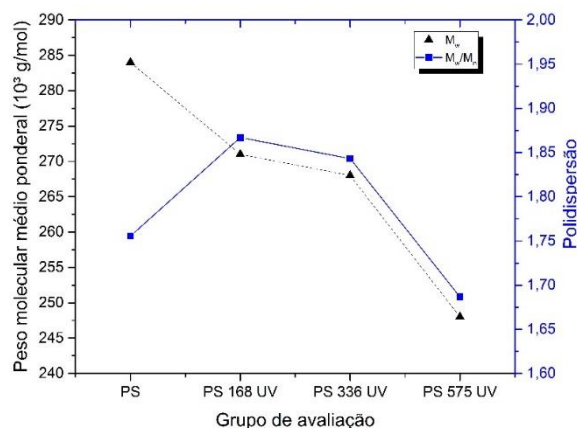
A figura 2 apresenta, para cada grupo de avaliação, a média dos ciclos de fadiga até a ruptura. Os valores médios obtidos neste estudo mostram claramente que as tensões cíclicas e a exposição à radiação ultravioleta do PS influenciaram significativamente as propriedades mecânicas. De modo que o tempo de vida útil dos grupos irradiados foi menor do que o grupo não degradado, sendo esta redução de 85% para PS 168 UV, 55% para PS 336 UV e 25% para PS 575 UV, indicando uma fragilização do material irradiado.



**Figura 2:** Número de ciclos até a fratura dos grupos de avaliação, ensaiados em fadiga.

Além disso, o tempo de vida útil dos grupos expostos a UV-B demonstraram uma tendência de aumento progressivo, mas ainda assim menor do que o material não irradiado. Eventualmente, essa ocorrência está relacionada as condições da superfície dos corpos de prova, fator que influencia fortemente nos resultados, além da profundidade da camada degradada, o que não foi aferido neste estudo.

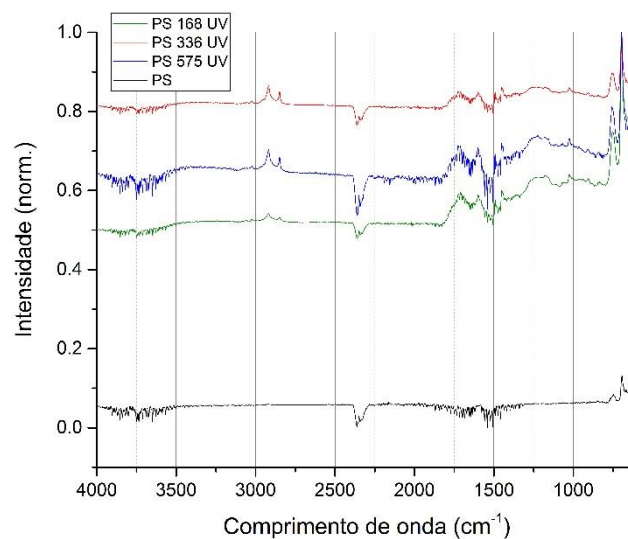
A massa molecular ponderal média ( $M_w$ ) e a polidispersão ( $M_w / M_n$ ), obtidos através das curvas de GPC da região superficial, antes e após irradiação ultravioleta, estão apresentados na figura 3. Observou-se tanto uma tendência de redução da massa molecular, quanto uma variação da polidispersão nos tempos estudados, comportamento este também verificado por outros pesquisadores<sup>6</sup>.



**Figura 3:** Peso molecular ponderal e polidispersão dos grupos de avaliação.

O perfil das curvas obtidas pode ser uma resposta a difusão do oxigênio e a atenuação da radiação ultravioleta sobre a região superficial do material estudado, como consequência de uma degradação heterogênea e ausência de uniformidade da massa [7-8].

Os espectros obtidos por FTIR da região superficial dos grupos de avaliação estão apresentados na figura 4. As bandas de absorção identificadas são: 3100-2800  $\text{cm}^{-1}$  característica da deformação axial do grupo C-H; deformação axial do grupo C=C em 1507 e 1496  $\text{cm}^{-1}$ ; deformação angular do grupo  $\text{CH}_2$  em 1452 e 1375  $\text{cm}^{-1}$ ; deformação angular do grupo CH no anel aromático em 760 e 698  $\text{cm}^{-1}$ ; deformação axial do grupo CH no anel aromático em 539  $\text{cm}^{-1}$ [9].



**Figura 4:** Espectros de FTIR da região superficial dos grupos de avaliação.

Nota-se uma similaridade entre os espectros e o aparecimento de uma banda característica da carbonila (1700  $\text{cm}^{-1}$ ) nos espectros do material degradado. Isto sugere a ocorrência de uma modificação estrutural do polímero por meio da cisão de cadeias e o surgimento de compostos carbonilados, como aldeídos e cetonas, característicos da degradação oxidativa [6,10,11].

Sendo assim, fica evidente que a degradação ultravioleta nos tempos estudados ocorre preferencialmente pelo mecanismo de cisão das cadeias, seguido da redução da massa molecular que resulta em uma tenacidade reduzida dos grupos degradados, como já observado pelo comportamento frágil do material no ensaio de fadiga.

As micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados sob fadiga estão apresentadas na figura 5. De acordo com os níveis de amplitude de tensão equivalentes, em que todos os grupos de avaliação foram submetidos, o material na condição de não irradiado suporta um número de ciclos muito superior ao do material degradado.

Todas as amostras dos grupos de avaliação irradiados apresentaram fratura predominantemente frágil, indicando uma preferência de falha pelo mecanismo de fadiga mecânica. No entanto, quando se observa a superfície de fratura do material não irradiado, verifica-se uma região de comportamento frágil e outra com uma aparente ductilidade, típico de fratura mista [12].

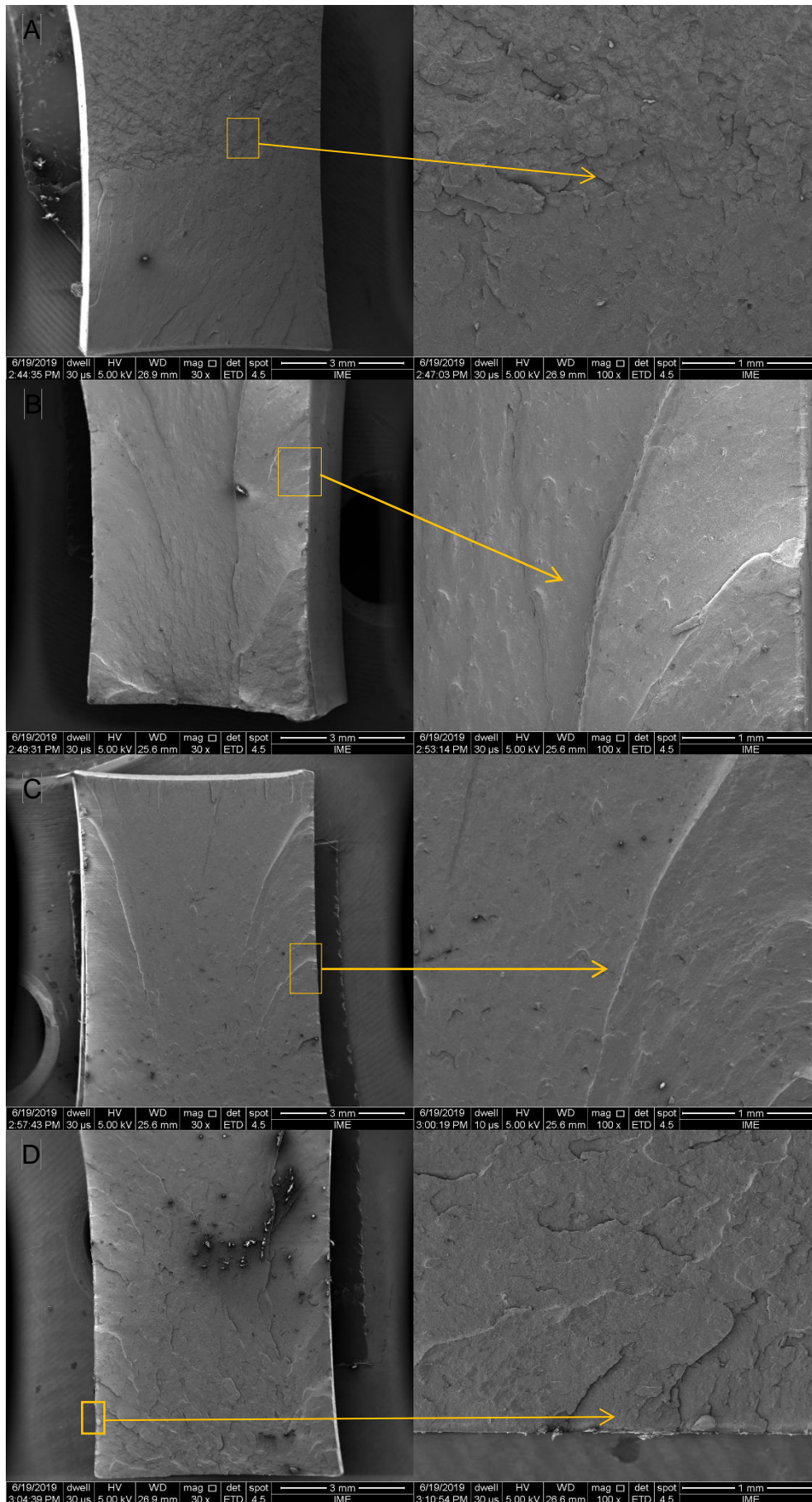


Figura 5: Fotomicrografia por MEV da superfície de fratura dos grupos de avaliação, respectivamente.

A fragilização da superfície degradada, confirmada pela redução da massa molecular, é evidenciada nas micrografias dos grupos degradados. Adicionalmente, é notável a recuperação progressiva da resistência observada no ensaio de fadiga, visto que a superfície de fratura do grupo PS 575 UV apresenta regiões dúcteis.

### 3 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste estudo juntamente com as informações encontradas na literatura, pode-se concluir que:

- A exposição à radiação ultravioleta produziu redução da massa molecular do poliestireno, nos tempos de exposição estudados, devido cisão das cadeias. Além disso, não apresentaram homogeneidade na massa molecular para os grupos irradiados.
- A degradação oxidativa foi confirmada por meio da análise de espectroscopia no infravermelho devido ao surgimento de grupos carbonilados na estrutura molecular.
- O comportamento mecânico sob fadiga foi influenciado pela radiação nos tempos de exposição. Observou-se que todos os grupos irradiados apresentaram tempo de vida útil menor do que o material como recebido, mesmo quando uma tendência de recuperação da resistência foi evidenciada. Este comportamento possivelmente está relacionado ao acabamento superficial do corpo de prova e a espessura de degradação no mesmo, variável esta não estudada neste trabalho.
- A análise fractográfica caracterizou, com sucesso, os modos de fratura atuantes no poliestireno, confirmando os resultados numéricos obtidos nos ensaios de fadiga, cromatografia e espectroscopia.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Exército brasileiro e a CAPES, por patrocinar esta pesquisa, bem como, o laboratório de Ensaio Mecânicos e de Microscopia eletrônica do IME, o laboratório de Materiais do CTEEx e ao IMA.

### REFERÊNCIAS

- 1 WARD, I. M.; SWEENEY, J. A introduction to the mechanical properties of solid polymers, 2ed. London. John Wiley & Sons LTDA, 2004.
- 2 RIDDELL, M. N. A guide to better testing of plastics. Plast. Eng. V.30, n.4, p. 71-78, 1974.
- 3 NIELSEN, L. Mechanical properties of polymers and composites. New York: 2ed. M. Dekker, 1994.
- 4 DE PAOLI, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros. 2ªed. 2008.
- 5 BALTA-CALLEJA F.J. et al. Relating microhardness to morphology in styrene/butadiene block copolymer/polystyrene blends. Polymer, nº45, p.247– 254, 2004.
- 6 REMILI, C. M. K., et al Photo-oxidation of Polystyrene/Clay Nanocomposites Under Accelerated UV Exposure: Effect on the Structure and Molecular Weight. Journal of Applied Polymer Science, v. 112, 2868–2875, 2009.
- 7 GIROIS, S. L. A. et al. Molecular weight changes during the photooxidation of isotactic polypropylene. Polymer Degradation and Stability, N. 51, P. 125-132, 1996.

- 8 BABAGHAYOU, M. I. et al. Photodegradation characterization and heterogeneity evaluation of the exposed and unexposed faces of stabilized and unstabilized LDPE films. *Materials and Design*, n. 111, p.279–290, 2016.
- 9 BOTAN, R. et al. Síntese e caracterização de nanocompósitos esfoliados de poliestireno: Hidróxido duplo lamelar via polimerização in situ. *Polímeros*, São Carlos, v. 21, n. 1, p. 34-38, 2011.
- 10 MYLLÄRI, V. et al. The effects of UV irradiation to polyetheretherketone fibres – Characterization by different techniques, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 109, 2014, Pages 278-284.
- 11 CELINA, M. D. K. O. et al. FTIR emission spectroscopy applied to polymer degradation. *Polymer Degradation and Stability*, n. 58, p.15-31, 1997.
- 12 Engel, L. et al. *An Atlas Of Polymer Damage*. Wolfe/hanser, 1981.